

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное учреждение
Национальный медицинский исследовательский центр имени В.А. Алмазова»
Министерства здравоохранения Российской Федерации
(ФГБУ «НМИЦ им. В.А. Алмазова» Минздрава России)

ОДОБРЕНО
Учебно-методическим советом
ФГБУ «НМИЦ им. В.А. Алмазова»
Минздрава России

Протокол № 1/2022
«25» января 2022 г.

УТВЕРЖДАЮ
Директор Института медицинского
образования
ФГБУ «НМИЦ им. В.А. Алмазова»
Минздрава России
Е.В. Пармон
«25» января 2022 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

по дисциплине «Экологическая химия»

**магистратура по направлению подготовки 04.04.01 Химия
профиль «Радиохимия»**

Очная форма обучения

СОДЕРЖАНИЕ

№п/п	Наименование методических материалов	стр
1	МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ПРЕПОДАВАТЕЛЯ ПО ОРГАНИЗАЦИИ И ПРОВЕДЕНИЮ ЗАНЯТИЙ ЛЕКЦИОННОГО ТИПА	4
2	УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ для обучающихся по дисциплине «Экологическая химия»	12

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ПРЕПОДАВАТЕЛЯ ПО ОРГАНИЗАЦИИ И ПРОВЕДЕНИЮ ЗАНЯТИЙ ЛЕКЦИОННОГО ТИПА

Введение

Занятие лекционного типа является одной из основных системообразующих форм организации учебного процесса. Лекция представляет собой систематическое, последовательное, монологическое изложение преподавателем - лектором учебного материала, как правило, теоретического характера. Такое занятие представляет собой элемент технологии представления учебного материала путем логически стройного, систематически последовательного и ясного изложения.

Лекция требует порой от лектора особого физического, умственного и душевного напряжения, энтузиазма. Заурядно прочитанная лекция никогда не вызовет оживления аудитории и, как правило, никогда не достигнет своей цели и будет забыта сразу же после своего прочтения. Аналогичными могут быть последствия и для лекции, автор которой не покажет высокого уровня знаний и профессионализм, не сумеет обосновать актуальности и необходимости учебного материала для практики.

Лекция - в переводе с латинского означает чтение, систематическое, последовательное изложение учебного материала, какого-либо вопроса, темы, раздела, предмета, методов науки. В общих чертах лекцию иногда определяют, как полутора-двухчасовое систематизированное изложение важных проблем науки посредством живой и хорошо организованной речи.

Лекция составляет основу теоретического обучения и должна давать систематизированные основы научных знаний по дисциплине, раскрывать состояние и перспективы развития соответствующей области науки и техники, концентрировать внимание обучающихся на наиболее сложных и узловых вопросах, стимулировать их активную познавательную деятельность и способствовать формированию творческого мышления.

Цель лекции – организация целенаправленной познавательной деятельности обучающихся по овладению программным материалом учебной дисциплины. Чтение курса лекций позволяет дать связанное, последовательное изложение материала в соответствии с новейшими данными науки, сообщить слушателям основное содержание предмета в целостном, систематизированном виде.

Преподавание учебных дисциплин и междисциплинарных курсов осуществляется в соответствии с ФГОС ВО и учебным планом.

Ведущим методом в лекции выступает устное изложение учебного материала, с использованием мультимедийной и электронно-вычислительной техники, схем, плакатов и др.

Лекции читаются заведующим кафедрой, профессорами и доцентами.

Квалификация преподавателя высшей школы в значительной мере определяется тем, насколько содержательно и мастерски читает он лекции. Обычно выделяют следующие основные элементы лекторского мастерства, которые делают его эффективным средством обучения и воспитания в вузе:

- научность, содержательность;
- связь теории с практикой;
- систематичность, последовательность и доступность обучения;
- умение достигать наибольшей взаимной связи с аудиторией, создание атмосферы сопереживания;

- воздействие личности лектора на аудиторию;
- умение организовывать самостоятельную работу обучающихся, возбудить интерес к работе с книгой, использованию электронной библиотеки и Интернет-ресурсов.

Лекция должна иметь четкую структуру и логику раскрытия последовательно излагаемых вопросов, необходимую идейно-теоретическую направленность, твердый теоретический и методический «стержень», законченный характер освещения определенной темы (или проблемы), тесную увязку с предыдущим материалом.

Лекция может быть:

- доказательной и аргументированной, содержать достаточное количество ярких и убедительных примеров, фактов, обоснований;
- проблемной, раскрывать противоречия и указывать пути их решения, ставить перед обучающимися вопросы для размышления.
- наглядной, сочетаться по возможности с демонстрацией аудиовизуальных материалов, макетов, моделей, образцов и т.д.

Не стоит забывать, что использование мультимедийной техники, компьютера с выходом в Интернет не способны заменить живой речи преподавателя.

В какой бы форме лекция не преподносилась, все же педагог с его методическими приемами доведения учебного материала будет по-прежнему оставаться центральной фигурой занятия, а умелое и рациональное использование им средств наглядности будет одним из ярких признаков мастерства наглядным и доступным для данной аудитории. Кроме этого, лекция должна:

- обладать внутренней убежденностью, силой логической аргументации и вызывать у обучающихся необходимый интерес познания, давать направления для самостоятельной работы обучающихся;
- отражать методическую обработку материала (выделение главных мыслей и положений, подчеркивание выводов, повторение их в различных формулировках);
- должна излагаться четким и ясным языком, содержать разъяснение всех вновь вводимых терминов и понятий.

Структура лекции

Лекция состоит из трех основных частей: вступительной, основной и заключительной.

Вступительная часть определяет название темы, план и цель лекции. Она призвана заинтересовать и настроить аудиторию. В этой части лекции преподавателем излагается актуальность, основная идея, связь данной лекции с предыдущими занятиями, ее основные вопросы. Введение должно быть кратким и целенаправленным.

В **основной** части лекции реализуется научное содержание темы, все главные узловые вопросы, проводится вся система доказательств с использованием наиболее целесообразных методических приемов. Каждый учебный вопрос заканчивается краткими выводами, логически подводными обучающимися к следующему вопросу лекции.

Заключительная часть имеет целью обобщать в кратких формулировках основные идеи лекции, логически завершая ее как целостное творение.

Каждая из структурных частей лекции чрезвычайно важна в доведении материала обучаемым, и сравнивать их по приоритетности просто некорректно. У каждой из них своя цель, специфика, временные рамки, особенности и сложности.

Лекция по своему структурному построению должна придерживаться данных общих правил. Однако отдельные виды лекций все же могут иметь свои особенности как по содержанию, так и по структуре, которые необходимо учитывать в последующем при составлении их планов.

Основные функции и виды лекции

Лекции присущи три основные педагогические функции, которые определяют ее возможности в учебном процессе: познавательная, развивающая и организующая.

Познавательная функция выражается в возможности средствами лекции обеспечить слушателей основной научной информацией, необходимой для их профессиональной и исследовательской деятельности.

Развивающая функция лекции реализуется в непосредственном контакте обучающегося с преподавателем, становлении у обучающихся творческой мыслительной деятельности, обеспечивающей их профессионально-личностное развитие.

Организирующая функция предусматривает управление самостоятельной работой обучающихся, как в процессе занятия, так и во внеаудиторное время.

Выделяют четыре основных вида лекций применяемые для передачи теоретического материала: вводная, информационная, заключительная и обзорная.

Вводная лекция – один из наиболее важных и трудных видов лекции при чтении систематических курсов. От успеха этой лекции во многом зависит успех усвоения всего курса. Она может содержать:

- определение учебной дисциплины;
- краткую историческую справку о дисциплине;
- цели и задачи дисциплины, её роль в общей системе обучения и связь смежными дисциплинами;
- основные проблемы (понятия и определения) данной науки;
- основную и дополнительную учебную литературу;
- особенности самостоятельной работы обучающихся над учебной дисциплиной и формы участия в научно-исследовательской работе;
- отчетность по курсу.

Информационная лекция ориентирована на изложение и объяснение обучающимся научной информации, подлежащей осмыслению и запоминанию. Это самый традиционный тип лекций в практике высшей школы.

Заключительная лекция предназначена для обобщения полученных знаний и раскрытия перспектив дальнейшего развития данной науки.

Обзорная лекция — это систематизация научных знаний на высоком уровне, допускающая большое число ассоциативных связей в процессе осмысления информации, излагаемой при раскрытии внутри предметной и меж предметной связей, исключая детализацию и конкретизацию. Как правило, стержень излагаемых теоретических положений составляет научно-понятийная и концептуальная основа всего курса или крупных его разделов.

В зависимости от предмета изучаемой дисциплины и дидактических целей могут быть использованы в учебном процессе проблемная лекция, лекция-визуализация, лекция-пресс-конференция, лекция с заранее запланированными ошибками, лекция вдвоем и др.

На **проблемной лекции** новое знание вводится через проблемность вопроса, задачи или ситуации. При этом процесс познания обучающихся в сотрудничестве и диалоге с преподавателем приближается к исследовательской деятельности. Содержание проблемы раскрывается путем организации поиска ее решения или суммирования и анализа традиционных и современных точек зрения.

Лекция-визуализация представляет собой визуальную форму подачи лекционного материала с использованием технических средств обучения или аудиовидеотехники (видео-лекция). Чтение такой лекции сводится к развернутому или краткому комментированию просматриваемых визуальных материалов.

Лекция-пресс-конференция проводится как научно-практическое занятие, с заранее поставленной проблемой и системой докладов, длительностью 5-10 минут. Каждое выступление представляет собой логически законченный текст, заранее подготовленный в рамках предложенной преподавателем программы. Совокупность представленных текстов позволит всесторонне осветить проблему. В конце лекции преподаватель подводит итоги самостоятельной работы и выступлений обучающихся, дополняя или уточняя предложенную информацию, формулирует основные выводы.

Лекция вдвоем (или бинарная лекция) - это разновидность чтения лекции в форме диалога двух преподавателей (либо как представителей двух научных школ, либо как теоретика и практика). Необходимы: демонстрация культуры дискуссии, вовлечение в обсуждение проблемы обучающихся.

Лекция с заранее запланированными ошибками - рассчитана на стимулирование обучающихся к постоянному контролю предлагаемой информации (поиск ошибки: содержательной, методологической, орфографической). В конце лекции проводится диагностика слушателей и разбор сделанных ошибок.

Лекция-консультация может проходить по разным сценариям. Первый вариант осуществляется по типу «вопросы—ответы». Лектор отвечает в течение лекционного времени на вопросы обучающихся по всем разделу или всему курсу. Второй вариант такой лекции, представляемой по типу «вопросы—ответы—дискуссия», является тройным сочетанием: изложение новой учебной информации лектором, постановка вопросов и организация дискуссии в поиске ответов на поставленные вопросы».

Кроме рассмотренных видов лекций различают еще и такие лекции, как лекция – беседа, лекция – воспоминание, лекция-концерт, лекция-показ, лекция-экскурсия и др.

Порядок подготовки и проведения лекции

Подготовка лекции начинается с разработки преподавателем структуры рабочего лекционного курса по конкретной дисциплине. Руководством здесь должна служить рабочая программа дисциплины (далее - РП, разработанная с учетом требований ФГОС ВО, учебного плана).

Структура лекционного курса обычно включает в себя вступительную, основную и заключительную части. Количество лекций в той или иной части определяется с учетом общего количества часов, отведенных для лекционной работы согласно учебному плану.

После определения структуры лекционного курса можно приступить к подготовке той или иной конкретной лекции. Методика работы над лекцией предполагает примерно следующие этапы:

- 1) отбор материала для лекции, составление списков основной и дополнительной литературы;
- 2) определение объема и содержания лекции;
- 3) выбор последовательности и логики изложения, написание конспекта;
- 4) подбор иллюстративного материала;
- 5) выработка манеры чтения лекции.

Отбор материала для лекции определяется ее темой. Лектору следует тщательно ознакомиться с содержанием темы в базовой учебной литературе, которой пользуются обучающийся, чтобы выяснить, какие аспекты изучаемой проблемы хорошо изложены, какие данные устарели и требуют корректировки. Следует обдумать обобщения, которые необходимо сделать, выделить спорные взгляды и четко сформировать свою точку зрения на них.

Определение объема и содержания лекции - второй важный этап подготовки лекции, определяющий темп изложения материала. Это обусловлено ограниченностью временных рамок, определяющих учебные часы на каждую дисциплину. Не рекомендуется идти по пути планирования чтения на лекциях всего предусмотренного программой материала в ущерб полноте изложения основных вопросов. Лекция должна содержать столько информации, сколько может быть усвоено аудиторией в отведенное время. Лекцию нужно разгружать от части материала, перенося его на самостоятельное изучение. Этот материал наряду с лекционным должен выноситься на экзамен. Если лекция будет прекрасно подготовлена, но перегружена фактическим (статистическим, и т.п.) материалом, то она будет малоэффективной и не достигнет поставленной цели. Кроме того, при выборе объема лекции необходимо учитывать возможность «среднего» обучающегося записать ту информацию, которую, по мнению преподавателя, он должен обязательно усвоить.

Приступая к решению вопроса об объеме и содержании лекции, следует учитывать ряд особенных, специфических черт этого вида занятий, в том числе и дидактическую характеристику лекции. Объем и содержание лекции зависят и от ряда классификационных характеристик лекционного занятия. Существуют классификации лекций по различным основаниям:

- месту в лекционном или учебном курсе (вводная, установочная, обзорная, итоговая и др.);

- преимущественной форме обучения (лекции при очном, заочном и очно-заочном (вечернем) обучении);
- частоте общения лектора с аудиторией (разовая, систематическая, цикловая ит.п.);
- степени проблемности изложения материала (информационная, проблемная, дискуссия и т.п.).

Так, например, вводная лекция читается, как правило, в начале курса с целью дать обучающимся общее представление о его содержании, месте в учебном процессе и роли в их будущей практической деятельности. Вводная лекция в значительной степени может носить популярный характер и читаться монологически. На вводной лекции может быть дан список необходимой для работы литературы, разъяснено, какие вопросы будут изучены на семинарских занятиях, выделены проблемы, решение которых потребует особых усилий.

Очень полезен для установления интереса со стороны слушателей краткий рассказ об истории кафедры и ее научном потенциале, существующей научной школе по данному направлению, перспективах сотрудничества с кафедрой.

Содержание лекции должно отвечать ряду дидактических принципов. Основными из них являются: целостность, научность, доступность, систематичность и наглядность.

Целостность лекции обеспечивается созданием единой ее структуры, основанной на взаимосвязи задач занятия и содержания материала, предназначенного для усвоения обучающимися. В тех случаях, когда на одном занятии достигнуть такой целостности не представляется возможным, это должно быть специально обосновано лектором ссылками на предыдущее или последующее изложение, на литературные и другие источники.

Научность лекции предполагает соответствие материала основным положениям современной науки, абсолютное преобладание объективного фактора и доказательность выдвигаемых положений. Каждый тезис должен быть четко сформулированным и непротиворечивым. Прежде чем приступить к доказательству, необходимо выяснить, насколько тезис усвоен обучающимися. В ходе всего доказательства тезис должен оставаться неизменным.

Лектор должен стремиться к чистоте речи, избегать слов-паразитов («значит», «так сказать», «понимаете»). Принцип доступности лекции предполагает, что содержание учебного материала должно быть понятным, а объем этого материала посильным для «среднего» обучающегося.

Следование принципу систематичности требует соблюдения ряда педагогических правил. К ним, первую очередь, относят:

- взаимосвязь изучаемого материала с ранее изученным, постепенное повышение сложности рассматриваемых вопросов;
- взаимосвязь частей изучаемого материала;
- обобщение изученного материала;
- стройность изложения материала по содержанию и внешней форме его подачи, рубрикация курса, темы, вопроса;
- единообразие структуры построения материала.

Дидактический принцип наглядности в обучении основан на том, что ознакомление обучающихся с каким-либо новым явлением или предметом начинается с конкретного ощущения и восприятия, однако, массированное применение их на лекции ведет к повышенному утомлению

обучающихся. Преподаватель должен очень четко представлять, на каком именно этапе лекции он будет использовать ту или иную наглядность, а также случаи отсутствия возможности ее использования по независящим от него причинам.

Выбор последовательности и логики изложения материала - следующий этап работы над лекцией. При составлении плана лекции лучше выделить самостоятельные разделы, после каждого из которых желательно сделать обобщения. Выделить информацию, на которой необходимо сконцентрировать внимание слушателей. Определяя логику построения лекции, следует четко определить, каким методом изложения вы будете пользоваться - методом индукции, дедукции или аналогии.

Индуктивный метод состоит в движении от частного к общему. Индукция может быть полной, когда обобщение делается из анализа всех без исключения характеристик, параметров или других данных об изучаемом явлении или предмете. Недостатком ее является громоздкость, так как приходится иногда оперировать с большим числом данных. Поэтому более распространена индукция неполная, когда обобщения делают на основании некоторых (не исчерпывающих, но достаточных) данных.

Дедуктивный метод изложения состоит в движении от общего к частному. Дедукцией пользуются в том случае, если известна какая-либо общая закономерность и на ее основе подлежит анализу отдельные проявления этой закономерности.

Метод аналогии основан на вынесении заключения об изучаемом явлении по сходству с другими известными явлениями. Это сходство может быть установлено по нескольким признакам, которые должны быть существенными и характеризовать явление с различных сторон. Проводя аналогию, нужно устанавливать и развитие рассматриваемых явлений, что способствует объективности анализа. Следует избегать использования поверхностных признаков аналогии, так как это может привести к типичной ошибке, называемой «ложной аналогией».

Особое внимание следует уделить требованиям к конспектированию лекций. В методической литературе не существует единого правила к тому, как нужно записывать лекцию. Это зависит от индивидуальных особенностей требований преподавателей и индивидуальных качеств личности обучающихся. Формирование культуры ведения лекционных записей - важная педагогическая задача. Конспект полезен тогда, когда изначально ориентирован на одновременную со слушанием лекции мыслительную переработку материала, на выделение и фиксацию в тезисно-аргументированной форме главного содержания лекции.

Подбор иллюстрированного материала может быть немаловажным этапом подготовки лекции. Несмотря на разнообразие наглядных пособий, при их использовании следует соблюдать некоторые общие правила. Демонстрационный материал во всех случаях должен играть подчиненную роль, быть одним из аппаратов лектора, а не подменять содержания лекции. В каждый момент лекции необходимо демонстрировать только тот наглядный материал, который иллюстрирует излагаемые положения. Подбор иллюстративного материала может быть немаловажным этапом подготовки лекции. Таблицы, диапозитивы, рисунки, схемы необходимо не только тщательно отобрать, но определить и зафиксировать их последовательность при чтении лекции.

Выработка индивидуальной манеры чтения лекции — исключительно важный и длительный период в подготовке к лекционному занятию. Прежде всего, не следует никогда читать текст лекции. Надо стремиться к ведению активного диалога с аудиторией, держать себя непринужденно, свободно, уверенно, передвигаться по аудитории, следя за тем, успевают ли обучающийся записывать за вами. Целесообразно повторять наиболее важные положения,

периодически менять тембр голоса, логические ударения, показывая этим важность раздела, мысли, вывода или обобщения. Это нужно заранее продумать при подготовке лекции, отметить в лекционной модели, например, подчеркивая те или иные блоки лекции цветными фломастерами.

Заключительный этап работы над текстом лекции - ее оформление. Абсолютное большинство начинающих лекторов подобранные материалы оформляет в виде конспектов. Более опытные преподаватели обходятся разного рода тезисными записями и планами. В педагогической литературе рекомендуется использовать лекционную модель (расширенный план лекции), которая используется при чтении лекции. Требования к организации и проведению лекционных занятий:

- Организационно-методической базой проведения занятий является учебный план специальности. На основе него объем часов аудиторных занятий, отведенный для каждой учебной дисциплины, делится на часы лекционных, практических, лабораторных и других занятий соответствующими кафедрами, с указанием форм контроля текущей и промежуточной аттестации обучающихся.

- Преподаватель, назначенный для чтения лекций, обязан до начала учебного процесса подготовить учебно-методические материалы, необходимые для проведения лекционно-семинарских занятий. К ним относятся:

- рабочая программа учебной дисциплины с Приложением «Оценочные средства»;
- методические материалы по дисциплине для преподавателя и обучающихся

Разработанный комплект учебно-методических материалов предоставляется в бумажном и электронном виде, обсуждается на заседании кафедры перед началом учебного года и утверждается заместителем директора по УМР.

- Преподаватель обязан проводить лекционные занятия в строгом соответствии с годовым учебным графиком и утвержденным на его основе расписанием лекций.

Категорически запрещается:

- заканчивать лекционные занятия ранее или позже установленного в расписании времени;
- досрочно (до окончания семестра) завершать чтение курса;
- самовольно изменять время или место проведения лекционных занятий.

В случае возникновения объективной необходимости переноса занятий на другое время или в другую аудиторию, преподаватель обязан заблаговременно согласовать это изменение с отделом организации учебного процесса.

Не допускается отмена лекции. При возникновении форс- мажорных обстоятельств преподаватель, назначенный для чтения лекций, обязан заблаговременно информировать о невозможности проведения занятий с объяснением причины.

Преподаватель, проводящий лекционные занятия, обязан вести учет посещаемости обучающихся по журналам групп. В случае неявки обучающихся на лекцию преподаватель обязан незамедлительно информировать деканат.

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ для обучающихся по дисциплине «Экологическая химия»

Целью настоящего учебного пособия является ознакомление обучающихся с теоретическими и практическими аспектами потенциометрических и фотометрических методов анализа природных вод.

Введение

Природные воды разнообразны по своему качественному и количественному составу. Ионы Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} относят к макроэлементам, поскольку в природных водах они содержатся в достаточно больших концентрациях. Кроме макрокомпонентов в водах присутствуют микроэлементы: катионы тяжелых и легких металлов; анионы Br^- , I^- , HS^- , HSiO_3^- и др., а также различные органические вещества и растворенные газы – O_2 , CO_2 , H_2S , CH_4 и др.

Для определения возможности использования природных вод в питьевом и хозяйственном водоснабжении необходимо знание их физико-химических свойств. Так, превышение предельно допустимых концентраций (ПДК) многих веществ в питьевой воде приводит не только к ухудшению ее вкусовых качеств, но и к заболеваниям людей.

С другой стороны, состав промышленных и технических вод сильно влияет на многие производственные и другие хозяйственно-бытовые процессы. В первую очередь это относится к таким явлениям, как коррозия металлов и бетонов, образование накипи в паросиловых установках, а так же к возможности использования вод в сельском хозяйстве. В процессе хозяйственной деятельности человечество оказывает негативное воздействие на все сферы окружающей среды и, в первую очередь, на гидрохимический состав и свойства поверхностных, грунтовых и пластовых природных вод.

Целью учебного пособия является ознакомление обучающихся с теоретическими и практическими аспектами потенциометрических и фотометрических методов анализа природных вод, не рассматриваемых в основном курсе дисциплины «Экологическая химия».

Издание содержит теоретический и практический разделы, в которых подробно и доступно изложены теория и практика применения потенциометрических и фотометрических методов анализа вод.

Учебное пособие подготовили: Кочерегин Сергей Борисович, Михайлова Нинель Вадимовна.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ИХ ОТБОРА И ПОДГОТОВКИ К АНАЛИЗУ

В настоящее время по величине минерализации природные воды принято делить на 8 видов:

Минерализация, г/л	Наименование вод:
менее 0,2	Ультрапресные
0,2 – 0,5	Пресные
0,5 – 1,0	С относительно повышенной минерализацией
1 – 3	Солоноватые
3 – 10	Соленые
10 – 35	С повышенной соленостью
35 – 50	Переходные к рассолам
50 – 400	Рассолы

В соответствии с классификацией О.А. Алекина, основанной на наличии в водах преобладающих анионов и катионов, все воды делятся по преобладающему аниону на три класса:

Класс гидрокарбонатных вод (индекс «С») объединяет пресные и ультрапресные воды рек, озер и включает значительное количество подземных вод.

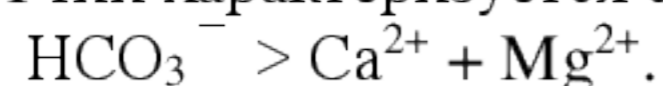
Класс хлоридных вод (индекс «Сl») объединяет воды морей, лиманов и подземные воды солончаковых районов.

Класс сульфатных вод (индекс «S») занимает промежуточное положение между первыми двумя по распространению и минерализации.

Классы подразделяются на три группы по преобладанию катионов – на кальциевую, магниевую и натриевую.

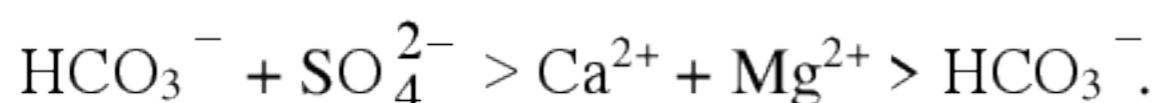
Кроме того, каждую группу подразделяют на три по соотношениям между ионами в моль экв/л:

I тип характеризуется соотношением



Воды этого типа слабоминерализованы, для них характерен избыток гидрокарбонат – ионов.

II тип характеризуется соотношением



К этому типу вод относятся подземные воды, а также воды рек и озер малой и средней минерализации.

III тип характеризуется соотношением $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$ или



Воды этого типа обычно сильно минерализованы.

Характер природной воды формулируется специальной формой записи. Например, вода гидрокарбонатного класса кальциевой группы второго типа будет обозначаться $\text{C}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$; вода хлорид – сульфат – карбонатного класса кальциевой группы третьего типа – $\text{ClSC}_{\text{III}}^{\text{Ca}}$.

Природная вода представляет собой сложную многокомпонентную систему, содержащую минеральные и органические вещества, газы, коллоидные и крупнодисперсные частицы, а также микроорганизмы.

В зависимости от минерализации и типа природные воды могут содержать различные количества неорганических макро- и микроэлементов. Автор проанализировал более 200 образцов природных вод от пресных до рассолов со значениями pH 4–8, используя общедоступные инструментальные и классические методы. Таблица 1 дает представление о том, в каких пределах может изменяться содержание некоторых компонентов в природных водах.

Таблица 1. Содержание некоторых компонентов в природных водах (данные автора)

Ион	Содержание в г/л	
	Минимальное	Максимальное
Cl ⁻	≈0,010	300*
SO ₄ ²⁻	0,011	11
CO ₃ ²⁻	0,010	0,2
HCO ₃ ⁻	0,020	2,0
Br ⁻	0,002	5,0*
Na ⁺	0,001	100*
K ⁺	0,004	30
Ca ²⁺	0,01	140*
Mg ²⁺	0,01	40
F ⁻	0,0002	0,010

*Содержание ионов в пластовых рассолах.

Природные воды могут содержать большое количество разнообразных органических веществ, влияющих на органолептические свойства и анализ вод. При определении в воде малых количеств органических веществ рекомендуют метод, в котором указанные вещества сорбируют на поверхности очищенного активного угля, а затем в течение нескольких часов десорбируют тем или иным растворителем в аппарате Сокслета.

Основными газами поверхностных и глубинных вод являются CO₂, O₂, N₂. В подземных водах присутствуют главным образом CH₄, CO и H₂. Для дегазации вод при их подготовке к анализу на содержание неорганических ионов используют различные химические методы, а также нагревание вод до кипения при атмосферном давлении или в вакууме.

При использовании оптических методов анализа достаточно часто приходится проводить осветление и обесцвечивание анализируемой воды. Для осветления вод используют коагулянты, флокулянты и сетчатые фильтры.

Окраска природных вод обычно обусловлена присутствием в них окрашенных органических веществ и комплексных соединений железа. В наиболее простых случаях окраску пробы устраняют прибавлением активированного угля, который после интенсивного перемешивания отфильтровывают, а полученный раствор анализируют. Кроме того, для

обесцвечивания анализируемых вод их подвергают перегонке или экстракции органическими растворителями.

При больших концентрациях органических веществ и солей железа их мешающее влияние на ход анализа некоторых неорганических веществ устраняют минерализацией пробы. С этой целью пробу воды выпаривают в присутствии концентрированной азотной и серной кислот и прокалывают сухой остаток при 600–700 °С. После растворения сухого остатка в дистиллированной воде операцию повторяют два-три раза.

Отбор пробы природной воды является важным этапом всего химического анализа.

Отбор проб поверхностных или подземных (пластовых) вод производят в местах, исключаящих их техногенные загрязнения. Поскольку качество природной воды изменяется в зависимости от места и периода времени, обычно применяют метод серийного отбора проб. При этом используют два варианта отбора проб. Один из них – зональный – осуществляют с различных глубин исследуемого природного объекта; другой – через определенные промежутки времени. Последний способ отбора пробы природной воды позволяет проводить мониторинг ее качества.

Количество пробы, необходимое для анализа зависит от числа определяемых веществ и обычно составляет 1–2 литра. Для полного анализа, включающего определение микроэлементов, объем пробы должен быть увеличен в два раза.

Для отбора глубинных вод используют пробоотборники вертикального типа (батометры). Поверхностные воды отбирают с помощью горизонтальных пробоотборников или просто в стеклянные (пластиковые) бутылки, предварительно промытые исследуемой водой. Вид, происхождение воды, место и время ее отбора фиксируют в рабочем журнале.

В зависимости от степени изменчивости состава вод во времени ее химический анализ следует проводить как можно раньше, не позднее 12 часов после отбора пробы. Это связано, в первую очередь, с возможными изменениями температуры и величин рН растворов. Изменение физико-химических параметров приводит к потере растворимых в воде газов или, наоборот, к их растворению в образце пробы из окружающей среды.

Изменения рН анализируемых растворов, связанные с изменением содержания в них таких газов, как CO_2 и H_2S может привести к изменению свойств других компонентов, содержащихся в пробе воды. В первую очередь это относится к солям железа и кальция. Кроме того, многие микроэлементы могут адсорбироваться на стенках сосудов при хранении или, наоборот, выщелачиваться из них. Для устранения указанных процессов анализ природных вод проводят на месте отбора проб. Общие представления и частные рекомендации по отбору и хранению проб природных вод можно найти в научной справочной литературе.

В тех случаях, когда анализу мешает повышенное содержание железа, его осаждают при кипячении раствором аммиака; образующийся гидрат оксида железа (III) отфильтровывают и отбрасывают. Фильтрат и промывные воды объединяют и подвергают анализу.

Исходя из вышесказанного ясно, что анализ вод, содержащих большие количества органических веществ, осадки или имеющих значение рН менее рН4, требует очень больших затрат времени. То же относится к ультрапресным водам, которые перед анализом необходимо концентрировать. Поэтому изучение указанных вод не включено в план теоретических и лабораторных занятий студентов. По той же причине все основные стандартные, буферные растворы, растворы – кондиционеры (регуляторы ионной силы), а так же растворы для заполнения электродов сравнения и электролитических ключей готовит персонал кафедры. Указанные растворы, подготовленные к работе электроды, кварцевые кюветы для фотометров, кабели для подключения измерительных приборов и методики по определению компонентов вод студенты получают в лаборантской кафедры химии (практикум по аналитической химии). Все рабочие растворы студенты готовят

самостоятельно методом последовательных разбавлений или методом стандартной добавки (см. раздел 1, 3).

1.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД

ПЛОТНОСТЬ РАСТВОРОВ ПРИРОДНЫХ ВОД

В аналитической химии при приготовлении растворов очень часто приходится определять плотность растворов.

Плотность раствора – это величина, численно равная массе m раствора, заключенной в единице его объема V

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (1)$$

выраженная в г/см³, или г/мл.

Плотность природных вод чаще всего определяют тремя способами.

I. Пикнометрическое определение основано на использовании пикнометров. **Пикнометр** – это небольшого размера плоскодонная колбочка с притертой пробкой с точно откалиброванным объемом при определенной температуре. Пикнометр без раствора взвешивают на аналитических весах при указанной на нем температуре. Затем заполняют до метки испытуемым раствором с той же температурой и снова взвешивают. Плотность раствора рассчитывают как отношение массы раствора к объему пикнометра.

II. Ареометрическое определение основано на использовании ареометров. **Ареометр** – это полый, герметичный цилиндрический поплавок из стекла со шкалой, соответствующей определенному диапазону плотности растворов. В нижней части ареометра находится груз (дробь) с определенной массой, удерживающей ареометр в вертикальном положении при погружении его в раствор. По глубине погружения ареометра судят о плотности испытуемого раствора. Применение ареометра основано на законе Архимеда.

Шкала ареометра позволяет определять плотность обычно с точностью до 0,005 г/см³, что соответствует погрешности $\approx 1\%$. Для определения ρ растворов имеются наборы ареометров, позволяющие измерять значения плотности как разбавленных, так и концентрированных растворов.

Метод определения плотности природных вод с помощью ареометра

Исследуемый раствор выдерживают при определенной температуре и вливают в сухой мерный цилиндр на 250 мл. Сухой ареометр погружают в испытуемый раствор. После установления ареометра на определенном уровне отмечают деление шкалы ареометра, соответствующее уровню испытуемого раствора. Отсчет по шкале ареометра проводят сверху вниз, с точностью до третьего знака.

III. Кондуктометрическое определение основано на использовании приборов, с помощью которых измеряют электропроводность анализируемых растворов. При анализе природных и сточных вод используют портативные приборы – солемеры, прокалиброванные на значения плотности или на величины минерализации испытуемых растворов. Измерения этим методом в большей степени зависят от изменений температуры, чем в первых двух методах.

Для получения удовлетворительных результатов необходимо термостатирование растворов с точностью $\pm 0,05^\circ \text{C}$, а измерение сопротивления растворов с погрешностью не более 1 Ом. Обеспечение указанных условий измерения электропроводности создает

значительные технические сложности. Несоблюдение же условий измерений электропроводности приводит к получению трудно интерпретируемых результатов.

АКТИВНОСТЬ И КОНЦЕНТРАЦИЯ ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

В термодинамических расчетах параметров, характеризующих свойства растворов электролитов, используют не концентрацию (например, молярность), а активность электролита в растворе.

Активность – это величина, подстановка которой вместо концентрации в термодинамические уравнения, действительные для простейших систем, делает их применимыми к более сложным по составу растворам.

Активность выражает активную концентрацию электролита в растворе, отражая суммарно такие явления в растворе, как неполная диссоциация молекул, взаимное притяжение разноименных ионов (образование ионных пар), гидратацию ионов и т.д.

Активность электролита для бесконечно разбавленных ($< 10^{-4}$ М) растворов, в которых он полностью диссоциирует, в пределе равна его концентрации, а для остальных – при $C < 0,1$ М меньше ее ($a_i \leq c_i$) и связана с концентрацией c_i через коэффициент активности f_i .

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad (2)$$

Для бесконечно разбавленных растворов $f_i = 1$. По мере повышения концентрации ($10^{-4} - 10^{-1}$ М) компонентов в растворе величина f_i понижается.

Коэффициенты активности и активности веществ в растворах могут быть определены измерениями параметров, характеризующих свойства раствора (температура замерзания и кипения, осмотическое давление раствора, удельная электропроводимость и др.).

Эмпирически обосновано следующее правило ионной силы. Коэффициент активности f_i данного электролита в растворе зависит только от ионной силы раствора I и при одинаковом значении последней сохраняет постоянное значение независимо от природы остальных электролитов, присутствующих в растворе. В водных растворах это правило хорошо применимо примерно до $I \approx 0,02$ М.

Ионную силу раствора I определяют полусуммой произведений молярных концентраций всех ионов в растворе на квадрат их заряда:

$$I = 0,5 \sum_i z_i^2 \cdot c_i \quad (3)$$

где z_i и c_i – соответственно, заряд и молярная концентрация i -иона в растворе.

В водных растворах с ионной силой $I < 0,01$ М при 20 °С коэффициент активности f_i можно рассчитать по формуле Дебая-Хюккеля:

$$-lg f_i = 0,5 z_i^2 \sqrt{I} \quad (4)$$

При $I \leq 0,1$ М коэффициент активности можно еще удовлетворительно оценить, используя соотношение:

$$-lg f_i = 0,5 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (5)$$

Значения $I > 0,1$ М имеют формальный характер, так как реальную ионную силу I_p в данном случае заменяют понятием формальной ионной силы I_ϕ . Это связано с тем фактом, что при увеличении концентрации электролита в растворе возрастает степень ассоциации ионов.

Поскольку значения плотности растворов и их формальной ионной силы непосредственно обусловлены концентрациями компонентов в растворе, экспериментальное определение плотности растворов позволяет оценить их формальную ионную силу, а, следовательно, и общую минерализацию раствора в г/л или в г/кг.

На рис. 1 а,б представлены экспериментальные данные анализа природных вод различных классов в координатах ρ (плотность воды) – I_ϕ (формальная ионная сила). Значения I_ϕ рассчитаны по результатам химического анализа основных ионов природных вод проведенного автором.

Определив экспериментально плотность природной воды и используя рис. 1а, б, можно оценить ее формальную ионную силу I_ϕ и исходя из значения I_ϕ рассчитать величину разбавления образца воды для последующего анализа.

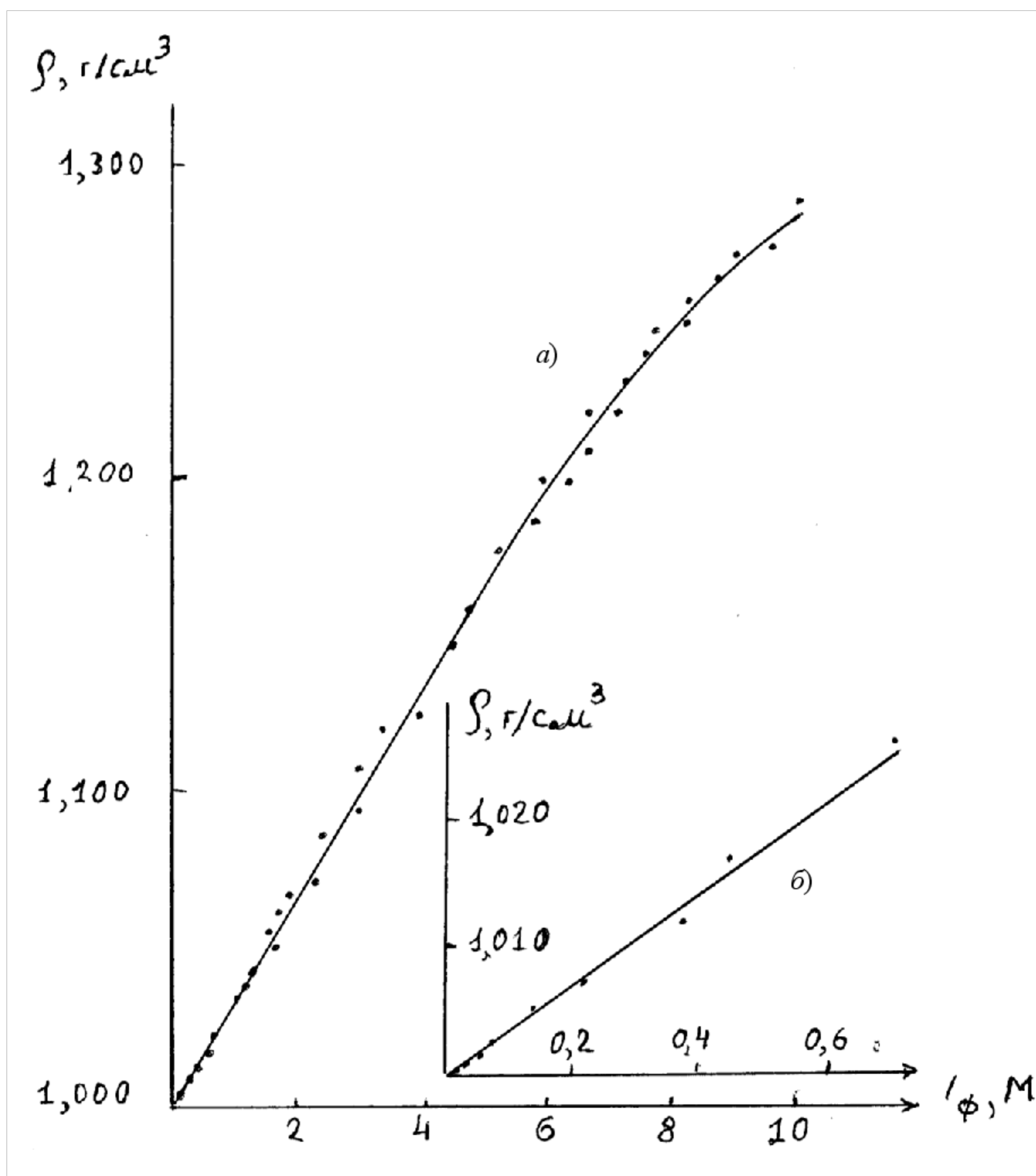


Рис. 1. Экспериментальные результаты определения плотности ρ и формальной ионной силы $I_{\text{ф}}$ природных вод:

- а) общий вид результатов определений
- б) результаты определений для слабоминерализованных вод

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Качественно окислительно-восстановительные свойства природных вод характеризуют потенциалом E_h , измеренным по отношению к стандартному водородному электроду (h – символ стандартного водородного электрода). Окислительно-восстановительный потенциал E_h в значительной степени определяется химической формой и подвижностью ионов элементов с переменной степенью окисления.

Природные воды содержат, как правило, ионы и нейтральные молекулы одного и того же элемента различной степени окисления, которые составляют отдельные окислительно-восстановительные системы.

Основные окислительно-восстановительные системы образуются за счет кислорода, железа, серы различной степени окисления, а также некоторых органических веществ.

Поскольку величина E_h природных вод в большой степени зависит от ее газового состава (O_2 , H_2S , CH_4), определение этого параметра необходимо производить на месте отбора пробы. Для исключения влияния кислорода воздуха измерения следует проводить в проточных ячейках. Это особенно касается пластовых вод.

Величина E_h , обусловленная потенциалопределяющими окислительно-восстановительными системами, присутствующими в природной воде, описывается уравнением:

$$E_h = E_h^o + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{Pa_i \text{ (окисл. ф)}}{Pa_i \text{ (восст. ф)}}, \quad (6)$$

где Pa_i (восст. ф) и Pa_i (окисл. ф) – произведения активностей восстановленных и окисленных форм веществ; E_h^o – стандартный окислительно-восстановительный потенциал (остальные обозначения общеизвестны).

Значения E_h определяют электрометрическим способом, используя Pt -электрод и электрод сравнения (хлорсеребряный или каломельный). При 25° потенциал $Ag / AgCl$ – электрода сравнения, заполненного 3,5 М KCl равен $+ 200 \pm 5$ мВ. При определении электродвижущей силы (ЭДС) по отношению к стандартному водородному электроду указанную величину следует прибавить к каждому измеренному значению ЭДС.

pH ПРИРОДНЫХ ВОД

Содержание H^+ -ионов в природных водах определяется в основном количественным соотношением концентрации угольной кислоты и ее ионов. В воде угольная кислота диссоциирует по реакции $CO_2 \cdot H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$, поэтому воды, содержащие большое количество растворенного газа CO_2 , имеют кислую реакцию. С другой стороны, в водах, содержащих $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$, также образуются HCO_3^- -ионы, и увеличение их концентрации ведет к увеличению рН вследствие гидролиза гидрокарбонат-ионов: $HCO_3^- + H-OH \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$.

Равновесные неорганические формы углерода (IV) образуют так называемую карбонатную систему, которая в значительной степени формирует кислотность природных вод, т.е. определяет величину рН этих вод.

Источником ионов H^+ могут быть также гумусовые кислоты поверхностных вод и гидролиз солей тяжелых металлов, присутствующих, как правило, в пластовых водах на значительных глубинах. Некоторые пластовые воды из районов с высокой вулканической активностью могут содержать свободную серную кислоту, и рН таких вод может иметь значение меньше 4,5.

Величину водородного показателя рН природных вод определяют электрометрическим методом с использованием электрохимических элементов (ячеек), содержащих рН-стеклянный электрод и электрод сравнения, погруженные в анализируемый раствор. При $25^\circ C$ и условии постоянства диффузионного потенциала (см. ниже) ЭДС такой ячейки описывается уравнением Нернста:

$$E = E' + 0,059 \lg a_{H^+}. \quad (7)$$

Поскольку $pH = -\lg a_{H^+}$, то $E = E' - 0,059 pH$. (8)

Таким образом, по измеренной ЭДС электрохимического элемента можно определить рН исследуемого раствора при условии, если известна величина константы E' .

Для прямых измерений рН используют рН-метры и ионометры, укомплектованные стеклянными рН-чувствительными электродами и электродами сравнения. Электроды погружают в растворы и подключают к измерительному прибору. Для устранения влияния непостоянства E' , диффузионного потенциала ячейки и градиента электродной функции на измеряемую ЭДС производят калибровку электродной системы в буферных растворах с определенными значениями рН, охватывающими диапазон рН 2,5 – 11,5 при ионной силе этих растворов менее $I < 0,1 M$.

Если ионная сила растворов $I > 0,1 M$, значение рН, считываемое со шкалы прибора, следует рассматривать как формальное pH_f или вводить сложные расчетные поправки на связывание H^+ -ионов другими компонентами раствора.

В тех случаях, когда калибровку и измерение рН проводят при разных температурах, в работе используют термокомпенсатор, прилагаемый к измерительному прибору.

ЩЕЛОЧНОСТЬ ПРИРОДНЫХ ВОД

Большинство природных вод обладают способностью нейтрализовать ионы H^+ . Эта способность называется щелочностью воды и определяется экспериментально при титровании образца природной воды сильной кислотой, обычно HCl .

В соответствии с принципом электронейтральности растворов в природных поверхностных водах выполняется равенство (концентрации выражены в моль / л):

$$[Na^+] + [K^+] + [H^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] =$$

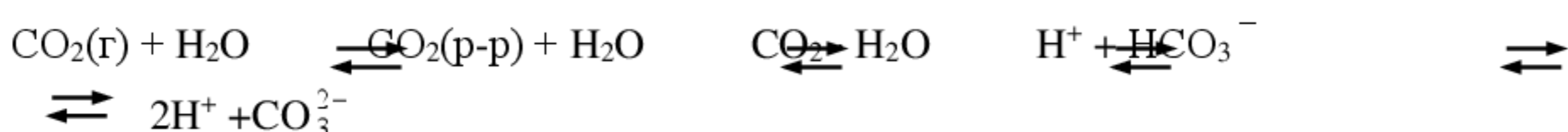
$$= [\text{Cl}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$$

Катионы сильных оснований и анионы сильных кислот не оказывают влияние на формирование рН растворов. Кислотно-основные свойства растворов обусловлены, главным образом, присутствием CO_3^{2-} и HCO_3^- -ионов.

Поэтому для большинства природных вод концентрация ионов H^+ определяется содержанием карбонат – и гидрокарбонат – ионов. В этих растворах при $\text{pH} = 7$ будет соблюдаться равенство:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-].$$

В контакте с водой диоксид углерода растворяется в ней до наступления равновесия:



Для ориентировочной оценки соотношения компонентов указанной системы удобно использовать распределительную диаграмму, которая представляет собой зависимость содержания в мольных долях компонентов системы от величины рН (рис. 2).

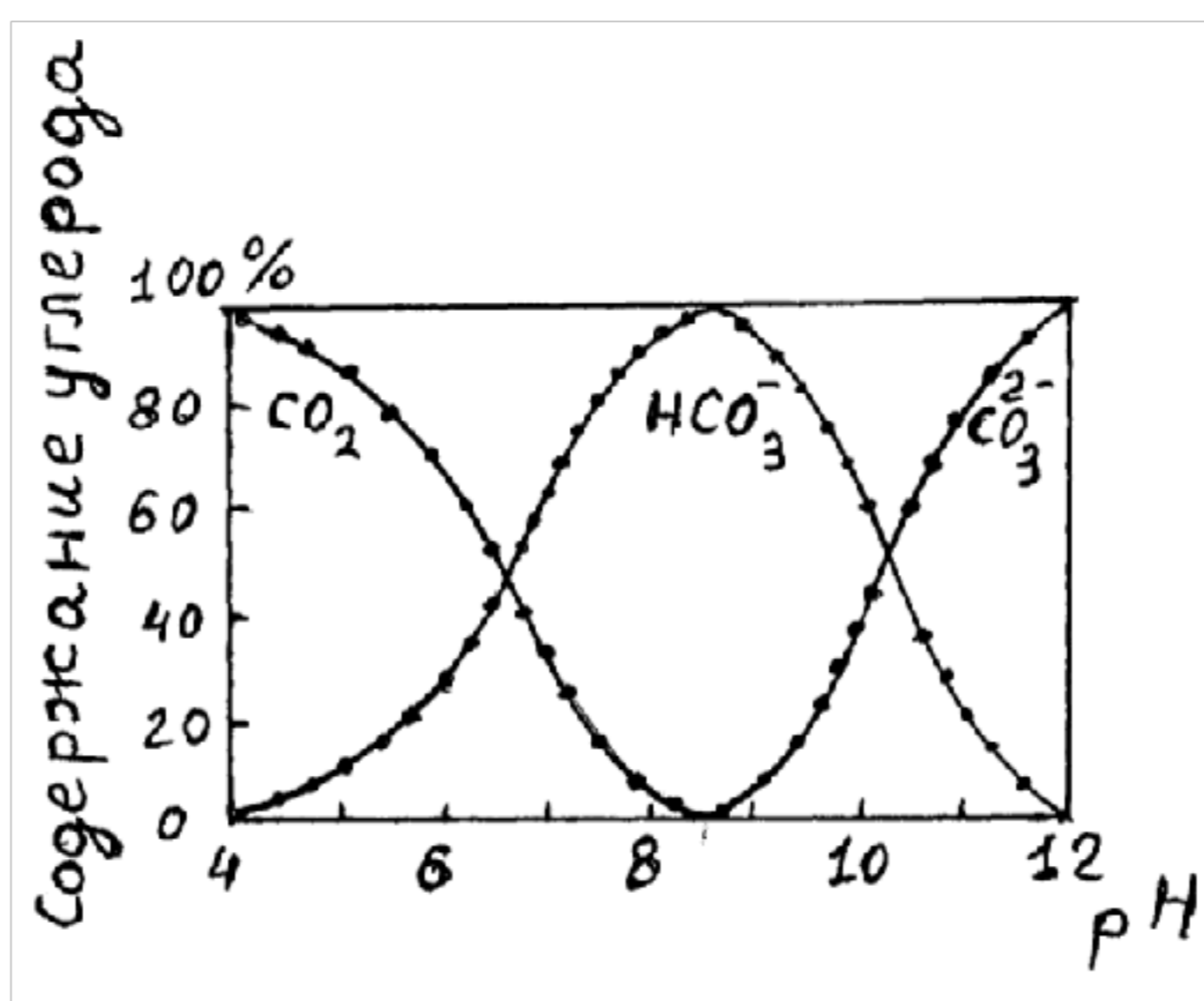


Рис. 2. Распределение форм углерода (IV)

в системе $\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$ (теоретический расчет)

Из рис. 2 видно, что в кислых растворах до $\text{pH} \approx 6,8$ основным компонентом системы является CO_2 ; в области $\text{pH} 7-10$ в растворе преобладают HCO_3^- -ионы; а при pH больше 10,5 раствор содержит, главным образом, CO_3^{2-} -ионы.

Более точно соотношение компонентов карбонатной системы можно определить методом кислотно-основного титрования.

На первом этапе титрования (до $\text{pH} 8,3$) связываются OH^- -ионы и практически все CO_3^{2-} -ионы переходят в HCO_3^- -ионы (см. рис. 2). На кривой титрования наблюдается первый перегиб. В дальнейшем при титровании пробы воды до $\text{pH} 4,5$ ионы H^+ титранта

полностью связывают все гидрокарбонат-ионы. На кривой титрования наблюдается второй перегиб. Поэтому суммарный расход HCl при титровании раствора до pH 4,5 эквивалентен содержанию ионов CO_3^{2-} , HCO_3^- и OH^- и представляет общую щелочность воды.

Таким образом, численное значение общей щелочности $\text{Щ}_{\text{общ}}$ можно определить как сумму молярных концентраций ионов HCO_3^- , OH^- и удвоенной концентрации CO_3^{2-} -ионов:

$$\text{Щ}_{\text{общ}} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \text{ ммоль экв/л.}$$

Если pH образца природной воды до титрования ниже 4,5, то такую воду характеризуют, как воду с нулевой щелочностью.

ЖЕСТКОСТЬ ПРИРОДНЫХ ВОД

Общей жесткостью воды $\text{Ж}_{\text{общ}}$ называется свойство воды, обусловленное содержанием в ней ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . В качестве единиц жесткости воды используют мг-экв/л, ммоль/м³, градус жесткости и др. Жесткость природных вод в России выражают в ммоль экв/л.

$$\text{Ж} = \frac{C_{\text{Ca}^{2+}}}{1/2 M_{\text{Ca}^{2+}}} + \frac{C_{\text{Mg}^{2+}}}{1/2 M_{\text{Mg}^{2+}}}; \quad C_{\text{Ca}^{2+}} \text{ и } C_{\text{Mg}^{2+}} - \text{массовая концентрация ионов в}$$

мг/л (г/л).

$\text{Ж}_{\text{общ}} = 2 [\text{Ca}^{2+}] + 2 [\text{Mg}^{2+}];$ $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{Mg}^{2+}]$ – молярные концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в ммоль/л.

Вышеуказанные уравнения позволяют рассчитать значение общей жесткости природных вод. Кроме того, в водах различают карбонатную, некарбонатную, устранимую и неустраиваемую жесткость.

Под **карбонатной жесткостью** понимают количество ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , связанных CO_3^{2-} и HCO_3^- -ионами. Поэтому численное значение карбонатной жесткости $\text{Ж}_{\text{карб}}$ равно сумме концентраций CO_3^{2-} и HCO_3^- -ионов: $\text{Ж}_{\text{карб}} = 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$.

Если $\text{Ж}_{\text{карб}}$ оказывается больше $\text{Ж}_{\text{общ}}$, т.е. CO_3^{2-} и HCO_3^- -ионы связаны с другими катионами, то значение $\text{Ж}_{\text{карб}}$ принимается равной значению общей жесткости: $\text{Ж}_{\text{карб}} = \text{Ж}_{\text{общ}}$.

Некарбонатная жесткость воды $\text{Ж}_{\text{некарб}}$ определяется как разность значений общей и карбонатной жесткостей;

$$\text{Ж}_{\text{некарб}} = \text{Ж}_{\text{общ}} - \text{Ж}_{\text{карб}}$$

Устраиваемая жесткость воды $\text{Ж}_{\text{устр}}$ представляет собой часть $\text{Ж}_{\text{карб}}$, которая устранивается кипячением воды и определяется экспериментально.

Неустраиваемая жесткость $\text{Ж}_{\text{неустр}}$ определяется как разность значений общей и устранимой жесткости.

$$\text{Ж}_{\text{неустр}} = \text{Ж}_{\text{общ}} - \text{Ж}_{\text{устр}}$$

По величине общей жесткости природные воды принято делить на ряд групп (табл. 2).

Таблица 2. Классификация природных вод по величине жесткости (Алекин О.А. 1953)

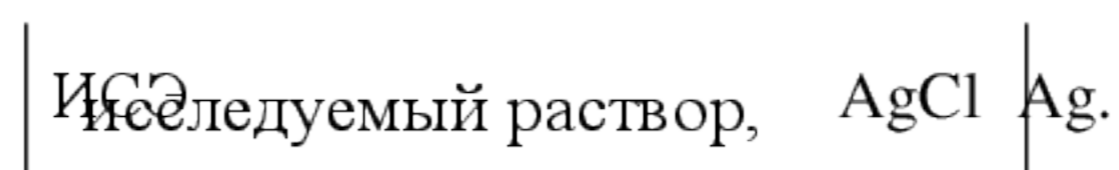
Жесткость, ммоль/л	Группа воды
менее 1,5	очень мягкая
1,5 – 3,0	мягкая
3,0 – 5,4	средней жесткости
5,4 – 10,7	жесткая
более 10,7	очень жесткая

Общую жесткость природных вод обычно определяют методом комплексонометрического титрования. Титрование образца воды, содержащего аммиачный буфер (рН ≈ 9) и индикатор эриохром черный Т, проводят стандартизированным раствором динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексон III, трилон Б или ЭДТА). В присутствии индикатора мурексида при рН 12 определяют кальциевую жесткость воды. Повышенная жесткость воды усиливает образование накипи и может придавать воде горьковатый привкус. Согласно ГОСТу РФ «Вода питьевая» от 01.07.1999 общая жесткость питьевой воды должна быть не более 7 ммоль экв/л.

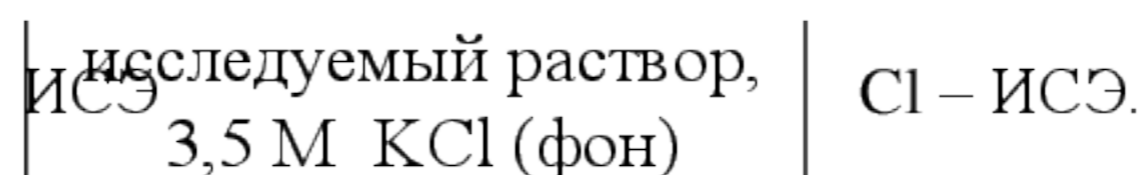
1.3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

Метод потенциометрии основан на измерении ЭДС электродной пары, погруженной в исследуемый раствор. Один электрод – индикаторный, чувствительный к определяемому веществу, другой – электрод сравнения с постоянным значением потенциала. В методе применяют два типа электрохимических ячеек (элементов).

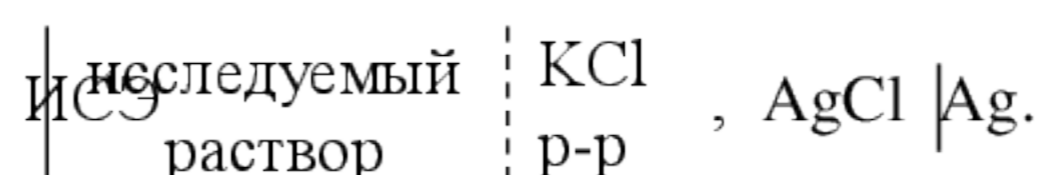
Элемент без переноса содержит два электрода, непосредственно погруженных в анализируемый раствор. Если индикаторным является ионоселективный электрод, элемент без переноса можно изобразить следующим образом.



Иногда вместо обычного электрода сравнения используют другой индикаторный электрод (например, Cl – ИСЭ), выполняющий роль электрода сравнения:



На практике чаще используют элементы с переносом, в которых электрод сравнения соединяется с исследуемым раствором через солевой мостик, в результате чего образуется непосредственный контакт двух различных по составу или концентрации растворов:



Контакт двух растворов (жидкостную границу) обозначают одной штриховой линией. ЭДС электрохимической ячейки с переносом выражается уравнением Нернста:

$$E = E' \pm \frac{2,303 RT}{Z_i F} \lg a_i + \Phi_{\text{диф}}, \quad (10)$$

где E' включает суммарные разности потенциалов токоотводов ИСЭ и электрода сравнения; a_i и Z_i – соответственно активность и заряд потенциалзадающего иона; знак «+» – в случае катионной, знак «-» – в случае анионной функции.

Величина $\frac{2,303 RT}{Z_i F}$ называется крутизной или градиентом электродной функции,

обозначается θ или S и указывает, на сколько вольт или милливольт изменяется потенциал ИСЭ при изменении $\lg a_i$ на единицу. Теоретическое значение величины θ для однозарядных ионов при 25° С составляет 0,059 В, а для двухзарядных ионов – 0,029 В. На практике значение θ приходится определять экспериментально с использованием стандартных растворов. Диффузионный потенциал $\Phi_{\text{диф}}$, возникающий за счет диффузии ионов через жидкостную границу, является величиной неопределенной и зависит от природы растворителя, концентрации ионов, их зарядов и подвижностей в растворах по обе стороны от поверхности раздела жидкостей и может изменяться в широких пределах. При использовании электрохимических ячеек с переносом важно не абсолютное значение $\Phi_{\text{диф}}$, а его постоянство. Для стабилизации $\Phi_{\text{диф}}$ следует придерживаться следующих правил подготовки электрода сравнения к работе.

1. Ионная сила внутреннего раствора электрода сравнения должна быть значительно выше ионной силы стандартных и анализируемых растворов, а сам раствор должен удовлетворять условиям эквитранспорта, т.е. скорости диффузии катионов и анионов должны быть по возможности одинаковыми. Так, для растворов КСl числа переноса ионов равны: $(t_{\text{K}^+} = 0,49, t_{\text{Cl}^-} = 0,51)$.

2. Ионы, входящие в состав внутреннего раствора, не должны взаимодействовать с компонентами анализируемого раствора и не должны являться потенциалопределяющими ионами ИСЭ. В подобных случаях применяют электрод с двойным жидкостным соединением. Технически это осуществляется с помощью электролитического ключа.

В случае колебаний температуры в ходе анализа лучше всего использовать Ag AgCl – электрод сравнения, т.к. данный электрод обладает очень малым температурным коэффициентом потенциала.

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ (ИСЭ)

Чаще всего ИСЭ представляют собой полую трубку из пластика или стекла, на одном из торцов которой закреплена ионоселективная стеклянная, кристаллическая или пленочная мембрана, а с другой стороны вмонтирован токоотвод для подключения к измерительному прибору.

По сути дела ИСЭ является прибором, вырабатывающим аналитический сигнал в виде потенциала Φ_i , возникающего между наружной поверхностью мембраны электрода и исследуемым раствором. Главным условием успешной работы ИСЭ является его способность обратимо отвечать изменением своего потенциала на изменение активности определяемого иона a_i . Математически равновесный потенциал электрода выражается уравнением Нернста:

$$\Phi_i = \Phi_i^0 \pm \frac{2,303 RT}{Z_i F} \lg a_i. \quad (11)$$

Все основные рабочие характеристики ИСЭ зависят от состава, ионной силы, температуры, рН раствора и концентрации в нем определяемого вещества. Свойства ИСЭ зависят также от химического состава, способа изготовления ионочувствительных мембран и механизма возникновения потенциала на их внешней поверхности.

Важной характеристикой ИСЭ является его *селективность* к определяемому иону. Под селективностью понимают способность электрода изменять свой потенциал при изменении активности потенциалопределяющего иона a_i независимо от присутствия в растворе посторонних j -ионов. ЭДС электрохимической ячейки при определении i -иона в присутствии посторонних j -ионов описывается уравнением Б.П. Никольского:

$$E = E' \pm \theta \lg \left(a_i + \sum K_{i/j} \cdot a_j^{Z_i/Z_j} \right), \quad (11)$$

где a_i и Z_i – соответственно активность и заряд определяемого иона; a_j и Z_j – соответственно активность и заряд постороннего иона; E' – сумма физико-химических констант электрохимической системы при условии постоянства ионной силы раствора.

Величина K_{ij} называется коэффициентом электродной селективности (специфичности) и характеризует степень влияния посторонних ионов на потенциал ИСЭ, чувствительного к i – иону. При $K_{ij} \ll 1$ электрод обладает преимущественно i – функцией. Значения K_{ij} зависят от метода их определения и состава используемых для этого растворов. Тем не менее значения коэффициентов селективности позволяют оценить область активностей (концентраций), в которой сохраняется основная функция электрода в сложных по составу растворах, и применить ту или иную методику определения i -компонента в растворе. Для качественной оценки селективности ИСЭ можно использовать соотношение $K_{ij} \approx \frac{c_i}{c_j}$. Так

для

K – ИСЭ значение $K_{K^+/Na^+} \approx 10^{-3}$ и соотношение $[K^+] : [Na^+] \approx 1 : 1000$. Это означает, что 1000-кратный избыток Na^+ -ионов, возможно, не окажет влияния на потенциал K-ИСЭ.

Другой важной характеристикой ИСЭ является *предел обнаружения анализируемого иона*, который оценивают из калибровочной кривой электродной пары. Для большинства ИСЭ этот параметр зависит от растворимости материала мембраны, в состав которого входит потенциалопределяющее вещество.

Время анализа с применением ИСЭ в значительной степени зависит от *времени отклика электрода*, т.е. от времени установления постоянного значения его потенциала в растворе. Время отклика ИСЭ в растворах средней концентрации значительно меньше (несколько секунд), чем в разбавленных растворах (до одного часа). Это означает, что результаты анализа в разбавленных растворах будут зависеть от технических условий их проведения, таких, как скорость перемешивания и объем анализируемого раствора, глубина и угол погружения электродов в раствор, форма измерительных сосудов и т.д.

Срок службы ИСЭ, т.е. время, в течение которого электродная функция более или менее постоянна, также определяется вышеперечисленными условиями. Для электродов с пленочными мембранами, основанными на внедрении жидкого ионообменника в инертную матрицу, срок службы составляет 3-12 месяцев. ИСЭ со стеклянными и твердыми мембранами могут сохранять свою работоспособность от одного года до нескольких лет.

На перечисленные выше характеристики ИСЭ оказывают влияние условия хранения и подготовки ИСЭ к работе. Вся информация о свойствах ИСЭ обычно указывается изготовителем в соответствующем техническом паспорте.

При анализе природных вод наиболее часто используют следующие электроды.

Стеклянные электроды служат для определения рН растворов и содержания в них ионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ , S^{2-} .

Электроды с твердыми мембранами используют при анализе вод на содержание ионов F^- , Cl^- , Br^- , J^- , S^{2-} , SO_4^{2-} .

Пленочные электроды, чувствительные к ионам K^+ , NH_4^+ , NO_3^- , Ca^{2+} и Mg^{2+} , также применяют при анализе вод, хотя срок их службы значительно меньше, чем у электродов со стеклянными и твердыми мембранами.

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Метод основан на определении активности или концентрации анализируемого компонента по измеряемой ЭДС электродной пары в стандартных и анализируемых растворах. При обеспечении постоянства диффузионного потенциала величина ЭДС электрохимической ячейки связана с активностью потенциалзадающего иона a_i соотношением:

$$E_i = E' \pm \frac{2,303 RT}{Z_i F} \lg a_i = E' \pm \theta \lg a_i. \quad (12)$$

В методе прямой потенциометрии калибровка ИСЭ является необходимой процедурой, поскольку величины E' и θ могут изменяться во времени. Калибровка может быть проведена как при переменной, так и при постоянной ионной силе растворов.

При анализе слабо минерализованных пресных вод используют метод калибровочного графика при переменной ионной силе. В данном случае каждый из применяемых ИСЭ калибруют в чистых растворах соли определяемого иона. Результаты измерений ЭДС электродных пар в стандартных растворах чистых солей с известными активностями a_i всех определяемых ионов, используют для построения калибровочных графиков зависимости $E = f(-\lg a_i)$. Далее измеряют ЭДС электродных пар в анализируемом растворе и по калибровочным графикам находят значения $-\lg a_i$. Кроме определяемых ионов в анализируемом растворе присутствуют другие ионы, влияющие на величину a_i через изменение ионной силы исследуемого раствора. Для пересчета активностей ионов в их концентрации необходимо знать ионную силу анализируемого раствора. Если указанным методом определяют активности a_i не всех ионов, то в расчет ионной силы включают концентрации всех остальных компонентов раствора, определенные другими методами. Зная величину ионной силы раствора, рассчитывают коэффициенты активности f_i , а затем концентрации потенциометрически определяемых ионов c_i . Описанный цикл повторяют несколько раз для более точного расчета концентраций c_i анализируемых ионов.

Перед анализом природные воды средней и высокой минерализации разбавляют бидистиллированной водой. Затем в разбавленные анализируемые и стандартные растворы чистых солей добавляют одинаковые количества раствора – кондиционера или таблетированные сухие соли, регулирующие ионную силу растворов. Концентрация кондиционера, содержащего индифферентные электролиты и регуляторы кислотности, должна обеспечивать постоянство ионной силы и значения рН растворов при изменении концентрации определяемого иона и не влиять на селективность ИСЭ. Кроме того, для повышения чувствительности электродов в растворы добавляют спирты, ацетон, диоксан или ледяную уксусную кислоту. При определении ионов K^+ и Cl^- используют электролитический ключ, заполненный раствором-кондиционером, содержащим, если необходимо, указанные выше растворы неэлектролитов. Это позволяет исключить перенос ионов K^+ и Cl^- из

электрода сравнения в анализируемый раствор и стабилизировать диффузионный потенциал. Далее в забуференных растворах измеряют ЭДС электродных пар и оценивают их соответствие линейной области чувствительности ИСЭ. При соблюдении указанного соответствия концентрацию анализируемого иона определяют по калибровочному графику или расчетным способом.

При анализе методом прямой потенциометрии калибровку электродной системы рекомендуется проводить одновременно с анализом проб воды (чередовать измерения ЭДС в стандартных и анализируемых растворах). Желательно также температуру всех растворов приблизить к комнатной (если не используется термостатирование растворов) и предусмотреть быструю смену растворов в ячейке, не допуская при этом загрязнений одного раствора другим.

Процедура калибровки электрохимических элементов (ячеек) лимитирует точность анализа. Растворы с высокой и средней концентрацией $10^{-3} - 10^{-1}$ М могут быть приготовлены с достаточной точностью. Стандартные растворы с концентрацией 10^{-4} М и менее нестабильны вследствие необратимых процессов адсорбции на стенках сосудов. Поэтому с целью устранения ошибок, обусловленных разбавлением более концентрированных растворов и перенесением электродов из одного раствора в другой, для построения калибровочного графика используют метод добавки стандартного раствора.

В раствор фонового электролита, соответствующего ионной силе анализируемого раствора, или в чистую воду добавляют определенные объемы стандартного раствора с известной концентрацией $c_{ст}$ потенциалопределяющего иона и после каждой добавки измеряют ЭДС электродных пар. Концентрацию иона c_i рассчитывают по формуле:

$$c_i = \frac{C_{ст} \sum V_{ст}}{V + \sum V_{ст}}, \quad (13)$$

где V – исходный объем раствора, в котором измеряют ЭДС электродных пар; $V_{ст}$ – объем стандартного раствора. Для калибровки используют бидистиллированную воду и растворы на ее основе с концентрацией $10^{-3} - 10^{-1}$ М определяемого вещества.

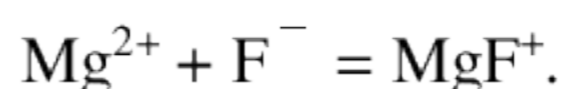
МЕТОДЫ ДОБАВОК

Это группа методов, которые применяют для снижения погрешности определения компонентов в растворе, обусловленной, главным образом, сложностью состава раствора, эффектами комплексообразования, а также для определения концентрации ионов, для которых нельзя подобрать чувствительный к ним ИСЭ. Все методы добавок являются методами прямой потенциометрии, условием применения которых является постоянство ионной силы анализируемых и стандартных растворов, содержащих потенциалопределяющий ион. При анализе природных вод чаще всего используют следующие три метода.

Метод стандартной добавки (метод сложения)

Данный метод наиболее часто применяют при определении общей концентрации какого-либо компонента раствора в присутствии избытка комплексообразующего реагента, так как в реакции комплексообразования участвуют равные доли добавляемых ионов (общая концентрация которых известна) и одноименных анализируемых ионов. В таких растворах отношение концентраций свободных (не связанных в комплексы) ионов к их общей концентрации сохраняется постоянным.

Например, если природная вода содержит ионы Mg^{2+} и F^{-} , то в результате их взаимодействия образуются комплексы MgF^{+} по реакции:



Константа устойчивости данного комплекса выражается соотношением:

$$\beta_{MgF^{+}} = \frac{[MgF^{+}]}{[Mg^{2+}][F^{-}]}$$

Поскольку $[F_{общ.}] = [MgF^{+}] + [F^{-}]$, а $[MgF^{+}] = [F_{общ.}] - [F^{-}]$, то

$$\beta_{MgF^{+}} = \frac{[F_{общ.}] - [F^{-}]}{[Mg^{2+}][F^{-}]}$$

Из последнего выражения следует, что

$$[F^{-}] = \frac{[F_{общ.}]}{1 + \beta_{MgF^{+}} \cdot [Mg^{2+}]}$$

Если в ходе титрования методом добавок концентрация $[Mg^{2+}]$ определяется соотношением $[Mg^{2+}] \approx [Mg_{общ.}] \gg [F^{-}]$, то:

$$[F^{-}] = [F_{общ.}] \cdot \text{const.}$$

Суть рассматриваемого варианта стандартной добавки заключается в том, что в анализируемом растворе измеряют ЭДС электродной пары E_1 до и E_2 после введения известной стандартной добавки определяемого иона $C_{ст}$. В данном случае значения E_1 и E_2 определяются соотношениями:

$$E_1 = E' \pm \theta \lg C_x \quad (14)$$

$$E_2 = E' \pm \theta \lg \frac{V_x C_x + V_{ст} C_{ст}}{V_x + V_{ст}}, \quad (15)$$

где C_x и $C_{ст}$ – искомая концентрация потенциалопределяющего иона и концентрация того же иона в стандартном растворе соответственно; V_x и $V_{ст}$ – соответственно исходный объем анализируемого раствора и объем стандартной добавки.

При соблюдении условия постоянства коэффициентов активности определяемого иона до и после внесения добавки:

$$\frac{|\Delta E|}{\theta} = \frac{|E_2 - E_1|}{\theta} = \lg \frac{V_x C_x + V_{ст} C_{ст}}{(V_x + V_{ст}) C_x}. \quad (16)$$

Разделим знаменатель и числитель дроби под знаком логарифма на $V_x C_x$ и возьмем антилогарифм обеих частей равенства:

$$10^{|\Delta E|/\theta} = \frac{1 + \frac{V_{\text{ст}} \cdot C_{\text{ст}}}{V_{\text{х}} \cdot C_{\text{х}}}}{1 + \frac{V_{\text{ст}}}{V_{\text{х}}}} \quad (17)$$

Преобразуем последнее выражение:

$$C_{\text{х}} = \frac{V_{\text{ст}}}{V_{\text{х}}} \cdot C_{\text{ст}} \left[\left(1 + \frac{V_{\text{ст}}}{V_{\text{х}}}\right) \cdot 10^{|\Delta E|/\theta} - 1 \right]^{-1} \quad (18)$$

Если $V_{\text{ст}} \ll V_{\text{х}}$, т.е. изменением объема пробы раствора можно пренебречь, то

$$C_{\text{х}} = \frac{V_{\text{ст}}}{V_{\text{х}}} \cdot C_{\text{ст}} \left[10^{|\Delta E|/\theta} - 1 \right]^{-1} \quad (19)$$

Метод стандартной добавки с последующим разбавлением раствора

Данный метод отличается от вышеописанного (11.1) тем, что после измерения ЭДС электродной пары E_1 и E_2 анализируемый раствор разбавляют в два раза и измеряют величину E_3 :

$$E_3 = E' \pm \theta \lg \frac{V_{\text{х}} C_{\text{х}} + V_{\text{ст}} C_{\text{ст}}}{2(V_{\text{х}} + V_{\text{ст}})} \quad (20)$$

Из значений ЭДС E_2 и E_3 можно рассчитать градиент электродной функции θ . Поскольку

$$|\Delta E_1| = |E_2 - E_3| = \theta \lg 2 = 0,301\theta,$$

то

$$\theta = \frac{|\Delta E_1|}{0,301} = \frac{|E_2 - E_3|}{0,301} \quad (21)$$

Тогда выражение (19) можно представить в виде:

$$C_{\text{х}} = \frac{V_{\text{ст}}}{V_{\text{х}}} \cdot C_{\text{ст}} \left[10^{0,301|E_2 - E_1|/|E_2 - E_3|} - 1 \right]^{-1} \quad (22)$$

Для разбавления проб с ионной силой менее 10^{-2} М используют бидистиллированную воду. В противном случае для разбавления используют буферный раствор с ионной силой, сравнимой с ионной силой анализируемого раствора.

Ошибка расчета величин θ и $C_{\text{х}}$ в значительной степени определяется погрешностью измерения ЭДС электродной пары, которая не должна быть больше (0,1 – 0,5) мВ.

Недостатком методов стандартных добавок является использование нелинейной регрессии, что, как известно, увеличивает погрешность результатов анализа. Этому недостатка лишен метод последовательных вычитаний Грана. В данном методе линейаризация зависимости ЭДС электродной пары от объема или концентрации добавки основана на применении линейной регрессии.

**Метод многократных добавок
(Графический метод
последовательных вычитаний Грана)**

Суть метода заключается в том, что по экспериментальным данным рассчитывают функцию Грана и строят ее зависимость от объема или концентрации добавки. После каждого добавления порции стандартного раствора измеряют ЭДС электродной пары E .

Пусть C_x – неизвестная концентрация определяемого иона; $C_{ст}$ – известная добавка того же иона в анализируемый раствор, тогда

$$E = E' + \theta \lg (C_x + C_{ст}). \quad (23)$$

Кривая зависимости E от $\lg C_{ст}$ имеет вид параболы (рис. 3). Метод обработки результатов достаточно прост. Выберем на кривой произвольно фиксированную точку C и относительно нее рассчитаем из экспериментальных данных ΔE для последующих Z_i -точек.

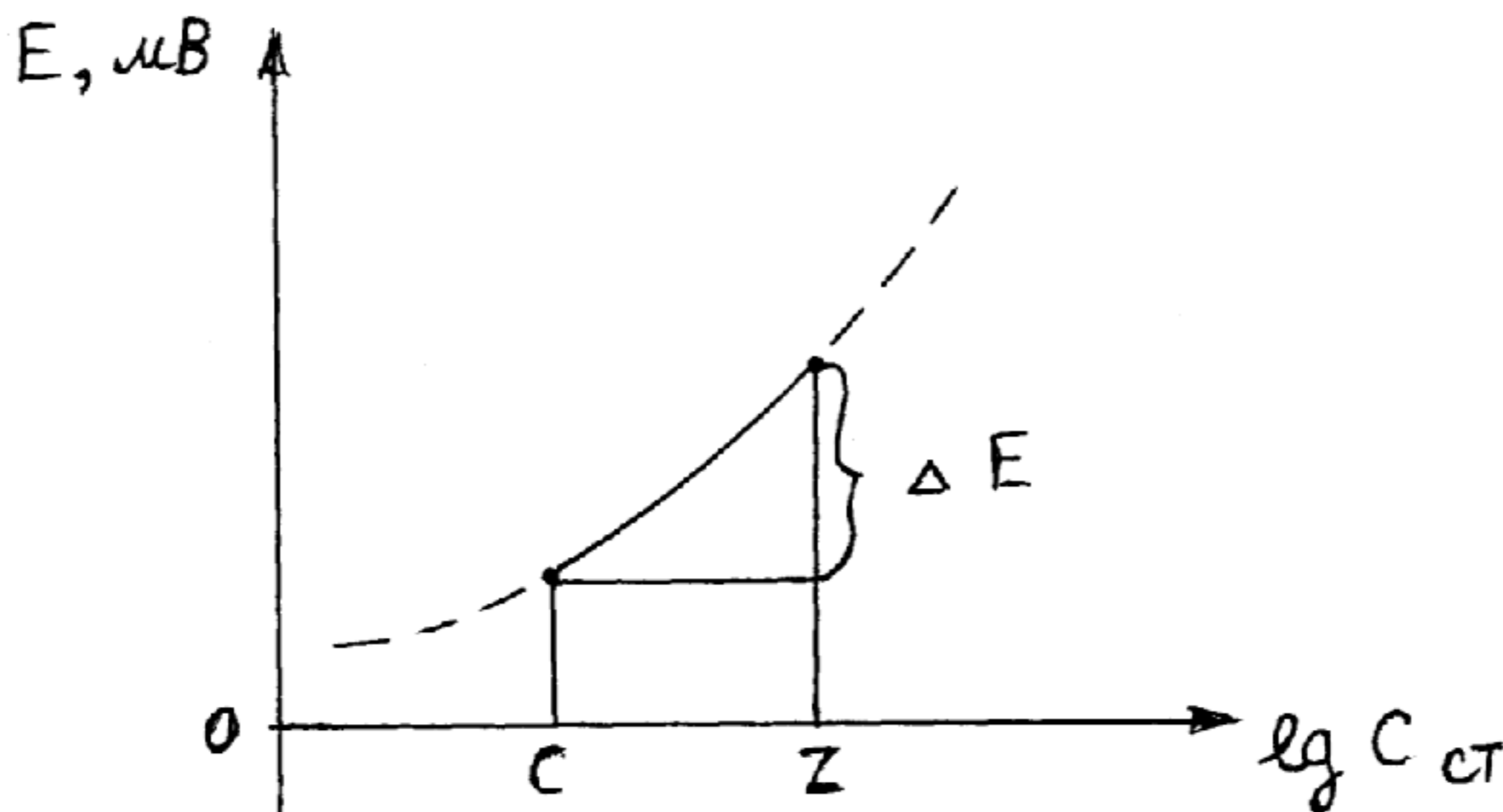


Рис. 3. Часть кривой зависимости $E = \lg [C_{ст}]$, поясняющая выбор параметров для обработки экспериментальных данных анализа

Для точки «C»: $E_1 = E' + \theta \lg (C_x + C)$.

Для точки « Z_i »: $E_2 = E' + \theta \lg (C_x + Z_i)$.

Из этих соотношений получаем:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \theta \lg \frac{C_x + Z_i}{C_x + C}, \text{ и } \frac{\Delta E}{\theta} = \lg \frac{C_x + Z_i}{C_x + C}. \quad (24)$$

Антилогарифмирование приводит к выражению, которое для всех точек Z_i можно представить в виде:

$$10^{\Delta E / \theta} = \frac{C_x + Z_i}{C_x + C} = G_i, \quad (25)$$

где $G_i = 10^{\Delta E / \theta}$ – функция Грана.

Поскольку $Z_i = G_i (C_x + C) - C_x$, график зависимости $Z_i = f(G_i)$ является прямой линией с пересечением, равным C_x (при $G_i = 0$) и с наклоном $C_x + C$. Таким образом, при условии отсутствия помех, как пересечение, так и угол наклона прямых должны давать одно и то же значение C_x , позволяя тем самым провести внутреннюю проверку согласования между данными анализа.

Выбирая другие произвольные величины «С» получают зависимости $Z_i = f(G_i)$ с разными значениями наклона ($C_x + C$). При этом все прямые дают пересечение оси «Z» в одной и той же точке C_x , что также указывает на согласование получаемых результатов.

Кроме графического метода определения C_x можно использовать известный расчетный метод – метод наименьших квадратов:

$$C_x = \frac{\sum G_i^2 \sum Z_i - \sum G_i \sum G_i Z_i}{n \sum G_i^2 - (\sum G_i)^2}, \quad (26)$$

$$C_x + C = \frac{n \sum G_i Z_i - \sum G_i \sum Z_i}{n \sum G_i^2 - (\sum G_i)^2}, \quad (27)$$

где n – число выбранных для расчета точек кривой титрования.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРАВИЛЬНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТЕЙ И КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Потенциал электрода сравнения

Основной причиной нарушений в работе электродов сравнения является непостоянство диффузионного потенциала. Способы его элиминирования обсуждались выше.

Температура

Крутизна (градиент) электродной функции в уравнении Нернста зависит от температуры, поскольку $\theta = \frac{2,3 RT}{Z_i F}$.

Если известна изопотенциальная точка (где E не зависит от T), то можно ввести соответствующую поправку, что обычно осуществимо в приборном отношении при определении рН. Изопотенциальная точка для других ИСЭ, как правило не известна, поэтому измерения ЭДС в подобных случаях следует проводить при одной и той же температуре. Кроме того, температура влияет на потенциал электрода сравнения, на

растворимость малорастворимых соединений и на устойчивость комплексных соединений. Непостоянство температуры приводит к изменению величин E' , θ , a_i и a_j .

Ионная сила раствора

Ионная сила раствора влияет на коэффициенты активности ионов и их активности. Эти вопросы рассматривались выше.

Влияние pH анализируемого раствора

Ионы H^+ и OH^- могут взаимодействовать с определяемыми ионами, приводя к ошибочным результатам анализа.

Указанные ионы могут оказаться потенциалзадающими компонентами для ИСЭ, снижая тем самым точность анализа. Так, при определении катионов Na^+ для уменьшения влияния H^+ -ионов показатель pH анализируемых растворов повышают до значений 8,0 – 8,5.

Влияние примесей, содержащихся в растворе

Определяемый ион может реагировать с другими, содержащимися в анализируемом растворе ионами, образуя ионные пары и хелатные соединения. Кроме того, возможна адсорбция определяемого иона на поверхности твердых частиц, присутствующих в растворе или на поверхности контейнера, сохраняющего раствор до проведения анализа. В этом случае необходимо разрушить соединение, в которое связан определяемый ион, или растворить осадок, сорбировавший определяемое вещество.

Коэффициент электродной селективности

Данный параметр характеризует селективный (избирательный) отклик ИСЭ на изменение активности (концентрации) определяемого иона в присутствии посторонних ионов. Этот вопрос рассматривался выше.

Особые требования предъявляются к измерительной аппаратуре. Для получения минимальной ошибки в измерении ЭДС электродной пары необходимо, чтобы измерительный прибор имел входное сопротивление в 1000 раз больше, чем сопротивление всей электродной цепи. Кроме того, для измерения ЭДС электрохимических ячеек следует использовать приборы с высоким классом точности $\pm 0,1$ мВ.

Учет перечисленных выше факторов позволяет избежать многих ошибок при использовании методов потенциометрии. Если суммарная ошибка измерения ЭДС составляет 1 мВ, то для однозарядных ионов концентрация определяется с относительной ошибкой $\pm 4\%$. Для двухзарядных ионов ошибка удваивается.

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Метод потенциометрического титрования отличается от обычного объемного анализа тем, что точку конца титрования (т.к.т.) определяют по резкому изменению потенциала индикаторного электрода или ЭДС электродной пары. Метод позволяет значительно повысить точность и воспроизводимость результатов анализа по сравнению с прямой потенциометрией. Кроме того, потенциометрическое титрование дает возможность проведения косвенных определений большого числа многозарядных ионов, для прямого анализа которых не существуют ИСЭ. В этом методе предъявляются менее жесткие требования к таким параметрам, как стандартный потенциал E' и градиент электродной функции θ . Поэтому электроды, не пригодные для прямых определений, в некоторых случаях можно использовать при потенциометрических титрованиях. Для получения точных результатов титрований следует согласовывать ионные силы титранта и анализируемых растворов.

При анализе природных вод наиболее часто используют следующие два метода титрования.

S-титрование

В этом методе применяют ИСЭ, чувствительный к определяемому иону. Титрантом является раствор такого вещества, которое образует с анализируемыми ионами малорастворимое соединение или устойчивый комплекс. На кривой титрования наблюдается резкий спад ЭДС электродной пары. В качестве примера можно привести титрование суммы Ca^{2+} + Mg^{2+} методом комплексонометрического титрования или аргентометрическое титрование Cl^- -ионов с применением Cl^- -ИСЭ.

T-титрование

В данном случае применяют ИСЭ, чувствительный к титранту. На первой стадии титрования титрант расходуется на связывание определяемых ионов. Вблизи т.к.т. происходит резкое возрастание ЭДС электродной пары. Примером подобного титрования является определение SO_4^{2-} -ионов с использованием Pb -ИСЭ, когда в качестве титранта применяют раствор, содержащий Pb^{2+} -ионы. Другой пример – аргентометрическое определение галогенид-ионов титрованием раствором AgNO_3 с Ag -ИСЭ. При T -титрованиях кроме прямого возможно также использование обратного титрования. В этом случае можно применять электрод, чувствительный к титранту или электрод, чувствительный к одному из компонентов вещества, реагирующего с избытком титранта.

Методы титрования могут быть основаны на различных химических реакциях. При анализе природных вод используют осадительное, кислотно-основное и комплексонометрическое титрование.

В начале титрования раствор титранта добавляют достаточно большими порциями ($\approx 0,2$ мл). При приближении к т.к.т. порции титранта уменьшают до $0,005 - 0,01$ мл.

Следует учитывать, что вблизи т.к.т. скорость взаимодействия компонентов реакции уменьшается, а, следовательно, увеличивается время установления равновесного значения потенциала электрода.

При определении т.к.т., являющейся экспериментальным приближением к теоретической эквивалентной точке, используют различные способы.

Способы определения точки конца титрования

Результаты титрования можно представить в интегральном и дифференциальном виде. Точку конца титрования на интегральной кривой титрования находят, проектируя на ось абсцисс (объем титранта) точку максимального изменения ЭДС электродной пары. Однако для повышения точности анализа пользуются дифференциальными методами определения т.к.т. В подобных случаях указанную точку определяют графически, проектируя на ось абсцисс точку экстремума зависимости $\Delta E / \Delta V_T = f(V_T + 0,5 \Delta V_T)$ или расчетным способом нахождения точки, в которой вторая производная $\Delta^2 E / \Delta V^2$ меняет знак или равна нулю.

Для построения дифференциальной кривой титрования рассчитывают значения первых производных между ближайшими точками в области перегиба интегральной кривой. В общем виде результаты подобных расчетов для « n » – точек можно представить в форме таблицы.

Таблица 3. Оформление результатов расчетов первых производных y'

для n -точек кривой титрования в области резкого изменения ЭДС электродной пары

V_i (мл)	$\dots V_{n-2}$	V_{n-1}	V_n
$V_i + 0,5\Delta V$ (мл)	$\dots V_{n-2} + 0,5 \Delta V_{n-1, n-2}$	$V_{n-1} + 0,5 \Delta V_{n, n-1}$	
E_i (мВ)	$\dots E_{n-2}$	E_{n-1}	
\dot{y}	$\dots \dot{y}_{n-1, n-2} = \left(\frac{\Delta E}{\Delta V} \right)_{n-1, n-2}$	$\dot{y}_{n, n-1} = \left(\frac{\Delta E}{\Delta V} \right)_{n, n-1}$	E_n

В табл. 3 V_i и E_i – соответственно объем титранта и ЭДС электродной пары для i -точки интегральной кривой титрования. \dot{y} – значения первой производной в середине отрезков кривой титрования, образованных ближайшими точками. По результатам расчетов строят дифференциальную кривую титрования первого порядка, из которой определяют т.к.т., как сказано выше.

Рассмотренные способы определения т.к.т. достаточно просты и экспрессны и могут использоваться только для почти симметричных кривых титрования. Подобные кривые можно получить, когда определяемый ион и титрант взаимодействуют в соотношении 1 : 1 и градиент электродной функции ИСЭ в этих растворах имеет приблизительно одно и то же значение. Данные условия реализуются лишь при использовании ИСЭ, обратимых к обоим ионам системы, или при использовании двух индикаторных электродов (анионного и катионного) вследствие резкого перехода от анионного отклика к катионному и наоборот.

Достаточно часто при низких концентрациях анализируемого иона не удается зафиксировать резкое изменение ЭДС электродной пары и, следовательно, четко определить т.к.т. В подобных случаях может также отсутствовать значительная часть ветви кривой титрования, обусловленная потенциалзадающим ионом.

Результаты подобных титрований обрабатывают методом Грана – методом математически линеаризованной кривой титрования. Суть метода заключается в экстраполяции линеаризованных кривых титрования на ось абсцисс, на которой в линейном масштабе нанесена концентрация определяемого иона или объем титранта. По оси ординат откладывается функция Грана G . Для математической обработки кривой титрования используют только ту ее часть, где сохраняется однозначная математическая связь между ЭДС электродной пары и концентрацией определяемого вещества C_x . Метод Грана позволяет обходиться без измерения ЭДС электрохимических ячеек в т.к.т., близкой к точке эквивалентности. Установлено, что если число экспериментальных точек, используемых при обработке кривой титрования мало, то эти точки должны быть выбраны таким образом, чтобы они могли представлять как можно большую часть обрабатываемой ветви кривой титрования. Регулирование ионной силы подходящими кондиционерами используется для уменьшения ошибок, связанных с изменением коэффициента активности определяемого иона в ходе титрования. Крутизна электродной функции θ должна быть известна и поддерживаться постоянной лучше, чем ± 1 мВ/рХ.

При титрованиях возможны отклонения на кривых в начале и в конце титрования (см. причины выше). Поэтому лишь при достаточно большом числе измерений можно почти точно установить отклонения от прямой и не использовать при обработке эти участки кривой титрования. При измерении ЭДС элемента с точностью $\pm 0,1$ мВ для условий приближенных к реальным (присутствие мешающих ионов, комплексообразование и т.д.) нужно считаться с ошибкой до 2-3%. Если электродная функция ИСЭ выполняется до и после т.к.т., концентрацию вещества C_x можно определить, используя метод линеаризации каждой из ветвей кривой титрования.

Для простоты понимания обработки результатов титрования методом Грана рассмотрим случай, когда анион «X» реагирует с катионом (титрант) в соотношении 1 : 1. При этом обе ветви кривой титрования имеют возрастающий характер и получены с использованием ИСЭ, чувствительного и к аниону «X» и к катиону.

До т.к.т. ЭДС электрохимической ячейки описывается уравнением Нернста:

$$E = E' - \theta \lg [x]. \quad (28)$$

В ходе титрования концентрация аниона «X» уменьшается в соответствии с выражением:

$$[X] = \frac{C_X V_X - C_T V_T}{V_X + V_T}, \quad (29)$$

где C_X и C_T – молярные концентрации определяемого вещества и титранта, а V_X и V_T – их объемы, соответственно.

Поскольку в т.к.т. $C_T V_{\text{т.к.т.}} = C_X V_X$,

$$[X] = \left(\frac{V_{\text{т.к.т.}} - V_T}{V_X + V_T} \right) \cdot C_T = \left(\frac{V_{\text{т.к.т.}} - V_T}{V_X + V_T} \right) \cdot \text{const}. \quad (30)$$

Тогда уравнение Нернста, характеризующее левую ветвь кривой титрования принимает вид:

$$E = E' - \theta \lg \left(\frac{V_{\text{т.к.т.}} - V_T}{V_X + V_T} \cdot \text{const} \right). \quad (31)$$

После антилогарифмирования получаем из последнего выражения:

$$G' = (V_X + V_T) \cdot 10^{(E' - E) / \theta} \cdot \text{const}^{-1} = (V_{\text{т.к.т.}} - V_T), \quad (32)$$

где $G' = (V_X + V_T) \cdot 10^{(E' - E) / \theta} \cdot \text{const}^{-1}$ – функция Грана, учитывающая разбавление исходного раствора в процессе титрования.

За т.к.т. ИСЭ чувствителен к катиону-титранту «Т».

$$[T] = \left(\frac{V_T - V_{\text{т.к.т.}}}{V_X + V_T} \right) \cdot C_T = \left(\frac{V_T - V_{\text{т.к.т.}}}{V_X + V_T} \right) \cdot \text{const}. \quad (33)$$

Правая ветвь кривой титрования описывается уравнением.

$$E = E'' + \theta \lg \left(\frac{V_T - V_{\text{т.к.т.}}}{V_X + V_T} \cdot \text{const} \right), \quad (34)$$

откуда функция Грана выражается соотношением

$$G'' = (V_X + V_T) \cdot 10^{(E - E'') / \theta} \cdot \text{const}^{-1} = (V_T - V_{\text{т.к.т.}}). \quad (35)$$

Построение функций Грана $G = f(V_T)$ и их экстраполяция на ось абсцисс (V_T) позволяет определить $V_{\text{т.к.т.}}$, поскольку при $G = 0$, $V_{\text{т.к.т.}} = V_T$.

Возможно также использование расчета $V_{\text{т.к.т.}}$ методом наименьших квадратов. В этом случае функции Грана преобразуют в удобные для обработки результатов титрования выражения:

$$\text{до т.к.т.: } V_i = V_{\text{т.к.т.}} - G_i = V_{\text{т.к.т.}} - (V_x + V_T) \cdot 10^{(E' - E')/\theta} \cdot \text{const}^{-1}, \quad (36)$$

$$\text{за т.к.т.: } V_i = V_{\text{т.к.т.}} + G_i = V_{\text{т.к.т.}} + (V_x + V_T) \cdot 10^{(E - E'')/\theta} \cdot \text{const}^{-1}. \quad (37)$$

Точку конца титрования рассчитывают из соотношения

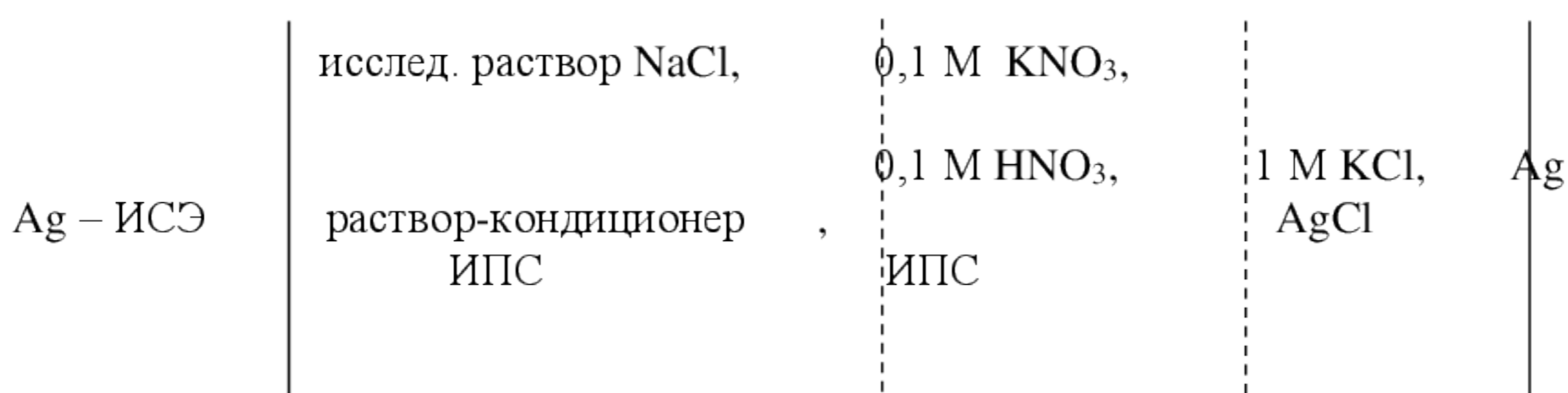
$$V_{\text{т.к.т.}} = \frac{\sum G_i^2 \sum V_i - \sum G_i \sum G_i V_i}{n \sum G_i^2 - (\sum G_i)^2}, \quad (38)$$

где G_i и V_i – соответственно функция Грана и объем титранта для i -точки кривой титрования; n – число обрабатываемых точек.

Значения констант E' и E'' выбирают таким образом, чтобы до т.к.т. значения ΔE уменьшались, а за т.к.т. – возрастали с ростом величины V_T .

Пример определения точки конца титрования

В стеклянный стаканчик отбирают мерной пипеткой точно 10 мл 0,0200 М стандартного раствора NaCl (осч), добавляют 10 мл раствора-кондиционера, содержащего 0,1 М KNO₃ (чда) в 0,1 М растворе HNO₃ (чда), и 30 мл изопропилового спирта, ИПС, (чда). В процессе перемешивания магнитной мешалкой в течение 5-10 мин смесь охлаждается до комнатной температуры. В качестве титранта используют 0,1044 М раствор AgNO₃ (чда). Титрование проводят с использованием электрохимической ячейки с переносом, содержащей Ag – ИСЭ и электрод сравнения с двойным жидкостным соединением. Внутренний раствор электрода сравнения – 1 М раствор KCl (чда); электролитический ключ заполнен раствором-кондиционером с добавкой изопропанола 1 : 3. Схема электрохимической ячейки может быть представлена следующим образом:



Конструктивно электрохимическая ячейка данного типа представлена на рис. 4. ЭДС указанной ячейки измеряют с помощью цифрового вольтметра ЦЧ 1413.

А. Графическое и расчетное определение т.к.т. по интегральной и дифференциальной кривым титрования

В табл. 3 и на рис. 5 представлены результаты титрования, из которых следует, что в точке конца титрования соответствует $V_{\text{AgNO}_3} = 1,915$ мл. Это подтверждается методом линейной интерполяции. Поскольку последнее положительное и первое отрицательное (при $V_i = 1,92$ мл) значения \ddot{y} равны по абсолютной величине, то в т.к.т. $V_{\text{AgNO}_3} = 1,92 - 0,5 \Delta V = 1,915$ мл. Из этих данных следует, что $C_{\text{NaCl}} = 1,999 \cdot 10^{-2}$ М и отклонение от теоретического значения $C_{\text{NaCl}} = 2,000 \cdot 10^{-2}$ М составляет $-0,05\%$.

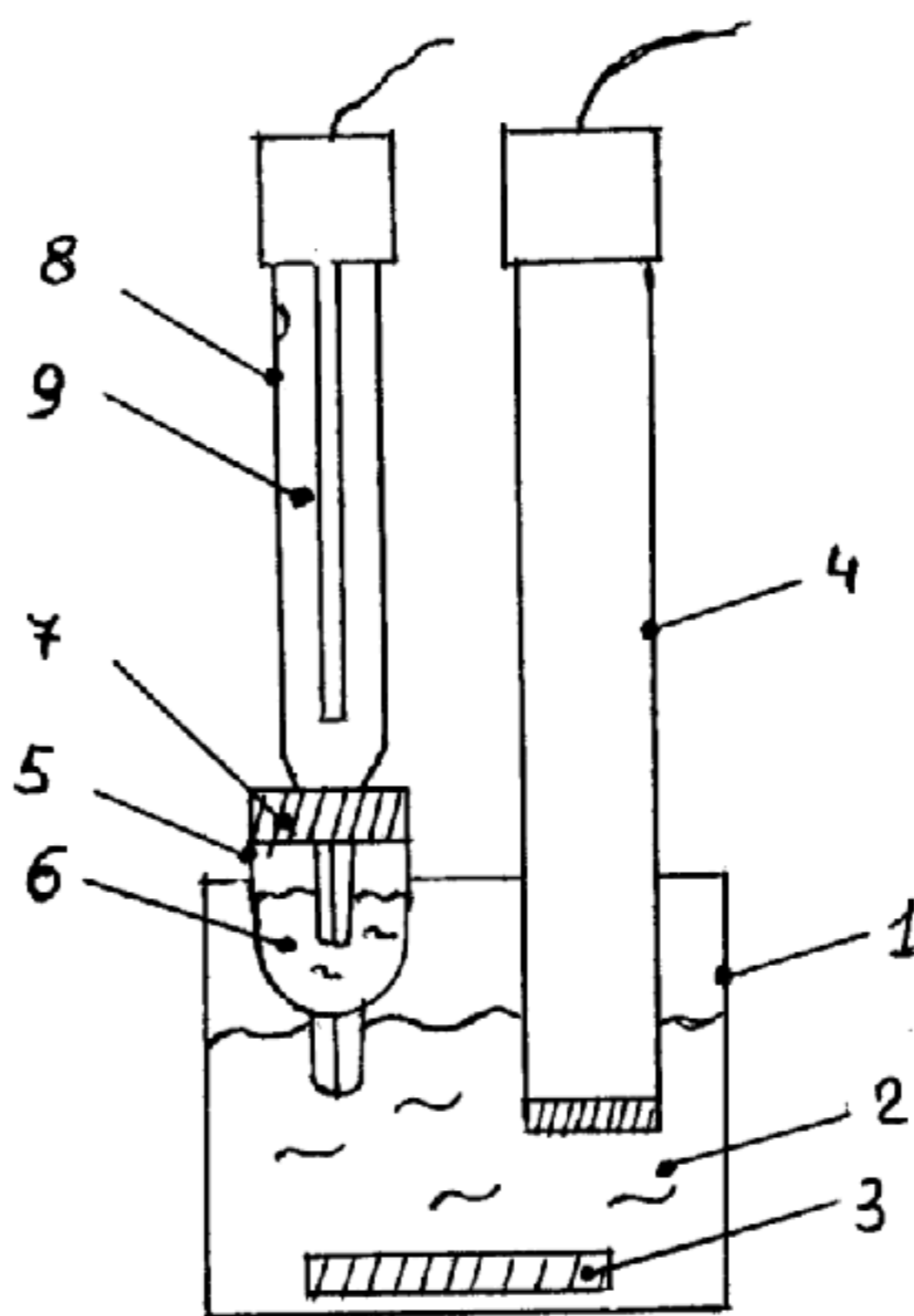


Рис. 4. Конструкция

1 – электрод с переносом;
 2 – электрод;
 3 – электрод;
 4 – Ag – иСЭ;
 5 – магнитный стержень;
 6 – раствор-кондиционер;
 7 – резиновая пробка;
 8 – электрод сравнения;
 9 – 1 М раствор КСl

Таблица 4. Результаты потенциометрического титрования
 0,0200 М раствора NaCl раствором 0,1044 М AgNO₃

V_i , мл	E_i , мВ	$V_i + 0,5 \Delta V$, мл	$\dot{y} = \frac{\Delta E}{\Delta V}$	$\ddot{y} = \frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$
1,84	169,0			
		1,850	350	
1,86	176,0			
		1,870	475	
1,88	185,5			+15500
		1,885	630	
1,89	191,8			+29000
		1,895	920	
1,90	201,0			+16800
		1,905	2600	
1,91	227,0			+400000
		1,915	6600	

1,92	293,0			-400000
		1,925	2600	
1,93	319,0			-134000
		1,935	1260	
1,94	331,6			-36000
		1,945	900	
1,95	340,6			-26000
		1,955	640	
1,96	347,0			

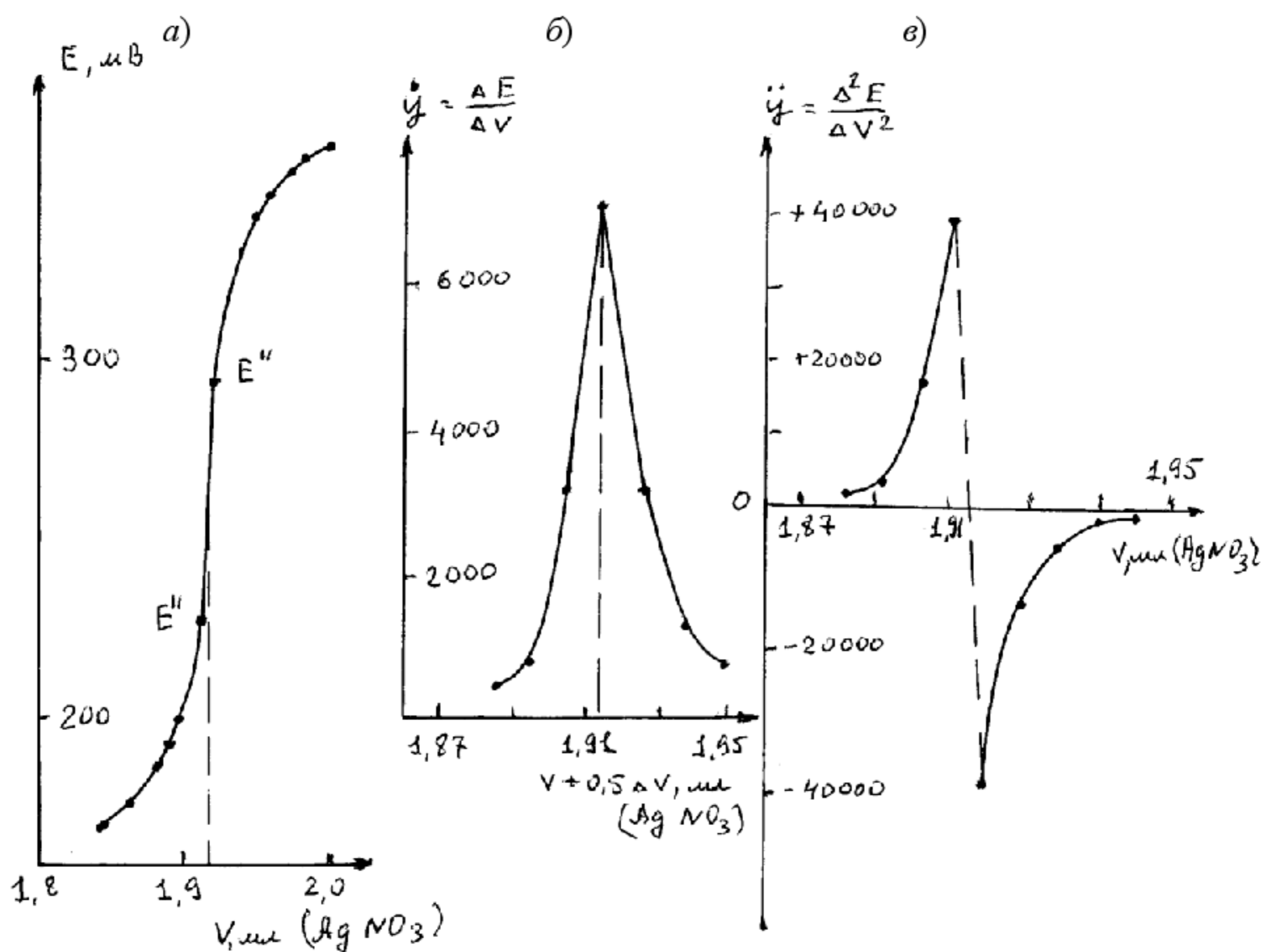


Рис. 5. Кривые титрования 0,02 М раствора NaCl раствором 0,1044 М AgNO₃:

- а) интегральная кривая;
 б) дифференциальная кривая первого порядка;
 в) дифференциальная кривая второго порядка
Б. Определение точки конца титрования графической экстраполяцией функции Грана и расчетным методом наименьших квадратов

Исходные данные, а также результаты обработки выборки точек интегральной кривой титрования представлены в табл. 4 и на рис. 6.

Обработка левой ветви кривой титрования

Для упрощения расчета (оперирования малыми числами) используем выражение функции Грана: $G_i = [(V_x + V_i) \cdot 10^{(E'-E)/\theta}] \cdot 10^{-1}$, где $\theta = 59 \text{ мВ} / \text{pAg}$ и $E' = 227,0 \text{ мВ}$.

Таблица 5. Результаты обработки левой ветви кривой титрования графическим методом Грана

V_i (мл)	E_i (мВ)	G_i	$(G_i)^2$	$G_i V_i$
(1,82)	(165,7)	(12,930)	—	—
1,84	169,0	11,388	129,68	20,954
1,86	176,0	8,6793	75,330	16,143
1,88	185,5	6,0009	36,011	11,282
1,89	191,8	4,6966	22,058	8,8766
1,90	201,0	3,2828	10,777	6,2373
(1,91)	(227,0)	(1,1910)	—	—
$\Sigma V_i =$ 9,37		$\Sigma G_i =$ 34,047	$\Sigma G_i^2 =$ 273,85	$\Sigma G_i V_i =$ 63,493
$n = 5; (\Sigma G_i)^2 = 1159,2; \Sigma G_i^2 \Sigma V_i = 2565,9; \Sigma G_i \Sigma G_i V_i = 2161,7.$				

$$V_{\text{т.к.т.}} = V_{\text{AgNO}_3} = \frac{\Sigma G_i^2 \Sigma V_i - \Sigma G_i \Sigma G_i V_i}{n \Sigma G_i^2 - (\Sigma G_i)^2} = \frac{2565,9 - 2161,7}{5 \cdot 273,85 - 1159,2} = 1,924 \text{ мл.}$$

Расчетное определение т.к.т. дает значение $V_{\text{AgNO}_3} = 1,924 \text{ мл}$ что соответствует $C_{\text{NaCl}} = 2,008 \cdot 10^{-2} \text{ М}$. Стандартное отклонение от теоретического значения $C_{\text{NaCl}} = 2,000 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ составляет + 0,43%.

Графическое определение т.к.т. (см. рис. 6) дает значение $V_{\text{AgNO}_3} = 1,923 \text{ мл}$ и $\Delta = +0,35\%$.

Обработка правой ветви кривой титрования

Используем выражение функции Грана: $G_i = [(V_x + V_i) \cdot 10^{(E-E'')/\theta}] \cdot 10^{-1}$, где $\theta = 59 \text{ мВ} / \text{pAg}$ и $E'' = 293,0 \text{ мВ}$.

Таблица 6. Результаты обработки правой ветви кривой титрования графическим методом Грана

V_i (мл)	E_i (мВ)	G_i	$(G_i)^2$	$G_i V_i$
		38		
1,93	319	3,2903	10,826	6,3503
1,94	331,6	5,3861	29,010	10,449

$$n = 6; (\Sigma G_i)^2 = 2807,8; \Sigma G_i^2 \Sigma V_i = 6539,4; \Sigma G_i \Sigma G_i V_i = 5509,8.$$

$$V_{\text{т.к.т.}} = \frac{\Sigma G_i^2 \Sigma V_i - \Sigma G_i \Sigma G_i V_i}{n \Sigma G_i^2 - (\Sigma G_i)^2} = \frac{6539,4 - 5509,8}{6 \cdot 557,49 - 2807,8} = 1,916 \text{ мл.}$$

Для т.к.т. расчетное значение $V_{\text{AgNO}_3} = 1,916$ мл, что соответствует $C_{\text{NaCl}} = 2,001 \cdot 10^{-2}$ м, тогда $\Delta = +0,05\%$.

При графическом определении т.к.т. (см. рис. 6) $V_{\text{AgNO}_3} = 1,917$ мл, тогда $C_{\text{NaCl}} = 2,001 \cdot 10^{-2}$ м и $\Delta = +0,05\%$.

Полученные данные наглядно подтверждают вышеизложенные положения, относящиеся к обработке кривых титрования методом Грана. До т.к.т. на отклик Ag – ИСЭ оказывают влияние окклюзия Ag^+ -ионов на частицах AgCl, образующихся в ходе титрования, и непостоянство $K_{\text{S,AgCl}}$. При обработке правой ветви кривой титрования (за т.к.т.) погрешность определения V_{AgNO_3} в т.к.т. в ≈ 10 раз меньше вследствие отсутствия помех, влияющих на отклик Ag – ИСЭ.

G

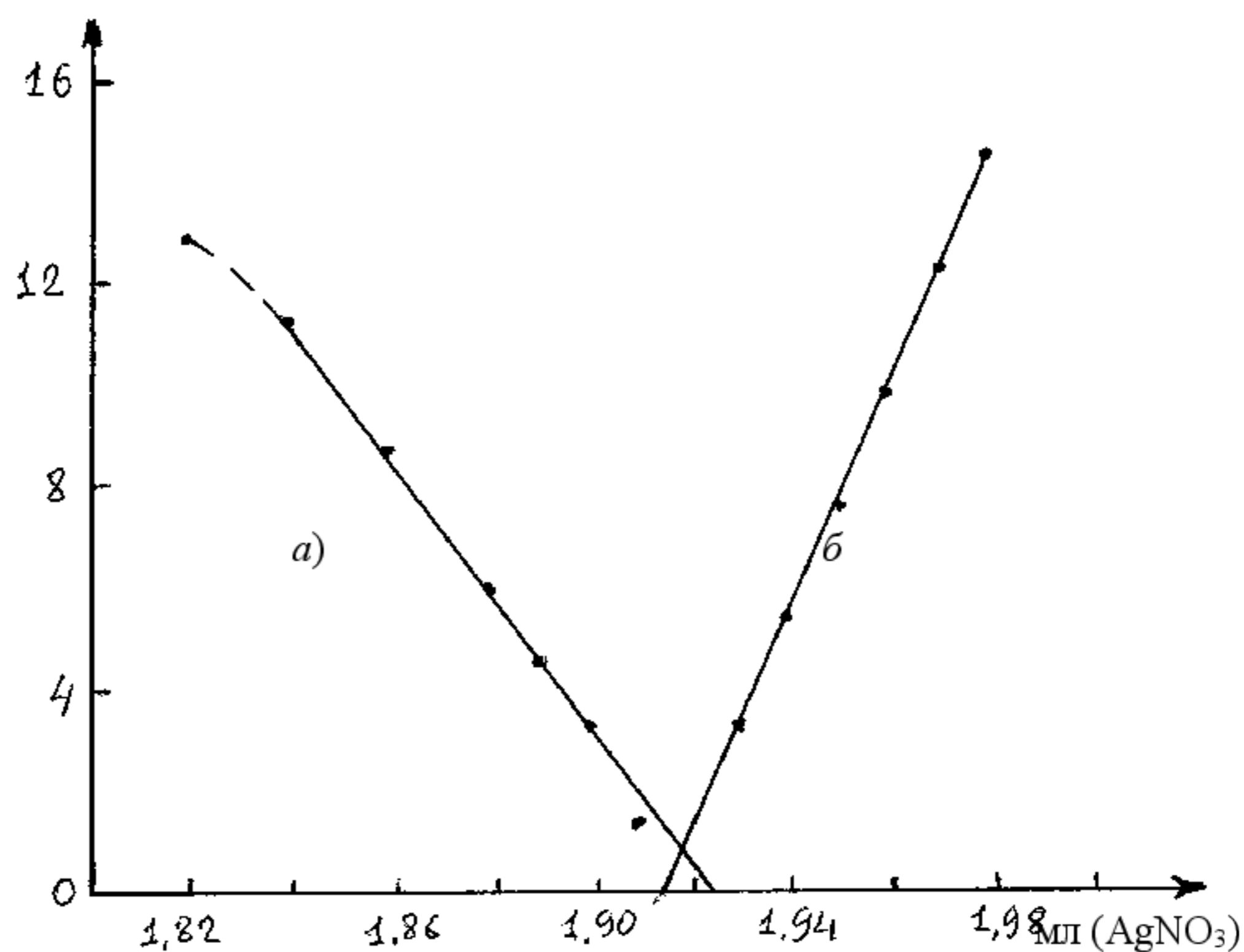


Рис. 6. Результаты обработки кривой титрования методом Грана:

a) для левой ветви; *б)* для правой ветви

1.4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД

Рассматриваемые ниже методы основаны на измерении пропускания, поглощения и рассеяния света растворами определяемых веществ. При анализе природных вод наиболее часто используют следующие фотометрические методы анализа: фотоколориметрию, спектрофотометрию, нефело- и турбидиметрию.

Спектро- и фотометрия основаны на законе Бугера-Ламберта-Бера, т.е. на способности определяемого вещества в растворе поглощать электромагнитное излучение в области $\approx 400 - 800$ нм. Подобное поглощение электромагнитного излучения обусловлено электронными переходами внешних валентных электронов в окрашенных веществах, находящихся в растворенном состоянии. Химическая форма, концентрация и природа анализируемого вещества определяют характер и величину светопоглощения (абсорбционности) в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \varepsilon Cl, \quad (39)$$

где ε – молярный коэффициент светопоглощения, обусловленный природой вещества, длиной волны электромагнитного излучения и температурой окружающей среды; C – молярность вещества в растворе с толщиной поглощающего слоя l .

Для сильно окрашенных соединений среднее значение молярного коэффициента поглощения составляет $\epsilon \approx n (10^4 - 10^5) \text{ л / (моль} \cdot \text{см)}$.

Закон Бугера-Ламберта-Бера справедлив только для разбавленных растворов с постоянным показателем преломления и при определенных экспериментальных условиях. Перед проведением анализа необходимо графическим методом определить область концентраций анализируемого вещества, в которой зависимость $D = f(c)$ имеет обратимый линейный характер, т.е. подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера.

Фотометрический анализ природных вод выполняется в несколько стадий. Сначала раствор фильтруют и, если необходимо, разбавляют. Затем обеспечивают оптимальное значение pH раствора и достаточный для полного протекания реакции избыток реагента. С помощью наиболее избирательной цветной реакции получают окрашенную аналитическую форму определяемого вещества.

Далее в наилучших технических условиях (длина волны, ширина спектральной линии, ее интенсивность) регистрируют аналитический сигнал. Светопоглощение раствора аналитической формы вещества измеряют относительно раствора сравнения, поглощение которого принимают за оптический нуль. Раствор сравнения должен содержать все исходные вещества, за исключением определяемого.

В неорганическом фотометрическом анализе природных вод чаще всего используют реакции комплексообразования определяемых веществ с неорганическими и органическими реагентами. Для достижения избирательности подобных реакций используют маскирующие реагенты, связывающие мешающие вещества в малодиссоциирующие комплексы. Кроме того, избирательность реакций достигается получением характерной окраски аналитической формы вещества, отличающейся от окраски побочных продуктов. Используют также и другие приемы.

Фототурбидиметрия и фотонелометрия

Данные методы основаны на переведении определяемого компонента в нерастворимое состояние с последующим его количественным определением в зависимости от интенсивности помутнения раствора. Эти методы применяют при анализе таких веществ, для которых неизвестны цветные реакции, обычно используемые в фотометрии.

Главным условием успешного применения указанных методов является возможность получения наименее растворимых в воде веществ, образующих устойчивые во времени микродисперсные гетерогенные системы.

Формирование в растворе осадка, находящегося во взвешенном состоянии, зависит от условий его осаждения: концентрации реагирующих растворов, температуры, pH раствора, скорости добавления реагента – осадителя и т.д. Поэтому рассматриваемые методы обладают невысокой $\approx 5\%$ воспроизводимостью, хотя и достаточно хорошей чувствительностью (нижним пределом обнаружения).

На практике агрегативная устойчивость системы определяется факторами термодинамического и кинетического характера. Межфазные взаимодействия такие, как столкновение частиц, диффузия, электростатическое взаимодействие и др. устраняют введением в анализируемый раствор сильных электролитов, а скорость коагуляции снижают увеличением вязкости растворов.

При прохождении через гетерогенную дисперсную систему световой поток ослабляется за счет эффектов рассеяния и поглощения частицами дисперсной системы:

$$I_0 = I_a + I_r + I_t, \quad (40)$$

где I_0 , I_a , I_r , I_t – интенсивности соответственно падающего, поглощенного, рассеянного и прошедшего световых потоков.

Турбидиметрия основана на измерении интенсивности светового потока I_t , прошедшего через дисперсную систему. Если принять рассеянный световой поток условно поглощенным, то основное уравнение турбидиметрии аналогично уравнению Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \lg (I_0 / I_t) = tl = klc, \quad (41)$$

где t – коэффициент мутности среды; l – толщина слоя; k – эмпирическая константа.

Нефелометрия – основана на измерении интенсивности светового потока I_r , рассеянного дисперсной системой перпендикулярно падающему световому потоку. В нефелометрическом методе используют уравнение

$$I_r = kc, \quad (42)$$

где c – объемная концентрация взвешенных частиц; k – эмпирическая константа.

Линейность градуированного графика нарушается, если размер частиц превышает $0,1 \lambda$. По сравнению с турбидиметрией нефелометрия обладает более высокой чувствительностью, что объясняется прямым измерением аналитического сигнала.

Фотометрическое титрование

Суть фотометрического титрования заключается в регистрации изменения светопоглощения (или пропускания) анализируемого раствора в ходе титрования. По результатам этих измерений в координатах $D = f(V_T)$, где V_T – объем титранта с известной концентрацией C_T , строят кривую титрования и по излому на ней или по перегибу находят точку конца титрования т.к.т. В пределах ошибки определений можно считать, что объем титранта в т.к.т. по величине совпадает с эквивалентным объемом титранта или близок к нему.

Тогда концентрация определяемого вещества в исходном образце раствора C_x может быть рассчитана по формуле:

$$C_x = \frac{C_T \cdot V_{\text{т.к.т.}}}{V_a} \cdot P, \text{ моль экв./л}, \quad (43)$$

где $V_{\text{т.к.т.}}$ – объем титранта, соответствующий т.к.т., мл; V_a – объем аликвоты анализируемого раствора, мл; P – величина разбавления исходного анализируемого раствора.

В фотометрическом титриметрическом анализе используют химические реакции, применяемые в титриметрии. При анализе природных вод наиболее важными являются реакции комплексообразования. Это относится в первую очередь к определению ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

В рассматриваемом методе концентрацию вещества находят по расходу титранта. Поскольку точность измерения V_T выше точности изменения светопоглощения, фотометрическое титрование является более точным методом, чем простая фотометрия. Иногда данный метод позволяет определить концентрацию нескольких компонентов однократным титрованием. В этом случае на кривой титрования фиксируют несколько т.к.т.

Основная литература:

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. М.: Дрофа. 2005. 365 с

