

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

Е.В. Сальникова

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Учебное пособие

Рекомендовано ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки, входящим в состав укрупненной группы направлений подготовки 04.00.00 Химия

Оренбург
2021

УДК 543(075.8)
ББК 24.4я73
С 16

Рецензент – доцент, кандидат технических наук Т.Ф. Тарасова

Сальникова, Е.В.

С 16 Химический анализ объектов окружающей среды : учебное пособие /
Е.В. Сальникова ; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2021. – 115 с.
ISBN

В учебном пособии изложены рекомендации для выполнения аналитических исследований, правила отбора и подготовки образцов, а также ряд методик выполнения исследований на конкретные показатели, обуславливающие пригодность почвы и воды к использованию в различных целях.

Пособие предназначено обучающимся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки, входящим в состав укрупненной группы направлений подготовки 04.00.00 Химия.

Издание будет полезным студентам, аспирантам, занимающихся вопросами экологии и охраны окружающей среды, а также слушателям курсов по дополнительной квалификации «Лаборант химического анализа».

Выражаю благодарность Мишуковой Т.Г. за оказанную помощь.

УДК 543(075.8)
ББК 24.4я73

ISBN

© Сальникова Е.В., 2021
© ОГУ, 2021

Содержание

Введение	5
1 Рекомендации по выбору аналитических методов	7
1.1 Интервал концентраций загрязнений	8
1.2 Требуемая точность	8
1.3 Специфичность	10
1.4 Время, необходимое для выполнения анализа	11
1.5 Стоимость анализов	12
2 Пробоотбор и пробоподготовка	13
2.1 Пробоотбор почвы	15
2.2 Отбор проб воды	20
3 Лабораторная работа 1. Исследование почвы	33
3.1 Приготовление солевой и водной вытяжек почв	33
3.2 Определение кислотности почвы	35
3.3 Электрометрическое (потенциометрическое) измерение рН	36
3.4 Определения интенсивности выделения CO_2 из почвы	37
3.5 Определение анионов в почве	40
3.6 Определение катионного состава почвы	50
3.7 Определение активности каталазы и уреазы в почвах. Определение активности пероксидазы, полифенолоксидазы в почвах	57
3.8 Определение органического вещества почвы (гумуса) методом И.В. Тюринна	60
3.9 Контрольные вопросы	64
4 Лабораторная работа № 2 Исследование воды	65
4.1 Определение содержания сухого остатка в воде	65
4.1.1 Определение содержания сухого остатка выпариванием с содой	66
4.2 Определение содержания железа в питьевой воде	68
4.3 Определение массовой концентрации меди в воде с использованием диэтилдитиокарбамата свинца	70
4.4 Определения хлор-ионов в воде потенциометрическим методом	73
4.5 Определение нитратов с салицилатом натрия в воде	74

4.6	Определение окисляемости воды	77
4.7	Определение хлорорганических пестицидов в воде	80
4.8	Определение неорганических ионов методом капиллярного электрофореза ..	84
4.9	Контрольные вопросы.....	90
5	Тесты.....	91
	Список использованных источников	113
	Приложение А.....	115

Введение

Анализом объектов окружающей среды аналитики начали заниматься довольно давно. Однако с конца прошлого столетия понадобилось определять множество ранее не определявшихся компонентов, прежде всего, органических веществ, среди них, так называемые супертоксианты (диоксины, некоторые пестициды). Совершенно новой проблемой стала необходимость регулярного (непрерывного) получения и переработки очень большого объема химико-аналитической информации, требуемой для всесторонней оценки загрязнения окружающей среды.

Анализ объектов окружающей среды с того же времени стал, вероятно, самым популярным направлением нашей науки, полем деятельности многих тысяч аналитиков-исследователей и огромного числа работников контрольно-аналитических лабораторий. В сферу аналитического контроля входят практически все объекты: вода, воздух, почва, растения, пища, корма животных и прочее. Система мониторинга – это система наблюдений, получения информации за состоянием природной среды. Отсюда непосредственно вытекает, что выбираемые для мониторинга показатели должны быть, по возможности, просты, а методы доступны, в том числе для сравнительно небольших лабораторий, не располагающих дорогостоящим оборудованием. Благодаря относительно простой технике выполнения анализа, надежности и высокой точности результата химические методы анализа широко применяются в целях контроля и наблюдения за состоянием объектов природной среды. Наряду с ними физико-химические методы получают все более широкое распространение в системе мониторинга, благодаря высокой скорости и автоматизации при выполнении отдельных анализов, а также при исследовании воды и почвы на отдельные компоненты, определение которых классическими химическими методами достаточно затруднительно.

Сведения о химическом составе вод широко применяется специалистами различных областей. Так, при поиске и разведке месторождений полезных ископаемых сведения о солевом составе пластовых вод могут дать полезные сведения для оценки сохранности или разрушения нефтяных залежей; для специалиста по водоснабжению и канализации вопрос химического состава воды является насущным, поскольку без этих знаний нельзя принимать решение о выборе и разработке методов очистки природной воды, идущей для производственного и питьевого использования, при контроле действующих очистных сооружений.

Химический состав почв является одним из основных факторов почвенного плодородия, отражаясь в химическом составе пищевых продуктов растительного и животного происхождения. Достоверные данные о состоянии почвы на основе химического анализа позволяют грамотно применять аграрные методики для получения максимального урожая, решать вопрос о необходимости внесения или исключения химикатов в грунт. На этапе проектирования при возведении строительных сооружений сделать правильный выбор материалов, оценить прочность и срок эксплуатации, а при укладке трубопроводных магистралей принять предупредительные меры в вопросах усадки оборудования, влияния коррозии, избежать неисправностей спецтехники из-за особенностей грунта.

Целью дисциплины «Химический анализ объектов окружающей среды» является освоение студентами основных подходов к анализу природных объектов: воздуха, вод, почв, как на основные компоненты, так и на элементы-токсиканты.

1 Рекомендации по выбору аналитических методов

Первая задача аналитика – выбор таких методов, которые в соответствии с заданием дали бы необходимую информацию при требуемой скорости выполнения анализа и надёжности получаемых результатов, притом с минимальными расходами на оплату персонала и материалов.

Часто право свободного выбора методов ограничивается существующими определёнными предписаниями или техническими условиями. Эти стандарты не всегда разрешают возникающие задачи наилучшим образом. Чтобы этими методами могло воспользоваться большее число аналитиков, стараются избегать в них введения новейших инструментальных методов, хотя последние быстры в выполнении и дают самую широкую информацию, но стоят дорого и требуют специально обученного обслуживающего персонала.

Часто при анализе объектов природного характера встречаются с обстоятельствами (например, необычными сопутствующими и мешающими веществами), которые не были предусмотрены в «стандартных методах», но которые надо учитывать и соответственно включать в ход анализа дополнительные мероприятия.

Требования к точности и чувствительности в отдельных случаях могут быть исполнены более быстрыми или упрощёнными методами анализа, или же, наоборот, эти требования могут быть настолько высокими, что стандартные методы уже могут не удовлетворить.

В это же время для определения неорганических примесей в воде, почве существование стандартных методов в основном решает проблему выбора, а в случае органических веществ дело обстоит по-другому. Вследствие многообразия существующих и предполагаемых органических примесей и существования многочисленных новых, недавно разработанных инструментальных методов, химику предоставляется большой простор для выбора наиболее подходящего в

данных обстоятельствах метода; но чтобы сделать такой выбор химик должен знать все существующие на данный момент методы.

При выборе метода анализа следует исходить из следующих данных: возможный интервал концентраций определяемого компонента, требуемая точность, специфичность, допустимое время и приемлемая стоимость анализа.

1.1 Интервал концентраций загрязнений

Органические загрязнения в различных пробах воды и почвы существуют в широком интервале концентраций, отличающихся друг от друга на несколько порядков. Многие вещества уже в исключительно малых концентрациях вызывают изменения качества объекта и обнаруживаются при испытании воды на запах и вкус, и тогда от аналитика требуются количественные данные, полученные на основании объективных химических и физических измерений.

В промышленных сточных водах или в районах экологически чрезвычайных ситуаций загрязнения находятся в высоких концентрациях, определение их может проводиться удобными макрометодами, дающими очень точные результаты. В зависимости от предполагаемых колебаний концентраций, пробы отбирают более или менее часто, а если есть возможность, используют непрерывно действующие автоматические приборы.

1.2 Требуемая точность

Выражение «точность метода анализа» связано с понятием «чувствительность», «воспроизводимость» и «правильность». Чувствительностью метода определения называют наименьшее количество вещества («открываемый

минимум» по Фрайглю) или наименьшую концентрацию («предельная концентрация» искомого вещества) в объекте, которые определяются данным методом с требуемой надёжностью. Чувствительность устанавливают с учётом значения холостого опыта, проводимого со всеми реактивами, но с дистиллированной водой вместо анализируемой пробы в случае исследования воды и со стандартным раствором в случае исследования почвы, при совершенно идентичных условиях. Из большего числа проведённых холостых определений определяют стандартное отклонение (S) по формуле:

$$S = \pm \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

где x_i – результат отдельного определения;

\bar{x} – среднее значение всех определений;

n – количество определений

Если результат анализа совпадает со средним значением холостого определения, считают, что определяемое вещество отсутствует. Если при анализе пробы при проведении нескольких определений получают значение ($\bar{x} + S$), это доказывает, что присутствие искомого вещества обнаружено с надёжностью 68% . Если полученное значение превышает среднее значение холостого опыта на $2S$, то надёжность повышается на 95%, а если на $3S$ – до 99,7%

«Стандартным» отклонением S (иногда его выражают в процентах от среднего значения и тогда называют «относительным», стандартным отклонением или «коэффициентом вариации») характеризуется «воспроизводимость» измерения, но не его правильность, поскольку в ходе определения могут быть сделаны систематические ошибки при выполнении измерений из-за присутствия мешающих примесей, приводящих к повышенным результатам или к частичной потере определяемого вещества.

«Правильность» метода анализа доказывается либо, проводя параллельно тоже определение известным надёжным «арбитражным» методом или, лучше, анализируя параллельно эталонные растворы, приготовлением в дистиллированной воде точно взятых навесок определяемого вещества с добавлением мешающих веществ в тех концентрациях, в каких они могут быть в пробе.

Требуемая чувствительность используемого метода определяется целью анализа. Если речь идёт об определении токсичного вещества, то минимальная концентрация, обнаруживаемая методом должна быть не выше одной десятой части от известного порогового значения токсичности этого вещества.

При такой постановке достаточна воспроизводимость, характеризуемая стандартным отклонением ± 5 от измеряемой величины, что легко достигается обычными титриметрическими, фотометрическими или полярографическими методами. Если о пороговой концентрации определяемого вещества имеются лишь очень неточные данные, не имеет смысла стремиться к высокой в процентном отношении воспроизводимости.

Воспроизводимость, превышающая ± 1 от измеряемой величины, едва ли необходима; так при анализе природных объектов часто можно удовлетвориться методами определения, приводящими к результатам относительным стандартным отклонением $\pm 10-20$ %. (от 10 % до 20 % в большую или меньшую сторону). В принципе, не следует стремиться к большей точности, чем это действительно необходимо, лучше сэкономить на времени и стоимости анализа.

1.3 Специфичность

С вопросом о правильности результата анализа тесно связана специфичность применяемого метода. Требования в отношении специфичности метода зависят от цели и условий анализа. Бывают случаи, когда требуется

обнаружить совершенно определенное индивидуальное вещество, например, если вред наносится одним из пестицидов, и установить причину его появления в объекте окружающей среды. В других случаях вполне достаточно определить группу веществ с одинаковым действием, например, для определения детергентов, поскольку в данном случае не следует делать различия между биологическими легко окисляемыми (мягкими) детергентами и биологически стойкими (жесткими) детергентами.

В одних случаях желательно по возможности охватить определением сумму всех органических веществ в пробе воды или почвы, в других – надо ограничиться определением лишь тех органических веществ, которые окисляются микроорганизмами в определенное установленное время.

Усиление требований к аналитическим методам в отношении их специфичности имеет следствием, как правило, увеличение расходов на анализ. Например, если группу веществ типа фенолов требуется разделить на отдельные индивидуальные фенолы, то нельзя ограничиться применением группового реактива, а следует предусмотреть использование метода их разделения, что осуществляется главным образом с помощью хроматографии. Особенно трудно выполнить требования о специфичности, если надо изолировать отдельные вещества с особо токсичным действием, но не обладающие общими для них специфичными химическими свойствами, так что их нельзя выделить в виде одной группы соединений, однородных химически и аналитически. Это имеет место, например, при определении канцерогенных ароматических углеводов.

1.4 Время, необходимое для выполнения анализа

Время, необходимое для выполнения анализа, может иметь значение в двух отношениях. Прежде всего, с ним может быть связана оплата персонала, если она производится по фактически проводимой работой над пробой (время,

необходимое для выполнения операций), при этом время простоя в процессе работы меньше учитывается. Существенно более важным в зависимости от того, каким последствиям продолжительности анализа может привести, является промежуток времени от начала выполнения анализа до предоставления его результатов. Если залповый сброс вредных веществ может вызывать опасные последствия, а борьба с ними должна проводиться в кратчайшие сроки, то чаще всего целесообразно применять лишь ускоренные методы анализа, а лучше проводить анализ серии проб.

Выбор подходящего метода анализа связан также с тем, надо ли выполнить один единственный анализ или небольшой цикл анализов, или же большую серию анализов в течение продолжительного времени. Надо учитывать то, что автоматические инструментальные методы анализа требуют предварительной калибровки, на которую расходуется немало времени, что, как правило, окупается только если проводится большая серия анализов.

1.5 Стоимость анализов

Принято, что заказчик всегда осведомлен о предполагаемой стоимости анализа с целью исключения положения, когда последняя не отвечает ценности достигнутой информации. В последнее время широкие круги общественности уже осознали актуальность и важность защиты водоемов и почвенного покрова, что обеспечивает, как правило, ассигнование достаточных средств на выполнение анализа этих объектов. Не следует опасаться больших расходов на приобретение аппаратуры, дающей широкую информацию о составе большого числа проб или предоставляет возможность получить экономию на оплате персонала. Следует помнить, что стоимость анализов всегда является лишь небольшой частью средств используемых для охраны природной среды и плохое оборудование аналитических лабораторий может привести к невыполнению необходимых

защитных мероприятий или к ошибочному вложению в производство капиталов, во много раз превышающих экономию на стоимость анализов.

2 Пробоотбор и пробоподготовка

Любое аналитическое определение включает четыре этапа:

- 1) пробоотбор;
- 2) пробоподготовка;
- 3) собственно химический анализ (измерение аналитического сигнала как функции содержания в пробе интересующих компонентов);
- 4) статистическая обработка результатов анализа.

При этом этап пробоподготовки делится на две стадии.

Целью первой предварительной стадии является получение пробы определенной массы и гранулометрического состава; основные операции на этой стадии – измельчение пробы и ее сокращение. Целью второй, окончательной стадии пробоподготовки является перевод пробы в такое состояние, которое требуется для анализа при помощи аналитического прибора; операции на этой стадии – вскрытие пробы, разделение и концентрирование компонентов. Весь комплекс операций на этапах пробоотбора и пробоподготовки называется опробованием.

При правильном выборе метода анализа достоверность результатов химического анализа в значительной мере зависит от правильного отбора пробы и ее подготовки для анализа, поскольку погрешности, допущенные на этих этапах, приводят к искажению конечных результатов химического анализа даже при самом тщательном выполнении этого этапа исследования.

Пробоотбор – это операция, при которой происходит отбор достаточного количества представительной части исследуемого материала (объекта), состав и свойства которой идентичны составу и свойствам материала как целого.

Отбор проб при анализе материала, представленного в больших количествах (вода, почвы, руда, концентрат, уголь, шлак и прочее), начинают с составления генеральной (первичной, начальной, общей, суммарной, объединенной, исходной) пробы. Генеральную пробу, характеризующую данную партию материала, получают объединением необходимого числа точечных (разовых, частных, единичных) проб (рисунок 1).

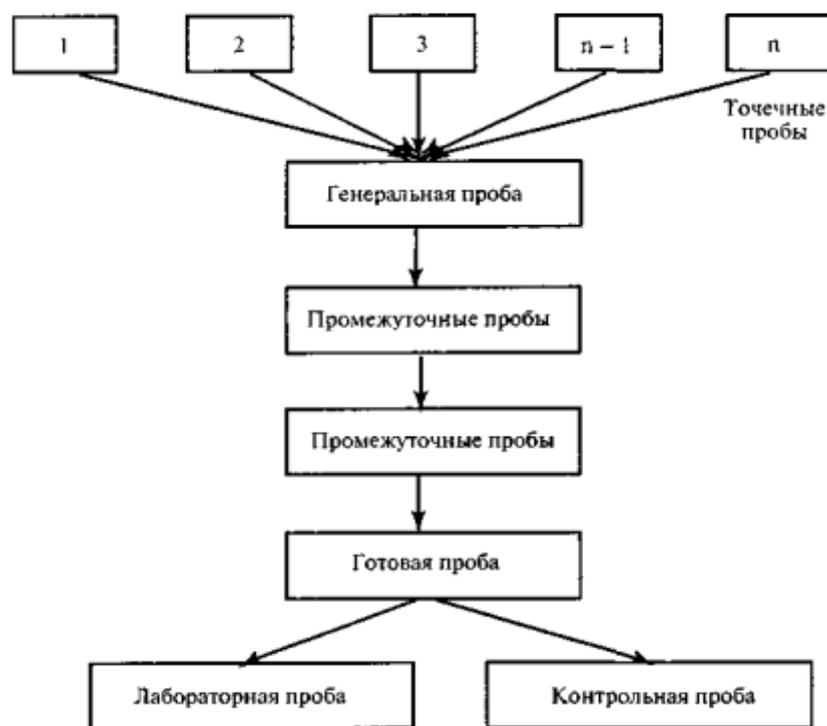


Рисунок 1 – Виды проб

Точечная проба – это часть объекта, которую отбирают за один прием (за одну операцию) из разных точек и из различных по глубине слоев в определенный момент времени. Она характеризует качество опробуемого материала в одном месте или на определенном уровне.

При использовании одного или нескольких циклов разделки получают промежуточные (или частичные) средние пробы, которые разделяют так же как и генеральную пробу, в результате чего масса их последовательно уменьшается до тех пор, пока не будет получена готовая (средняя, сокращенная, товарная) проба. Путем сокращения готовой пробы получают лабораторную (паспортную, сертификатную) пробу, предназначенную для проведения всех видов лабораторных испытаний и контрольную (арбитражную, архивную, дубликатную, резервную) пробу, которую хранят на случай проведения повторных, арбитражных или других контрольных испытаний.

Лабораторная (или паспортная) проба – это конечная промежуточная проба или, другими словами, сокращенная генеральная проба, поступающая в лабораторию для анализа. Состав ее должен быть тождествен среднему составу как всех промежуточных и генеральной проб, так и всей партии опробуемого материала. В зависимости от назначения масса лабораторной пробы различна. В среднем она колеблется от 0,5 до 2 кг (по другим данным от 25 или 30 г до 1 кг). Готовую пробу помещают в два чистых и сухих герметично закрывающихся сосуда (обычно металлические, стеклянные или пластмассовые банки), один из которых направляют в лабораторию для анализа, а второй хранят на протяжении от 1,5 до 6 месяцев на случай проверки (контрольная или арбитражная проба).

2.1 Пробоотбор почвы

Почва является основным средством производства в сельском и лесном хозяйствах. Плодородие почв – важнейший и незаменимый источник пищевых ресурсов для человека, главное природное богатство, от которого зависит наша жизнь. Однако в результате хозяйственной деятельности человека в почве накапливаются загрязнения, оседающие из атмосферы, сбрасываемые вместе со сточными водами при выпуске их на грунт, а также твердые отходы. К числу

таких загрязнений относятся тяжелые металлы, радионуклиды, нефтепродукты, ил очистных сооружений, ядохимикаты и минеральные удобрения, применяемые в сельском хозяйстве.

В зависимости от цели исследования размер пробной площадки, количество и вид пробы различны. Обычно отбор проб проводят с одной либо двух-трех площадок размером 25 м^2 каждая. С каждой площадки отбирают по пять точечных проб по методу конверта (по углам и в центре). Поскольку почвы состоят из трех разных слоев, называемых горизонтами, отличающихся по концентрации определяемых веществ, отбор проводят на разных глубинах (от 0 до 20 см, от 20 до 40 см, от 40 до 60 см) в зависимости от поставленной цели (определение степени загрязнения поверхностного слоя, миграции химического вещества по профилю почвы и прочее). Объединенная проба, состоящая из смеси не менее двух точечных проб, отобранных с разных слоев должна иметь массу не менее 1 кг. Объединенную пробу готовят методом квартования. Если обследуемое поле (участок) расположено на различных элементах рельефа (плато, склон, подножье склона), то объединенная проба почвы отбирается с каждого элемента рельефа. Инструментом при пробоотборе почв является почвенный бур. Его можно использовать для отбора проб с глубины до 2 м. Можно применять и мощные перфораторы и работать до глубины 10 м. Если пробу отбирают на глубину пахотного слоя (от 20 до 25 см), то отбор проводят лопатой. Отобранные пробы нумеруют и регистрируют в журнале с указанием порядкового номера, места, горизонта и глубины взятия пробы, рельефа местности, типа почвы, целевого назначения территории, вида загрязнения, даты отбора. Эти же данные должны быть указаны и на этикетке, прилагаемой к пробе с указанием фамилии отборщика.

2.1.1 Способы разложения проб

Принципиально возможен анализ почвы в твердом состоянии с использованием различных физико-химических методов анализа (эмиссионно-спектральный, рентгено-флуоресцентный и другие). Однако они требуют наличия дорогой аппаратуры и не всегда дают необходимую точность. Поэтому обычно проводят анализ из растворов. Поскольку основная часть почвы представлена силикатами, алюмосиликатами и кварцем, которые не растворяются ни в кислотах, ни в щелочах, необходимым этапом анализа является разложение навески. Этот процесс позволяет перевести все компоненты почвы в соединения, растворимые в кислотах.

Способность силикатов к разложению зависит от их состава и свойств металлов, содержащихся в них. Силикат разлагается тем легче, чем меньше отношение массовой доли SiO_2 к сумме массовых долей оксидов металлов и тем легче, чем более основной характер имеют эти металлы.

В химическом анализе почв используют три способа разложения – кислотами, сплавлением и спеканием.

Разложение почв кислотами

Для разложения почв используют различные минеральные кислоты – HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HF . Концентрированные HNO_3 , H_2SO_4 и горячая HClO_4 являются сильными окислителями (последняя требует осторожности, поскольку в присутствии органических веществ может взрываться). В практике анализа почв, в частности при определении минерального состава, используют смесь кислот HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , которая позволяет добиться большей скорости и полноты разложения. Однако этим методом нельзя перевести в раствор диоксид кремния, осадок которого сорбирует на своей поверхности различные катионы. Этот осадок отфильтровывают через плотный обеззоленный фильтр, который впоследствии вместе с осадком сжигают и прокаливают в платиновой чашке до постоянной массы при температуре от 1000 °C до 1500 °C. К взвешенному остатку добавляют

приблизительно 2 см³ дистиллированной воды, несколько капель разбавленной вдвое серной кислоты и от двух до десяти см³ плавиковой кислоты (в зависимости от предполагаемого содержания диоксида кремния). Чашку помещают на плитку, покрытую асбестовой сеткой, и выпаривают содержимое досуха. При этом происходит реакция



Чашку вновь прокаливают до постоянной массы и взвешивают. По разнице масс до и после отгонки SiF₄ рассчитывают содержание диоксида кремния. Остаток в чашке растворяют в кислоте и раствор присоединяют к фильтрату.

Разложение почв сплавлением

При сплавлении при высокой температуре происходит взаимодействие компонентов почвы с соединениями щелочных металлов. Процессы, происходящие при этом сложны. В результате вместо оксидов силикатов и алюмосиликатов образуется смесь простых солей, растворимых в воде или кислотах.

Для сплавления могут быть использованы различные плавни:

- щелочные (Na₂CO₃, K₂CO₃, NaOH, Na₂B₄O₇, смеси этих веществ);
- кислотные (KHSO₄, K₂S₂O₈, (NH₄)₂S₂O₈, B₂O₃);
- окислительные или восстановительные.

Выбор плавня определяется составом исследуемого вещества, набором искомых компонентов и дальнейшим методом анализа.

В почвах преобладают кислотные оксиды, поэтому обычно проводят щелочное сплавление. В качестве плавня обычно применяют смесь безводных карбонатов калия и натрия (10:1). Температура плавления такой смеси ниже, чем температура плавления чистых солей.

Сплавление проводят при температуре от 800 °С до 850 °С в платиновой посуде с использованием примерно 6-кратного избытка плавня.

Сплавление хотя и является универсальным способом разложения, но имеет ряд недостатков, которые ограничивают его применение. Большое количество плавня загрязняет пробу значительным количеством натрия и калия. Загрязняют

пробу и примеси, которые содержатся в плавне. Для нейтрализации и растворения плавня требуется большое количество кислоты. К недостаткам этого способа также относится использование дорогостоящей посуды из платины.

Разложение почв спеканием

Метод спекание позволяет проводить разложение почв при температуре ниже точки плавления. При использовании специальных приемов спекание можно проводить в фарфоровых тиглях.

Процессы, протекающие при спекании, относятся к твердофазным. Они сложны и пока недостаточно изучены. Экспериментально установлено, что твердофазные реакции могут протекать без участия жидкой фазы при температурах ниже точки плавления или диссоциации реагирующих компонентов. Однако эти реакции протекают с большей скоростью в присутствии газовой или жидкой фазы.

В процессе спекания происходит разрыхление кристаллической решетки и диффузия ионов щелочных металлов вглубь решетки кристалла. Установлено, что диффузия ионов натрия идет быстрее, чем ионов калия. Поэтому в качестве реагента при спекании используют обычно карбонат натрия. Температура процесса от 500 °C до 600 °C. Углекислый газ, который образуется при разложении карбоната натрия, увеличивает пористость и реакционную способность компонентов. Спекание проводят в фарфоровых тиглях в присутствии нитрата калия как окислителя. Чтобы предотвратить разрушение тигля, его поверхность защищают сульфатом калия. Сульфаты щелочных металлов очень медленно реагируют с силикатами как почвы, так и материала тигля. Тигель не разрушается, его компоненты не влияют на результаты анализа.

Продукты сплавления или спекания в зависимости от цели анализа растворяют (выщелачивают) либо горячей водой, либо разбавленными растворами соляной или азотной кислоты.

При выборе способа разложения необходимо учитывать особенности методов количественного анализа, которыми впоследствии будут пользоваться.

2.2 Отбор проб воды

О способах отбора проб воды для анализа имеется много указаний в литературе, а также широкий выбор специальной аппаратуры. В случае необходимости определения органических компонентов, особенно в производственных сточных водах, при отборе проб следует обратить внимание на следующие источники ошибок.

1. Возможна потеря летучих веществ в процессе проливания воды или при повышенном доступе воздуха.

2. В промежуток времени между отбором и ее анализом может произойти разложение органических веществ под действием микроорганизмов или в результате прохождения химических реакция – окисления или гидролиза.

3. Органические загрязнители могут присутствовать в виде второй фазы, неравномерно распределённой в воде.

При выборе сосудов для отбора проб, в которых должны определяться органические примеси, следует проявлять осторожность в отношении использования синтетических материалов: с одной стороны возможен переход органического вещества из посуды в пробу воды, с другой – некоторые органические вещества, например пестициды, адсорбируются из воды на стенках сосуда, сделанного из синтетического органического материала. То же самое можно сказать и об углеводах. Поэтому, несмотря на некоторые недостатки, стеклянные сосуды со стеклянными пробками имеют преимущества. Разумеется, все сосуды для отбора проб перед употреблением должны быть тщательно очищены, в них не должны оставаться следы применённых органических моющих препаратов.

Значения правильного и представительного отбора проб понятно именно аналитику, а не любому работнику, которому поручено это дело. Если проба воды не может быть отобрана самим аналитиком или обученным им работником, то отбор должен быть проведён, по крайней мере, после беседы с аналитиком, на

основании данных им указаний и после подробной инструкции о целях анализа и необходимых для отбора пробы условиях.

Если отбор из водохранилища или непроточного водоёма представляет уже некоторые сложности, то они ещё больше возрастают при отборе проб из проточных водоёмов или из непрерывно спускаемым производственных сточных вод с изменяющимся составом. Поэтому отбирающий пробу должен быть информирован о цели анализа, а так же о месте и времени отбора пробы, и эти данные должны быть указаны на сосуде с пробой. Ввиду возможного присутствия в производственных сточных вод токсичных веществ должны быть приняты соответствующие меры предосторожности.

Сначала следует решить, каким целям должна отвечать проба из проверяемого водоёма, должна ли она осветить его «сиюминутное» возможно аномальное состояние или надо дать характеристику водоёма, например, отстойника, состояние которого считается нормальным.

При исследовании водоёмов с проточной водой отмечают время года, метеорологические условия в момент взятия пробы и за прошедшее время, водный режим, место выпуска сточных вод или впадение параллельных притоков с водой другого состава. Затем отмечают также, близок ли берег к месту отбора и глубину воды в этом месте.

При исследовании бытовых сточных вод следует обращать внимание на возможные колебания состава в зависимости от времени дня, времени работы занятых по хозяйству, дня недели, присутствия посторонних лиц или гостей, загородных жителей и прочее. Аналогичные соображения имеют значение также при обследовании сооружений для биохимической очистки.

Если состояние упомянутых водоемов или сточных вод и, в частности, содержание в них органических загрязнений может измениться в короткие промежутки времени или непрерывно, то в этом случае следует решить, надо ли анализировать «разовые» или смешанные пробы, взятые в более длительные периоды времени. Количественное соотношение компонентов в смешанной пробе

должно характеризовать средний состав протекающей воды за определенный интервал времени.

Место для отбора проб производственных сточных вод устанавливают в зависимости от того, следует ли анализировать сточную воду после того или иного технологического процесса или надо отобрать и проанализировать пробу, характеризующую в равной степени весь процесс производства в целом.

Как уже было упомянуто, особые затруднения вызывает необходимость получения средних пропорциональных значений, если определяемое загрязнение присутствует в виде твердого вещества или второй жидкой фазы. В этих случаях более целесообразно отбирать и анализировать каждую фазу в отдельности и найти соотношение обеих фаз.

Допустимые промежутки между отбором проб и ее анализом, а также подходящие консервирующие вещества различны при определении разных веществ: они указаны в рекомендациях по определению того или иного вещества. Во всех случаях пробы следует сохранять в темноте, чтобы предотвратить рост в них водорослей.

2.2.1 Концентрирование адсорбционными методами

В качестве адсорбента для водных растворов применяют преимущественно активированный уголь. Для этого определения требуется несколько сотен литров воды.

Особым преимуществом концентрирования на угле является достигаемая степень обогащения, так как из большого объема анализируемой воды и весьма низкой концентрации в ней токсичных веществ можно извлечь относительно большие количества этих веществ. Недостатком метода является то, что не всегда удается полностью десорбировать поглощенные углем вещества, а зачастую они претерпевают на активном угле химические изменения.

Разделение системы: активированный уголь – адсорбированные вещества на 8 различных фракций описал Ю.Ю. Лурье. Сначала высушенный активированный уголь обрабатывают эфиром, а затем азеотропной смесью из 1,2-дихлопропана и метана. Последний экстракт после выпаривания азеотропной смеси обрабатывают хлороформом. Так получают две группы веществ: 1) нерастворимые в хлороформе; 2) нерастворимые в эфире, но растворимые в хлороформе. Из эфирного экстракта, упаренного и обработанного небольшим количеством воды, выделяют вещества группы 3 (легко растворимые в воде). Вещества, не растворившиеся в воде, растворяют в хлористоводородной кислоте. Из последней с помощью едкого натра и эфира выделяют вещества группы 4 (основания) и после нейтрализации уксусной кислотой и экстрагирования эфиром можно выделить вещества группы 5 (амфотерные вещества). Нерастворившуюся в хлороводородистой кислоте часть в виде эфирного раствора обрабатывают водным раствором NaHCO_3 и NaCl с массовой долей 5 %. Сильные кислоты переходят в водный раствор, с помощью HCl их выделяют и экстрагируют эфиром (группа 6). Нерастворившиеся в водном растворе и оставшиеся в эфирном растворе компоненты, представляющие собой фенолы и другие слабокислые соединения (группа 7), взбалтывают с водным раствором NaOH с массовой долей 50 %. Оставшиеся в эфирном растворе нейтральные вещества образуют группу 8.

2.2.2 Концентрирование выпариванием. Выделение летучих веществ испарением

Способы перевода летучих компонентов в газовую фазу и последующий их анализ методом газовой хроматографии.

В газо-хроматографических методах анализируемая проба вводится в виде паров в газ-носитель и вместе с ним проходит через колонку для разделения над твердой адсорбирующей поверхностью (газо-адсорбционная хроматография) или

над твердой адсорбирующей поверхностью с нанесенной на нее нелетучей жидкостью (газо-жидкостная хроматография). При этом отдельные компоненты смеси в соответствии с их различными коэффициентами распределения между неподвижной и подвижной фазами проходят с различной скоростью через колонку, выходят из колонки в составе различных фракций в смеси газо-носителем и количественно определяются с помощью соответствующего детектора. Данный метод имеет высокую селективность и чувствительность.

Производительные газо-хроматографические приборы используют в анализе вод только тогда, когда необходимо выделить и определить индивидуальные вещества - испаряемые компоненты пробы. Благодаря высокой чувствительности таких приборов во многих случаях можно пробу вод вводить непосредственно в прибор без предварительного обогащения определяемого вещества. В других случаях большую пробу воды экстрагируют малым количеством подходящего растворителя и экстракт хроматографируют в газовом хроматографе.

Недостатком метода в случае анализа многокомпонентных смесей неизвестного качественного состава является трудность настройки сигнала детектора на основании времени удерживания индивидуального вещества, вследствие чего приходится дополнительно применять другие методы идентификации, например, ИК-спектроскопию, масс-спектроскопию или тонкослойную хроматографию. Однако большей частью достаточна комбинация показаний специфических детекторов. Для количественного определения, как правило, необходимо построение калибровочной кривой с помощью эталонных смесей в указанных условиях; поэтому издержки времени и труда очень значительны, если определение проводят однократно, но они соответственно уменьшаются при проведении серийных анализов.

2.2.3 Концентрирование вымораживанием

Концентрирование загрязнений, обладающих удовлетворительной растворимостью в воде при низких температурах, можно проводить вымораживанием. При недостаточном охлаждении, часть воды замерзает в виде компактного слоя льда, а примеси практически полностью остаются в незамерзшем остатке жидкости. Преимущества этой техники вымораживания, состоит в следующем: отсутствуют потери летучих веществ, не протекают реакции разложения неустойчивых при повышенной температуре соединений и исключается возможность загрязнения растворителями. Согласно этой методики предлагается вносить 200 см³ пробы воды в круглодонную колбу вместимостью один литр, разместить колбу под углом 60° в охлаждающую смесь из льда и поваренной соли с температурой минус 12 °С и вращать со скоростью 80 об/мин. Приблизительно через 20 минут остаток жидкости около 20-30 см³ можно без затруднения слить со льда, выделившегося в виде компактной чистой корки; при этом дополнительной промывки не требуется. Метод был проверен на сильно разбавленных растворах фенолов, летучих жирных кислотах и ацетофеноне (концентрация от 0,1 до 10 мг/ дм³); выход составлял 90 %. Концентрирование можно повысить повторением процесса (каскадное вымораживанием).

2.2.4 Концентрирование жидкостно-жидкостной экстракцией

При выборе растворителя, который должен служить экстрактом при жидкостно-жидкостной экстракции загрязнений в воде, следует руководствоваться следующими правилами.

1. Коэффициент распределения должен быть высоким. Экстрагируемое вещество должно по возможности хорошо растворяться в экстрагенте. Чем выше его растворимость в воде, тем больше приходится использовать экстрагента или большим числом порций его следует экстрагировать. Естественно, что экстрагент не должен вовсе растворяться в воде или растворяться в очень малой степени.

2. Селективной экстракцией иногда можно достигнуть установлением соответствующего значения рН. Например, фенолы в сильнощелочном растворе ($\text{pH} > 12$) остаются в водной фазе, тогда как при $\text{pH} = 8$ они экстрагируются, а более кислые соединения остаются в водной фазе.

3. Для того чтобы экстрагируемые вещества после выпаривания растворителя концентрировались в остатке полностью, точка кипения растворителя должна возможно больше отличаться от точки кипения этих веществ.

4. Следы растворителя не должны мешать последующим операциям. Например, не следует применять галогенсодержащие углеводороды, если идентификация определяемого элемента должна проводиться хроматографически с помощью электро-захватного детектора, особенно чувствительного к галогенам.

5. Растворители должны быть настолько чистыми, чтобы при выпаривании экстракта до требуемой степени концентрирования не получались ошибочные результаты из за внесенных ими загрязнений.

6. Растворитель должен быть оптически неактивным в соответствующих спектральных областях, если предполагается проводить последующие спектрофотометрическое определение в ИК - или УФ - областях.

Тесное взаимодействие обеих жидких фаз в процессе экстракции и более высокая эффективная поверхность раздела достигается либо встряхиванием смеси, либо перемешиванием ее при помощи быстро вращающейся пропеллерной мешалки. Продолжительность встряхивания или перемешивания обуславливается требуемой дисперсностью образующихся капель растворителя. Обычно эти операции проводятся в течение нескольких минут, но по некоторым литературным данным могут продолжаться несколько часов.

Растворители более тяжелые, чем вода, легко собираются на дне сосуда. Введенный в кран делительной воронки тампон из обычной или стеклянной ваты служим простейшим средством для отделения прозрачного раствора.

Трудность применения жидкостно-жидкостные экстракторов состоит в необходимости получения ничтожно малого размера капель экстрагента, которые с одной стороны, образуют довольно большую поверхность раздела фаз, благоприятную для быстрого установления равновесного распределения, а с другой – не образуют стабильной эмульсии, что позволяет добиться разделения фаз за короткое время.

2.2.5 Определение загрязнений хроматографическими методами

При концентрировании органических загрязняющих веществ в пробах чистой или сточной воды, например, с помощью экстрагирования или адсорбции, часто получают смеси веществ, компоненты которых, несмотря на близкие физические свойства, оказывают различные токсичные действия и поэтому их следует дальше разделить, выделив меньшие группы или индивидуальные вещества. В таких случаях особенно полезными оказываются хроматографические методы; они исключительно избирательны и требуют для анализа незначительные количества вещества. Некоторые хроматографические методы отличаются простотой аппаратного оформления.

Общей характеристикой хроматографических методов является селективное разделения смесей веществ между неподвижной и подвижной фазой. В газовой хроматографии роль подвижной фазы выполняет газ-носитель, в которой вводят испаряемую пробу и вместе с ней проводят над неподвижной фазой. В качестве неподвижной фазы может служить адсорбент (газо-адсорбционная хроматография) или жидкость, нанесенная на инертный носитель (газо-жидкостная хроматография).

В жидкостной хроматографии подвижной фазой является растворитель, в который вносят растворенную пробу. В этом методе неподвижной фазой также может служить твердый адсорбент или твердый носитель, удерживающий жидкую фазу (жидкостно-жидкостная хроматография). Твердую фазу в жидкостной хроматографии помещают в виде столбика в трубку или располагают в плоскости. Так, в хроматографии на бумаге твердой фазой является фильтровальная бумага, в методе тонкослойной хроматографии твердой фазой служат специальные материалы, обладающие специфической поглотительной способностью. В ионообменной хроматографии неподвижной фазой являются крупинки ионита, в гель-хроматографии – крупинки особым образом приготовленного геля.

Для анализа природных и сточных вод используются все перечисленные выше виды хроматографии. Если определяемые вещества при испарении не разлагаются, то предпочитают применять газо-хроматографические методы, потому что они отличаются большей чувствительностью и избирательностью, но в большинстве случаев пригодной оказывается и тонкослойная хроматография, которая хотя и не дает возможности провести за то же время так же много определений, но не требует сложных приборов. Для группового разделения сложных смесей часто используется колоночная жидкостная хроматография в своей простейшей форме. Однако, в настоящее время созданы специальные приборы (жидкостные хроматографы), которые для разделения нелетучих соединений имеют все те преимущества, какими располагает газовая хроматография в отношении летучих веществ.

2.2.6 Применение тонкослойной хроматографии

В тонкослойной хроматографии неподвижная фаза расположена не в виде колонки, а распределена на поверхности. Следует заметить, что хроматография на

бумаге, которая собственно является частным случаем тонкослойной хроматографии, еще до открытия последней получила значительное применение в анализе воды. Теперь методы тонкослойной хроматографии предпочитают старым способам хроматографии на бумаге, поскольку они, как правило, быстрее и проще в исполнении, избирательны и универсальны.

При обычном проведении анализа методами тонкослойной хроматографии маленький объем концентрированного раствора пробы (от 50 мкг до 1 мг) наносят в виде точки или полоски на линию старта стеклянной пластинки (20x20 см) или пленки, покрытой подходящем сорбентом толщиной от 0,25 мм до 0,5 мм, и нижний край пластинки погружают в плоскую чашку, заключенную в закрытую камеру для хроматографирования.

На дно чашки наливают соответствующую жидкость для разделения. Жидкость на протяжении времени от 20 минут до 60 минут поднимается до верхнего края пластинки, увлекая с собой растворенные вещества. В зависимости от коэффициентов распределения между твердой и жидкими фазами разные вещества поднимаются до различной, но определённой, характерной для каждого вещества высоты, образуя отдельные более или менее резко ограниченные пятна. Их проявляют опрыскиванием соответствующим реактивом или с помощью облучения УФ-светом и определяют количество каждого вещества.

2.2.7 Приготовление тонкого слоя

При помощи специального простого устройства можно самостоятельно нанести на пластинки из зеркального стекла тестообразный сорбент, замешанный с водой, и затем его высушить. Также выпускаются готовые стеклянные пластинки с усовершенствованным закрепленным слоем сорбента, а также пластинки из стекла, алюминия или синтетической ткани. Последние имеют то достоинство, что они могут быть приложены как документ к протоколу анализа.

При использовании стеклянной пластинки тонкий слой сорбента после проявления и оценки, может быть, снят с помощью специального средства.

В продаже имеются многочисленные подобранные для любой цели сорбенты. Наиболее часто применяется силикагель, содержащий 10 % гипса, вводимого для упрочнения слоя (силикагель G) или глинозем G (основной, нейтральный или кислый). Иногда в этот слой вводят неорганическое флуоресцирующее вещество (силикагель GF₂₅₄), которое способно флуоресцировать при облучении коротковолновым УФ-светом. Вещества, поглощающие УФ-лучи, обнаруживаются в этом случае в виде темных пятен, т.е. отпадает необходимость в проявлении хроматограммы окрашивающими реактивами. Иногда применяют тонкие слои из полиамида (например, при определении фенолов), из кизельгура, из ионитов или целлюлозы. По сравнению с применением целлюлозы (фильтровальная бумага) в бумажной хроматографии, применение ее здесь сокращает время развития хроматограммы и дает резко очерченные контуры пятен.

2.2.8 Жидкие фазы (подвижный растворитель)

При проведении анализа вод для разделения различных классов встречающихся в ней соединений существуют разработанные и вполне удовлетворительные составы смесей жидкостей, используемых в качестве подвижных растворителей. Все растворители должны быть чистыми, так как примеси в них в процессе определения могут концентрироваться на хроматограмме и искажать результаты.

2.2.9 Качественные и количественные определения

Для проявления различных пятен веществ на хроматограмме используют различные способы. Многие вещества, бесцветные в видимом свете, флуоресцируют при облучении УФ - светом от кварцевой лампы в качестве источника света. Напротив, вещества, поглощающие УФ – свет, обнаруживаются в виде черных пятен, если они помещены на флуоресцирующий слой носителя. Наиболее распространённый, хотя и не специфичный способ – это опрыскивание хроматограммы концентрированной серной кислотой, при этом проявляются черные пятна. В качестве окрашивающих реактивов в зависимости от определяемых классов соединений предлагаются различные реагенты.

Качественная идентификация производится по «длине пробега» соответствующих пятен, специфичной для каждого вещества при соблюдении установленных условий опыта. Это величина обозначаемая символом R_f , представляет собой отношение расстояния от стартовой линии до линии фронта, достигнутой растворителем. Оба расстояния измеряют по окончании разделения смеси. Для сравнения служит параллельный опыт на той же пластинке со смесью известных веществ.

Полуколичественный результат можно получить по размеру пятна и сравнением с размерами пятен, образовавшихся в параллельных опытах, проведенных с известными концентрациями того же вещества. Грубо приближенно можно принять, что между размером пятна и количеством вещества имеется логарифмическая зависимость, а именно, вдвое большее пятно соответствует 10- кратному количеству вещества.

Значительно более точные результаты получаются при измерении окраски пятна. При этом фотометрически измеряют ослабление света, проходящего через пятно светового потока. При нанесении на график значений изменения интенсивности потока получается колоколообразная кривая, а ограниченная ею площадь характеризует количество вещества. С помощью эталонных растворов с

известными концентрациями растворенного вещества можно построить соответствующую калибровочную кривую. Если носитель не прозрачный (например, алюминиевая фольга), то интенсивность окраски пятен измеряют на фотометре в отраженном свете. Аналогично этому с помощью новейших приборов можно количественно оценить флуоресценцию или гашение флуоресценции.

Другой способ, значительно более трудоемкий, - после нанесения окрашивающего реактива на тонкий слой пятна соскабливают выделенное вещество, экстрагируют и измеряют светопоглощение полученного раствора.

3 Лабораторная работа 1. Исследование почвы

Цель работы: определение химических элементов и ферментов в составе почвы, оценка качества почвы по найденным параметрам.

3.1 Приготовление солевой и водной вытяжек почв

Химическое исследование почвы обычно проводится путем подготовки к анализу ранее отобранного образца почвы и определения состава почвенных вытяжек – водной и солевой. От правильности приготовления почвенных вытяжек во многом зависят и результаты исследования почвенного образца. Анализ водной вытяжки позволяет составить представление о наличии в почве воднорастворимых веществ минеральной и органической природы, состоящих преимущественно из простых (воднорастворимых) солей. Почвы, в которых содержание воднорастворимых веществ более 0,2 % относят к засоленным. Чаще всего в таких почвах встречаются соли NaCl , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , CaSO_4 , CaCl_2 и другие.

В водной вытяжке определяются концентрации воднорастворимых солей (хлоридов, сульфатов, карбонатов и гидрокарбонатов, а также солей жесткости), а в солевой – кислотность, или значение рН вытяжки.

Результаты анализа водных вытяжек представляются в процентах, затем пересчитываются в мг-экв на 100 г почвы.

Оборудование: бюретка, стаканы химические вместимостью 100 см³, пипетки вместимостью 5 см³, чашки Петри, воронка стеклянная, палочка стеклянная, стакан вместимостью 50 см³ и 200 см³, фильтр бумажный, цилиндр

мерный объемом 50 см³, весы теххимические, штатив с кольцом, разновесы, кювета, сушильный шкаф.

Реактивы и растворы

Раствор КОН, 0,1 М. Раствор готовят из фиксаля, тщательно перенося его содержимое в мерную колбу вместимостью 1 дм³; ампулу, боек и воронку при этом тщательно ополаскивают дистиллированной водой. Объем раствора в колбе доводят до метки.

Фенолфталеин (C₂₀H₁₄O₄), 1%-ный раствор. 0,25 г фенолфталеина помещают в мерную колбу вместимостью 25 см³, доводят до метки этиловым спиртом и перемешивают.

Соляная кислота (HCl), 0,1 М раствор. Разбавляют 8,5 см³ концентрированной HCl (12,14 моль/дм³; 37,23 % мас.; плотность 1,19 г/см³) дистиллированной водой до 1 дм³. Раствор можно приготовить и из стандарт-титра: содержимое одной ампулы стандарт-титра соляной кислоты количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, заполненной до половины дистиллированной водой, перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Соляная кислота (HCl), 0,01 М раствор. 50 см³ 0,1 М раствора соляной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Ход работы

1) Высушивают отобранный образец почвы в сушильном шкафу или на воздухе.

2) Пустой чистый стакан вместимостью 200 см³ взвешивают. В стакан помещают высушенную почву на 1/3 высоты и снова взвешивают его, определяя массу почвы в граммах.

3) Добавляют к почве раствор хлорида калия в соотношении 2,5:1 (5 см³ раствора на 2 г почвы), приготовив тем самым солевую вытяжку. Объем раствора хлорида калия отмеряют с помощью цилиндра.

4) Содержимое стакана перемешивают в течение 5 минут с помощью стеклянной палочки.

5) Отфильтровать содержимое стакана через бумажный фильтр, собирая готовую вытяжку в стакан объемом 50 см³. Обратить внимание на ее внешний вид (цвет, мутность). Вытяжка должна быть однородной и не содержать частиц почвы.

Аналогично готовят водную вытяжку, используя вместо раствора хлорида калия дистиллированную воду, в соотношении 5:1 (5 см³ воды на 1 г почвы).

б) Солевую вытяжку используют далее для определения кислотности почвы.

3.2 Определение кислотности почвы

Результатом разложения органических остатков является присутствие в почве значительного количества органических кислот и, в ходе неполной нейтрализации, почвы приобретают кислую реакцию.

Присутствие ионов водорода определяет кислотность почв. В зависимости от состояния в почве ионов водорода, различают актуальную (активную) кислотность и потенциальную – гидролитическую и обменную.

Актуальная кислотность обусловлена различными водно-растворимыми кислотами и их кислыми солями (угольной, щавелевой, лимонной и другие).

Потенциальная кислотность вызывается при взаимодействии почвенных коллоидов с растворами солей.

Для характеристики кислотности (щелочности), т.е. реакции почвы, определяют величину рН суспензии почвы в воде (актуальная кислотность) и в КСl (потенциальная кислотность).

В зависимости от величины рН реакция почв может быть:

- 3,0-4,5 – сильнокислая;

- 4,6-5,5 – кислая;
- 5,6-6,5 – слабокислая;
- 6,6-7,0 – нейтральная;
- 7,1-7,5 – слабощелочная;
- 7,6-8,5 – щелочная;
- > 8,5 – сильнощелочная.

Наиболее благоприятна для жизнедеятельности микроорганизмов и произрастания растений слабокислая, нейтральная или слабощелочная реакция почвы. Величину рН можно определять колориметрическими и электрометрическими методами.

3.3 Электрометрическое (потенциометрическое) измерение рН

Оборудование: ионометр, электрод индикаторный водородный, электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный.

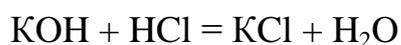
Ход работы

Для определения актуальной реакции почвы навеску анализируемой пробы массой 10 г поместить в стеклянный стаканчик вместимостью 50 см³ и прилить 50 см³ дистиллированной воды. Обмытые дистиллированной водой и обсушенные фильтровальной бумагой электроды опустить в стаканчик. Включить измерение и записать показание через одну минуту.

Для определения потенциальной реакции почвы операции проводят аналогично, но вместо дистиллированной воды применяют такое количество раствора КСl с концентрацией 0,1 н.

3.4 Определения интенсивности выделения CO₂ из почвы

Методика измерения «дыхания» почвы основана на измерении количества углекислого газа CO₂, выделившегося из почвы за определенный промежуток времени. Выделяющийся из почвы углекислый газ поглощается раствором щёлочи. Оставшееся количество щелочи определяют путем титрования соляной кислотой в присутствии индикатора фенолфталеина:



Оборудование: установка для определения интенсивности выделения CO₂ из почвы лабораторная.

Растворы и реактивы

Раствор KOH, 0,1 М. Раствор готовят из фиксанала, тщательно перенося его содержимое в мерную колбу вместимостью 1 дм³; ампулу, боек и воронку при этом тщательно ополаскивают дистиллированной водой. Объем раствора в колбе доводят до метки.

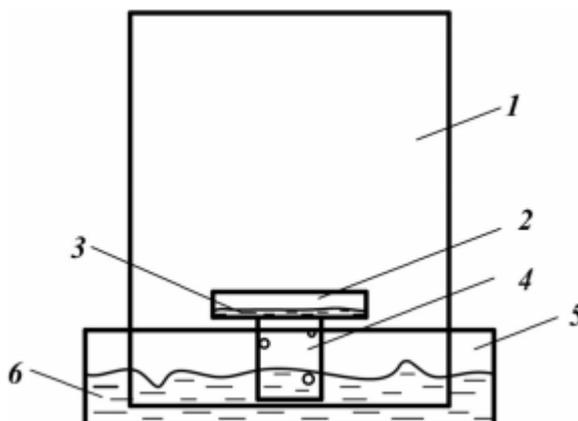
Фенолфталеин (C₂₀H₁₄O₄), 1%-ный раствор. 0,25 г фенолфталеина помещают в мерную колбу вместимостью 25 см³, доводят до метки этиловым спиртом и перемешивают.

Соляная кислота (HCl), 0,1 М раствор. Разбавляют 8,5 см³ концентрированной HCl (12,14 моль/дм³; 37,23 % мас.; плотность 1,19 г/см³) дистиллированной водой до 1 дм³. Раствор можно приготовить и из стандарт-титра: содержимое одной ампулы стандарт-титра соляной кислоты количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, заполненной до половины дистиллированной водой, перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Соляная кислота (HCl), 0,01 М раствор. 50 см³ 0,1 М раствора соляной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Ход работы

Исследуемую почву помещают в стеклянную емкость с площадью поверхности 60-80 см² и изолируют с помощью стеклянного или полиэтиленового сосуда, края которого заглубляют в почву не менее 1,5 см, но не более 2 см. Внутри этого сосуда на подставке устанавливают чашку Петри с 5 см³ 0,1 н. раствора КОН и выдерживают в течение 1 часа. Схема лабораторной установки представлена на рисунке 2. В качестве поглотителя CO₂, выделившегося из почвы, используют раствор 0,1 н. КОН. Для определения количества углекислоты, содержащейся в воздухе изолирующего сосуда одновременно проводят контрольный опыт, для чего собирают аналогичную установку, только вместо почвы в стеклянную емкость наливают дистиллированную воду (с целью изоляции системы от внешнего воздуха)



1 – изолирующий сосуд; 2 – чашка Петри; 3 – раствор щелочи; 4 – подставка с отверстиями; 5 – стеклянная емкость; 6 – исследуемая почва

Рисунок 2 – Схема лабораторной установки для определения интенсивности выделения CO₂ из почвы

По истечении заданного времени снимают изолирующий сосуд, переливают содержимое чашки Петри в колбу для титрования, прибавляют 2 капли фенолфталеина, пробу перемешивают и оттитровывают 0,01 н. раствором HCl до исчезновения малиновой окраски.

Расчет интенсивности выделения CO₂ из почвы проводят по формуле:

$$D = \frac{(a - b) \cdot 2,2}{S \cdot T \cdot 10}$$

где D – количество CO₂, выделившегося из почвы, мг/(дм² · ч);

a – объем 0,01 н HCl, затраченный на титрование щелочи при определении содержания CO₂ в воздухе сосуда-изолятора (контрольный опыт), см³;

b – объем 0,01 н HCl, затраченное на титрование щелочи в опыте, см³;

S – площадь изолируемой поверхности, дм²;

T – время экспозиции, ч;

2,2 – количество CO₂, поглощаемое 1 см³ 0,1 н раствора щелочи, мг;

10 – коэффициент, учитывающий разность концентраций щелочи и кислоты.

Для определения влияния химических веществ, присутствующих в почве, на биологическую активность почвы проводят аналогичные опыты с загрязненными образцами почвы.

По полученным результатам делают вывод о влиянии загрязняющих веществ на биологическую активность почвы.

3.5 Определение анионов в почве

Оборудование: конические колбы для титрования, бюретка, пипетки вместимостью 10 см³, 25 см³ и 50 см³, мерная пробирка вместимостью 10 см³, химический стакан вместимостью 50 см³ и 200 см³, весы аналитические, электрическая плитка, стеклянная палочка, воронка, фильтр «синяя лента», тигли фарфоровые, муфельная печь, эксикатор, иономер, электроды типа ЭИМ-I, ЭИМ-II, ЭМ-НО-01, электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный, теххимические весы, сито, коническая колба вместимостью 100 см³, цилиндр мерный вместимостью 50 см³, мерные колбы вместимостью 100 см³ в количестве 10 штук.

Приготовление водной вытяжки из почвы

Пробы почвы массой 30 г помещают в конические колбы. К пробам приливают цилиндром 150 см³ дистиллированной воды. Почву с водой перемешивают в течение 3 мин на взбалтывателе, ротаторе или с помощью пропеллерной мешалки и оставляют на 5 минут для отстаивания. В воронки помещают двойные складчатые фильтры. Край фильтра должен быть расположен не менее 0,5 см ниже края воронки. В начале фильтрования необходимо перенести на фильтр возможно большее количество почвы. Струю суспензии направляют на боковую стенку воронки, чтобы не порвать фильтр. Первую порцию фильтрата объемом до 10 см³ отбрасывают и только затем начинают собирать фильтрат в чистый сухой приемник. Мутные фильтраты подвергают повторному фильтрованию.

3.5.1 Определение щелочности

Засоленным почвам часто присуща щелочность – способность проявлять свойства слабых оснований. Щелочность принято связывать с анионами слабых минеральных и органических кислот, в частности с ионами CO_3^{2-} и HCO_3^- . Основную массу карбонатов в твердых фазах почв составляют карбонаты кальция и, возможно, магния. Все эти соединения труднорастворимы. В почвах щелочного ряда могут присутствовать легкорастворимые карбонаты натрия, реже – калия.

Содержание и распределение карбонатов по почвенному профилю используют в качестве диагностических показателей в классификациях почв. От содержания карбонатов зависят химические и физические свойства почв, их плодородие и мелиоративные особенности. Например, карбонат кальция при содержании в почве от 10 до 15 % способствует образованию стабильных крупнопористых почвенных агрегатов, тогда как увеличение его содержания до 20 – 25 % приводит к уменьшению диффузивности почвенной влаги в связи с осаждением CaCO_3 внутри капилляров.

Титриметрические методы основаны на титровании раствором серной кислоты в водной вытяжке карбоната до $\text{pH} = 8,3$; бикарбоната до $\text{pH} = 4,4$.

Реактивы и растворы

Раствор H_2SO_4 , 0,01-0,02 н. Раствор H_2SO_4 готовят из фиксанала, тщательно перенося его содержимое в мерную колбу вместимостью 1 дм³; ампулу, боек и воронку при этом тщательно ополаскивают дистиллированной водой. Объем раствора в колбе доводят до метки. Приготовленный раствор имеет концентрацию 0,1000 н. Далее путем разбавления в 5 раз можно готовят раствор с концентрацией 0,02 н (50,0 см³ исходного раствора отмерить пипеткой и перенести в мерную колбу объемом 250,0 см³, довести до метки дистиллированной водой, перемешать). Либо путем разбавления в 10 раз готовят раствор с концентрацией 0,01 н (25,0 см³ исходного раствора отмерить пипеткой и

перенести в мерную колбу объемом 250,0 см³, довести до метки дистиллированной водой, перемешать).

Метилоранж (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S) раствор с массовой долей компонента 0,1 %. 0,025 г метилового оранжевого помещают в мерную колбу вместимостью 25 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают

Ход работы

В три конические колбы для титрования поместить по 25,0 см³ водной вытяжки. В каждую колбу прибавить по 2-3 капли метилоранжа (окраска раствора должна быть хорошо различима). В бюретку поместить раствор серной кислоты с известной концентрацией. Титровать до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение не менее 30 с. Титрование вести со «свидетелем». Оттитрованные растворы оставить для определения хлор-иона.

Расчет щелочности водной вытяжки из почвы проводят по формуле

$$\text{HCO}_3^- (\%) = 0,00061 \cdot a \cdot K \cdot 20$$

где 0,00061 – количество HCO₃⁻ соответствующее 1 мл 0,01 н H₂SO₄;

a – количество 0,01 н H₂SO₄, пошедшее на титрование 25 см³ фильтрата, см³;

K – поправка к титру 0,01 н серной кислоты;

20 – коэффициент для пересчета на 100 г.

Содержание HCO₃⁻ в миллиэквивалентах на 100 г почвы вычисляют по формуле:

$$\frac{\text{HCO}_3^- (\%) \cdot 100}{61}$$

где 100 – коэффициент пересчета, мг-экв.;

61 – эквивалентный вес иона HCO₃⁻.

3.5.2 Определение хлор-иона

Реактивы и растворы

Хромат калия, раствор с массовой долей K_2CrO_4 10 %. 10 г хромата калия помещают в стакан вместимостью 100 см^3 , добавляют дистиллированной воды до половины, растворяют навеску, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Хлорид калия (KCl), $0,1\text{ моль/дм}^3$: 7,456 г хлористого калия, прокаленного до постоянной массы при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу объемом 1000 см^3 и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем раствора до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Путем разбавления в 10 раз готовят раствор с концентрацией $0,01\text{ н}$ ($25,0\text{ см}^3$ исходного раствора отмерить пипеткой и перенести в мерную колбу объемом $250,0\text{ см}^3$, довести до метки дистиллированной водой, перемешать). Раствор готовят в день применения.

Азотнокислое серебро $AgNO_3$, $0,02\text{ моль/дм}^3$: 3,4 г азотнокислого серебра, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и растворяют в дистиллированной воде, доводят объем до метки. Точную концентрацию раствора проверяют титрованием. Для этого отбирают 10 см^3 раствора хлорида концентрации $0,01\text{ моль/дм}^3$ в коническую колбу, приливают в качестве индикатора 1 см^3 раствора хромовокислого калия с массовой долей 10 % и титруют раствором азотнокислого серебра до перехода окраски от желтой к красно-бурой. Титрование проводят три раза и для расчета точной концентрации используют среднее арифметическое результатов трех титрований. Точную концентрацию раствора азотнокислого серебра (X), моль/дм^3 , вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0,01}{V_1}$$

где 0,01 – концентрация раствора хлорида, взятого для титрования, моль/дм³;
V – объем раствора хлорида, взятый для титрования, см³;
V₁ – объем раствора азотнокислого серебра, пошедший на титрование, см³.

Ход работы

В пробы, в которых оттитрована общая щелочность, прибавляют по 1 см³ раствора хромовокислого калия с массовой долей 10%. Титруют раствором азотнокислого серебра с концентрацией 0,01 н, помещенного в бюретку, до перехода окраски от желтой к красно-бурой. Появление исчезающей красновато-бурой окраски указывает на момент окончания титрования.

По среднему объему затраченного азотнокислого серебра вычисляют количество эквивалентов хлор-иона в ммоль в 100 г почвы

$$\text{Cl}\% = a \cdot K \cdot 0,000355 \cdot 20$$

где a – количество 0,01 н раствора AgNO₃, пошедшего на титрование, см³;
K – поправка к титру азотнокислого серебра;
0,000355 г – количество хлора соответствующее 1 см³ 0,01 н AgNO₃;
20 – коэффициент пересчета на 100 г почвы.

Содержание хлор-иона в миллиэквивалентах на 100 г почвы вычисляют по формуле:

$$X = \frac{\text{Cl}^{-}(\%) \cdot 100}{35,5}$$

где 100 – коэффициент пересчета, мг-экв.;
35,5 – эквивалентный вес иона Cl⁻.

3.5.3 Определение сульфат-иона

Сульфаты, переходящие из твердых фаз засоленных почв в водные вытяжки, представлены легкорастворимыми сульфатами щелочных металлов и магния и менее растворимым гипсом ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Растворимость гипса составляет $2 \text{ г/дм}^3 \text{ CaSO}_4$, что обуславливает молярную концентрацию эквивалентов ($1/2 \text{ SO}_4^{2-}$) равной $30 \text{ ммоль} \cdot \text{экв/дм}^3$ или $15 \text{ ммоль} \cdot \text{экв/дм}^3$ на 100г почвы. При анализе засоленных почв растворимость гипса в водных вытяжках может быть значительно выше вследствие увеличения ионной силы раствора (солевой эффект). В то же время ионы Ca^{2+} или SO_4^{2-} могут уменьшать растворимость гипса.

Все методы определения сульфат-ионов (химические, инструментальные) основаны на образовании труднорастворимых соединений, чаще всего – сульфата бария.

Реактивы и растворы

Водный раствор аммиака в соотношении 1:1.

Раствор HCl с массовой долей 10 %. Разбавляют 134 см^3 концентрированной соляной кислоты ($12,14 \text{ моль/дм}^3$; 37,23 % мас.; плотность $1,19 \text{ г/см}^3$) дистиллированной водой до $0,5 \text{ дм}^3$.

Раствор хлорида бария с массовой долей BaCl_2 10 %. 10 г двухводного кристаллогидрата хлорида бария помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и растворяют в дистиллированной воде, доводят объем до метки.

Раствор метилового красного с массовой долей $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ 0,1 %. 0,025 г метилового красного помещают в мерную колбу вместимостью 25 см^3 , доводят спиртом с массовой долей 60 % до метки и перемешивают.

Ход работы

50 см^3 вытяжки переносят в стакан емкостью 200 см^3 и прибавляют 2-3 капли метилового красного. Нейтрализуют фильтрат раствором аммиака (1:1) и подкисляют раствором соляной кислоты с массовой долей 10 % до розовой

окраски. Помещают стакан на электрическую плитку и нагревают до кипения. Для осаждения сульфата бария $BaSO_4$ прибавляют по каплям 5 см^3 горячего раствора хлорида бария с массовой долей 10 %, тщательно перемешивая стеклянной палочкой. Кипятят 3 минуты и оставляют в теплом месте на период от двух до трех часов для отстаивания осадка. Полученный осадок фильтруют через фильтр «синяя лента». Промывают осадок на фильтре горячей дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой, контролируя полноту отмывания. Промывание заканчивают при отсутствии мути сульфата бария при добавлении серной кислоты с массовой долей 10 %. Подсушивают полученный осадок на воронке. Помещают фильтр с осадком во взвешенный тигель и озоляют в муфельной печи в течение 30 минут, поддерживая температуру от $700\text{ }^\circ\text{C}$ до $750\text{ }^\circ\text{C}$. По истечении времени помещают тигель в эксикатор и после охлаждения взвешивают. Для достижения постоянной массы повторно прокаливают осадок в тигле в течение 20 минут при этой же температуре.

Содержание сульфат-иона в процентах рассчитывают по формуле:

$$SO_4^{2-}(\%) = \frac{m_1 \cdot V \cdot 96,064 \cdot 100}{V_1 \cdot m \cdot 233,404}$$

где m_1 – вес осадка $BaSO_4$, г;

V – объем добавленной к почве воды, см^3 ;

V_1 – объем аликвоты водной вытяжки, см^3 ;

m – масса навески почвы, г;

96,0640 и 233,404 – молярные массы сульфат-иона и сульфата бария соответственно, г/моль.

3.5.4 Определение нитрат-иона

Нитраты и аммиак являются главными источниками азота для растительного мира. По содержанию в почве минерального азота судят о потребности растениями этого элемента. При недостатке азота у растений наблюдается задержка в росте, бледная нехарактерная окраска, мелкая форма листьев, плодов и стеблей, поскольку недостаток азота вызывает ограниченное образование белка, необходимого для формирования молодых клеток. С другой стороны, избыток азота в почве приводит к чрезмерному росту растений в ущерб устойчивости, затягивание вегетации, ухудшаются вкусовые качества плодов и дальнейшее отрицательное влияние на организм человека. Наиболее легко растениями усваивается азот в виде нитратов. Поэтому контроль содержания нитратов является важным признаком качества почвы.

Для определения нитратного азота используется электрод нитратный ионоселективный в паре с электродом сравнения. Метод основан на измерении активности нитрат-ионов в солевой суспензии раствора алюмокалиевых квасцов с массовой долей 1 % при соотношении почва/раствор 1:2,5. Ион-селективный электрод применим для определения нитратов во всех почвах, кроме засоленных.

Реактивы и растворы

Раствор алюмокалиевых квасцов с массовой долей реактива $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 1 %: 2 г алюмокалиевых квасцов взвешивают на весах, переносят навеску в колбу объемом 2 дм³, добавляют дистиллированной воды до половины, растворяют навеску, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Раствор нитрата калия KNO_3 0,1 н. Реактив предварительно перекристаллизовывают и сушат при температуре от 100 °С до 105 °С до постоянной массы. Взвешивают на аналитических весах массой 10,11 г (точность 0,01 г), переносят в мерную колбу объемом 1 дм³, растворяют в небольшом количестве раствора алюмокалиевых квасцов с массовой долей 1 % и доводят

объем до метки этим же растворителем.

Растворы сравнения нитрата калия: из исходного раствора нитрата калия путем разбавления в 10 и в 100 раз соответственно готовят 0,01 н и 0,001 н растворы. Далее в мерных колбах объемом 100 см³ готовят стандартные растворы сравнения, внося мерной пипеткой указанные в таблице 1 объемы исходных растворов нитрата калия и доводя объем до метки раствором алюмокалиевых квасцов с массовой долей 1 %.

Ход работы

Пробу сухой почвы просеивают через сито с отверстиями диаметром от 1 мм до 2 мм. Взвешивают 20 г образца с погрешностью не более 0,1 г и переносят в коническую колбу. Для извлечения нитратов добавляют 50 см³ раствора алюмокалиевых квасцов с массовой долей 1% и перемешивают в течение 3 минут. В полученной вытяжке измеряют активность нитрат-иона с помощью нитратного ион-селективного электрода.

Подготовка нитратного ионоселективного электрода к работе и проведение измерений

Электрод заполняют раствором нитрата калия с концентрацией 0,1 М и выдерживают погруженным в стаканчик с раствором нитрата калия с указанной выше концентрацией в течение суток. В нерабочее время электрод хранят в растворе нитрата калия с концентрацией 0,001 М.

При измерении активности анионов NO₃⁻ составляется электрохимическая цепь из стеклянного электрода с водородной функцией и нитратного ионоселективного электрода.

Перед погружением в анализируемые растворы электроды тщательно обмывают дистиллированной водой, после чего удаляют излишки влаги фильтровальной бумагой.

Согласно указаний, приведенных в таблице 1, готовят серию стандартных растворов и проводят ряд измерений рNO₃ или ЭДС эталонных растворов

Таблица 1 - Приготовление растворов сравнения нитрата калия

Раствор	Номер колбы									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C(KNO ₃) 0,001 н, см ³	5	8	10	30	-	-	-	-	-	-
C(KNO ₃) 0,01 н, см ³	-	-	-	-	5	8	10	30	50	80
T(NO ₃ ⁻), мг/дм ³	0,7	1,12	1,4	4,2	7,0	11,2	14,0	42	70,0	112,0
pNO ₃ или ЭДС										

По величине pNO₃ или ЭДС стандартных растворов сравнения строят калибровочный график.

Анализируемую суспензию перемешивают стеклянной палочкой и снимают показания прибора в величинах pNO₃ или ЭДС. Показания прибора фиксируют не ранее чем через 1 минуту в вытяжке почвы, приготовленной на алюмокалиевых квасцах. Используя градуировочный график определяют содержание нитрат-ионов в образце.

Содержание нитратного азота в почве (в мг/кг) определяют по формуле

$$N = 10^{-pNO_3} \cdot 14 \cdot \frac{V}{m} \cdot 10^3$$

где 14 - атомная масса азота;

V - объем экстрагирующего раствора, см³;

m - масса пробы почвы, г;

pNO₃ - отрицательный логарифм концентрации нитрат-ионов.

3.6 Определение катионного состава почвы

3.6.1 Определение содержания ионов кальция и магния

Соединения кальция и магния, которые переходят в водную вытяжку, представлены легкорастворимыми хлоридами, нитратами, нитритами и слаборастворимыми солями – гипсом, кальцитом, доломитом и, возможно магнезитом. Магний, кроме того, присутствует в почвах в виде легкорастворимого сульфата.

В связи с тем, что засоленные почвы могут иметь щелочную реакцию, концентрация кальция в природных водных растворах часто контролируется растворением-осаждением кальцита. Растворимость кальцита зависит от многих факторов – парциального давления CO_2 в газовых фазах системы, pH, ионной силы раствора. От свойств и концентрации присутствующих в вытяжках минеральных и органических комплексообразователей. Сульфат-ион, например, в значительной мере может увеличить растворимость кальцита вследствие образования растворимого комплекса CaSO_4 . В некоторых почвах концентрация кальция контролируется растворением - образованием гипса и может составлять до 15 ммоль·экв / 100 г почвы.

Концентрация магния в водных вытяжках из засоленных почв может в значительной мере превышать концентрацию кальция. Во-первых, потому что сульфат магния легкорастворим, а карбонат магния характеризуется большим произведением растворимости, чем кальцит, который при взаимодействии с карбонат-ионами образуется в первую очередь.

Для определения содержания водно-растворимых кальция и магния используют трилонометрический метод.

Оборудование: весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 500 г, мешалка магнитная, конические колбы для титрования, бюретка,

пипетки вместимостью 10 см³ и 50 см³, мерная пробирка вместимостью 10 см³, мерный цилиндр вместимостью 50 см³, мерные колбы объемом 50 см³ и 250 см³.

Реактивы и растворы

Хлоридно-аммиачный буферный раствор: 20 г хлористого аммония, растворяют в 100 см³ дистиллированной воды, добавляют 100 см³ водного аммиака и доводят объем раствора до 1000 см³ дистиллированной водой. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Раствор можно хранить в склянке с притертой пробкой не более двух месяцев.

Раствор индикатора хрома кислотного темно-синего. 0,5 г реактива помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и растворяют в этиловом спирте, разбавленном дистиллированной водой в пропорции 1:5, доводят объем раствора до метки. Раствор можно хранить в склянке оранжевого стекла с притертой пробкой не более двух месяцев.

Соляная кислота (HCl), 1:1 и 1:4 раствор. Для получения раствора кислоты в соотношении 1:1 отмеряют одну часть концентрированной соляной кислоты (12,14 моль/дм³; 37,23 % мас.; плотность 1,19 г/см³) и одну часть дистиллированной воды; смешивание проводят, прибавляя к воде кислоту. Для получения раствора кислоты в соотношении 1:4 отмеряют одну часть концентрированной соляной кислоты (12,14 моль/дм³; 37,23 % мас.; плотность 1,19 г/см³) и четыре части дистиллированной воды; смешивание проводят, приливая кислоту в воду.

Раствор гидроксиламин гидрохлорид с массовой долей 5 %. 5 г реактива взвешивают и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки.

Диэтилдитиокарбамат натрия C₅H₁₀NS₂Na·3H₂O

Гидроксид натрия с концентрацией 2 моль/дм³.

Раствор трилона Б с молярной концентрацией эквивалента 0,05 н (1/2NaЭДТА)=0,05 моль/дм³. Из стандарт-титра готовят раствор трилона Б с концентрацией (1/2 NaЭДТА)=0,1000 моль/дм³ (0,1 н.). Далее путем

разбавления вдвое готовят раствор трилона Б с концентрацией $(1/2\text{NaЭДТА})=0,05$ моль/дм³

Определение количества кальция и магния

Отмеривают пипеткой 10,0 см³ водной вытяжки и переносят в коническую колбу для титрования. Колбу помещают на магнитную мешалку и при перемешивании добавляют 50 см³ дистиллированной воды, 0,5 см³ раствора солянокислого гидроксилamina с массовой долей 5% для устранения влияния марганца, 2 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 2 моль/дм³ для осаждения магния, несколько кристаллов диэтилдитиокарбамата натрия для связывания меди и 5 капель раствора хрома кислотного темно-синего с массовой долей 0,5 % (возможно применение индикатора в кристаллической форме). В бюретку помещают раствор трилона Б с концентрацией 0,05 н и титруют кальций в вытяжке почвы до перехода окраски от розовой к сиреневой. Объем затраченного титранта регистрируют по бюретке и записывают в журнал. Далее для нейтрализации имеющейся оттитрованной вытяжки приливают разбавленный раствор соляной кислоты (1:4) до возвращения окраски к исходной - розовой (избыток кислоты не должен превышать 2 капли). Вносят 5 см³ хлоридно-аммиачного буфера и титруют магний до перехода окраски раствора вытяжки от розовой к синей. По окончании титрования регистрируют объем титранта. Аналогично выполняют титрование холостой пробы, в которой присутствуют все реактивы, за исключением анализируемого фильтрата. Рекомендуется титрование водной вытяжки почвы проводить не менее двух раз.

По среднему объему затраченного трилона Б в анализируемом растворе вытяжки почвы и объему холостого опыта вычисляют количество эквивалентов кальция и магния (X) в ммоль в 100 г почвы

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot C \cdot 500}{V_2}$$

где V - объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция или магния, см^3 ;

V_1 - объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция или магния в холостой пробе, см^3 ;

C - концентрация раствора трилона Б (1/2 NaЭДТА), $\text{ммоль}/\text{см}^3$;

500 - коэффициент пересчета на 100 г почвы;

V_2 - объем пробы анализируемой вытяжки, см^3 .

Содержание кальция в процентах в почве вычисляют по формуле

$$\omega_{\text{Ca}} = X(\text{Ca}) \cdot 0,020$$

где $X(\text{Ca})$ - количество эквивалентов кальция, ммоль в 100 г анализируемой почвы;

0,020 - коэффициент пересчета в проценты.

Содержание магния в процентах в почве вычисляют по формуле

$$\omega_{\text{Mg}} = X(\text{Mg}) \cdot 0,0122$$

где $X(\text{Mg})$ - количество эквивалентов магния, ммоль в 100 г анализируемой почвы;

0,0122 - коэффициент пересчета в проценты.

3.6.2. *Определение содержания натрия и калия методом пламенной фотометрии*

Пламенная фотометрия – один из видов эмиссионного анализа, основой которого является непосредственное измерение интенсивности спектрального излучения анализируемого образца (жидкого и твердого), вводимого в пламя как в источник возбуждения. Величины, получаемые в результате фотометрических измерений, в конечном итоге зависят от концентрации определяемых элементов в пробе. Сущность метода заключается в определении интенсивности излучения атомов натрия и калия с помощью пламенного фотометра. Натрий определяют по аналитическим линиям 589,0 и 589,9 нм, калий - по аналитическим линиям 766,5 и 769,9 нм.

Фотометрическое измерение проводят при помощи соответствующей аппаратуры, включающей источник света (пламя) и систему для измерения излучения. Комплект такой аппаратуры называют фотометром для пламени.

Принцип метода заключается в следующем: раствор эжекцией с помощью сжатого воздуха, кислород которого является окислителем, поступает в смеситель вместе со светильным газом и дает пламя горелки с максимальной температурой от 1700 °С до 1840 °С. В пламени происходят последовательно процессы испарение воды из раствора, превращение твердых частичек в газ, атомизация.

Реактивы и растворы:

Раствор концентрации натрия $C(\text{Na}^+) = 0,1$ моль/дм³ и калия $C(\text{K}^+) = 0,01$ моль/дм³: навески 5,845 г хлористого натрия и 0,746 г хлористого калия, прокаленных до постоянной массы при температуре 500 °С, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем раствора до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают.

Растворы сравнения: в мерные колбы вместимостью 250 см³ помещают 0,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 см³ раствора с молярной концентрацией натрия

$C(\text{Na}^+) = 0,1$ моль/дм³ и калия $C(\text{K}^+) = 0,01$ моль/дм³, и доводят объемы до меток дистиллированной водой. Приготовленные растворы тщательно перемешивают

Ход работы

Пламенный фотометр настраивают на измерение концентрации натрия или калия в соответствии с инструкцией по его эксплуатации. Растворы сравнения и анализируемые вытяжки вводят в пламя и регистрируют показания прибора.

По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации натрия или калия в растворах сравнения в пересчете в миллимоли в 100 г почвы, а по оси ординат – соответствующие им показания прибора (рисунок 3).

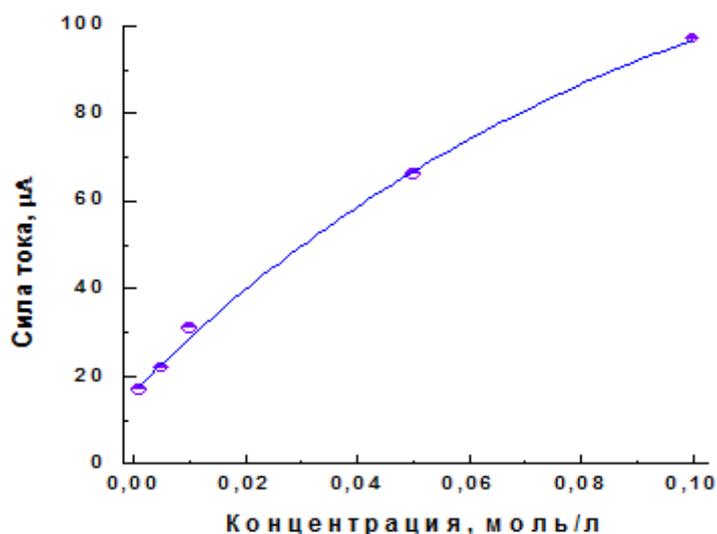


Рисунок 3 – Градуировочный график

Количество эквивалентов натрия или калия в анализируемых почвах определяют непосредственно по градуировочному графику.

Если результат определения выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат дистиллированной водой. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

Массовую долю натрия в анализируемой почве (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = C \cdot 0,023$$

где C – количество эквивалентов натрия в почве, ммоль в 100 г;
0,023 – коэффициент пересчета в проценты

Массовую долю калия в анализируемой почве (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = C_1 \cdot 0,0391$$

где C_1 - количество эквивалентов калия в почве, ммоль в 100 г;
0,0391 - коэффициент пересчета в проценты.

3.6.3 Определение суммы натрия и калия вычислением

В растворе сумма анионов эквивалентна сумме катионов. Для нахождения суммы натрия и калия (суммируют величины миллиграмм эквивалентов всех анионов (HCO_3^-) и катионов (Ca^{2+} и Mg^{2+})). Разницу между этими числами принимают за содержание натрия и калия. В растворах водных вытяжек количество натрия значительно превышает количество калия, поэтому всю полученную разность принимают за натрий (миллиграмм-эквивалентов на 100 г почвы). Умножая количество миллиграмм-эквивалентов натрия на эквивалентный вес натрия равный 23 и разделив на 1000, получают количество натрия в процентах.

3.7 Определение активности каталазы и уреазы в почвах. Определение активности пероксидазы, полифенолоксидазы в почвах

Биологическая активность (БА) почвы – это совокупность биологических процессов в почве. Она обусловлена суммарным содержанием в почве определенных запасов ферментов. В качестве показателей БА используются: интенсивность дыхания почвы (потребление кислорода, выделение углекислоты), численность и биомасса почвенной биоты, ферментативная активность почвы и другие показатели. Из многочисленных показателей БА почвы большое значение имеют почвенные ферменты, с помощью которых осуществляется трансформация органического вещества, мобилизация макро- и микроэлементов в почвах. Эти ферменты выделяются живыми организмами и находятся в адсорбированном состоянии. Разнообразие и богатство ферментов делают возможным осуществление последовательных биохимических превращений поступающих в почву органических остатков. Ферменты делятся в зависимости от типа, осуществляемых ими реакций.

1) Оксидоредуктазы, катализирующие процессы биологического окисления и восстановления (каталаза, полифенолоксидаза, пероксидаза, дегидрогеназа и другие).

2) Трансферазы, переносящие группы атомов.

3) Гидролазы, катализирующие отщепление воды (инвертаза, фосфотаза, амилаза, уреазы и другие.).

4) Лиазы, отщепляющие (присоединяющие) различные группы атомов без участия воды.

5) Изомеразы, изменяющие структуру соединения.

6) Лигазы, катализирующие реакции образования С-С, С-S, С-O, С-N связей за счет реакций конденсации, сопряженных с распадом АТФ.

Источниками почвенных ферментов служит все живое вещество почвы: растения, микроорганизмы, животные, грибы, водоросли.

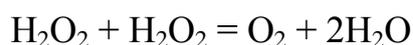
Функции ферментов в почве:

- разрушение первичного органического вещества и синтез вторичного, обогащение почв биогенными элементами и гумусом;
- катализаторы энергетического и вещественного обменов в почве;
- регуляторы связей географических систем;
- превращение минеральной массы почвы.

Ферментативная активность почвы – это суммарный процесс, отражающий деятельность всех населяющих ее организмов. Поэтому определение ферментативной активности дает полное представление о биологическом состоянии почв. Активность ферментов является даже более устойчивым и чувствительным показателем биологической активности почв, чем интенсивность микробиологических процессов.

Величина и соотношение активности ферментов определяется гидротермическим режимом данного региона, химическими, физико-химическими свойствами, содержанием органического вещества, кислотностью. Уровень ферментативной активности - это результат всего предшествующего развития почвы. Он создается не за один год, а в течение всего эволюционного периода развития почвы. Поэтому ферментативная активность наряду с другими критериями может быть надежным диагностическим показателем биохимических процессов в почвах.

Активность каталазная почвы – потенциальная способность почвы разлагать перекись водорода. Обусловлена активностью ферментов-катализ, относящихся к группе дыхательных ферментов, и наличием в почве неорганических катализаторов этого процесса.



Оборудование: бюретки для титрования, колбы вместимостью 100 см³, ФЭК (фотоэлектрокалориметр), весы, мензурки.

Реактивы, растворы

Водный раствор перекиси водорода H_2O_2 с массовой долей 2 %.

Раствор серной кислоты H_2SO_4 с массовой долей 10 %.

Раствор перманганата калия KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,1 н. Готовят растворением содержимого ампулы соответствующего фиксанала в мерной колбе объемом 1 дм³

Ход работы:

Навеску почвы массой 5 г помещают в коническую колбу объемом 100 см³, добавляют 100 см³ перекиси водорода с массовой долей 2 % и помещают в кювету с тающим льдом (или снегом). Необходимо взять две колбы для постановки опыта! Опытные колбы отбирают через 0,5 часа и через 1 час. Отфильтровывают почвенный раствор, объем фильтрата измеряют, аликвоту 5 см³ фильтрата титруют 0,1 н марганцовокислым калием в присутствии 5 см³ раствора серной кислоты с массовой долей 10 % до слабо-розовой окраски.

Контролем служит почва массой 5 г, стерилизованная в автоклаве при давлении 1,5 атм. в течение 2 часов. Для чистоты эксперимента необходимо взять две контрольные пробы! Ход работы с контролем тот же.

Активность каталазы выражают в кубических сантиметрах 0,1 н KMnO_4 или в эквивалентных этому количеству объемах кислорода.

Расчет объема выделяющегося кислорода проводят с учетом соответствующего уравнения химической реакции:



Вычисление объема, выделившегося кислорода в пересчете на 1 г почвы за 1 минуту проводят по формуле:

$$X \text{ O}_2 = \frac{V \text{ KMnO}_4 \cdot C \frac{1}{5} \text{ KMnO}_4 \cdot 5 \cdot 22,4 \cdot V_{\text{фильтрата}}}{1000 \cdot 2 \cdot V_{\text{алик}} \cdot m_{\text{нав}} \cdot 30(60)}$$

где $X(O_2)$ - объем кислорода, соответствующий количеству перекиси водорода, инактивированной каталазой почвы, мг O_2 / г,

$V(KMnO_4)$ – затраченный на титрование аликвоты пробы объем перманганата калия, см³,

$C \frac{1}{5} KMnO_4$ – молярная концентрация эквивалента $KMnO_4$, моль/дм³,

$V_{\text{фильтрата}}$ – объем фильтрата, см³,

$V_{\text{аликв.}}$ – объем аликвоты фильтрата, отобранной на титрование, см³,

$m_{\text{нав.}}$ – масса навески почвы, г,

30, 60 – время экспозиции реакционной смеси, минут.

Величину активности каталазы определяют по разности между количеством кислорода в опытной и контрольной пробах.

$$\text{Каталазная активность} = X_{\text{к}}(O_2) - X_{\text{оп}}(O_2),$$

где $X_{\text{к}}(O_2)$ – объем кислорода в контрольной пробе, см³ O_2 / г почвы;

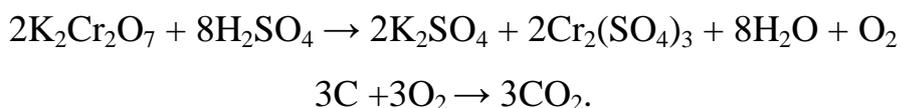
$X_{\text{оп}}(O_2)$ - объем кислорода в опытной пробе, см³ O_2 / г почвы;

3.8 Определение органического вещества почвы (гумуса) методом И.В.

Тюрина

Контроль за содержанием гумуса входит в число приоритетных задач, поскольку изменение органического вещества в почве напрямую связано с изменением большинства почвенных свойств и ее плодородием, а также отражает влияние внешних негативных факторов, вызывающих деградацию почвы. Чаще всего для определения содержания гумуса в почве используют метод Тюрина. Метод основан на окислении органического вещества раствором

двухромовоокислого калия в серной кислоте и кипячении. Органические вещества, входящие в состав гумуса, окисляются до углекислого газа и воды. В качестве катализатора данного процесса используют сульфат серебра. По количеству израсходованного окислителя рассчитывают содержание гумуса в почве. Количество израсходованного окислителя находят методом обратного титрования солью Мора или спектрофотометрически. Применение данного метода возможно, поскольку элементный состав почвенного гумуса представлен в большинстве углеродом, кислородом, водородом. Содержание азота в гумусе менее 5 % от общего количества и потому им можно пренебречь. Соотношение водорода и кислорода в гумусе такое же как и в воде (2:1). Следовательно, окислитель не расходуется на окисление водорода до воды. С некоторыми приближениями считают, что весь окислитель расходуется на окисление углерода. Процесс протекает по следующим реакциям:



Оборудование: фарфоровая кружка вместимостью 2 дм³, мерная колба объемом 1 дм³, водяная баня, пробирки - 9штук, штатив для пробирок, беззольные фильтры (синяя лента), стеклянные палочки

Реактивы, растворы

Дихромат калия

Серная кислота концентрированная

Хромовая смесь. 40,0±0,1 г тонкоизмельченного двухромовоокислого калия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в воде, доводя объем до метки, и переливают в фарфоровую кружку. К приготовленному раствору приливают порциями по 100 см³ с интервалом в 10 или 15 мин 1 дм³ концентрированной серной кислоты. Кружку с раствором накрывают стеклом и оставляют до полного охлаждения.

Построение градуировочного графика

В девять пробирок наливают по 10 см³ хромовой смеси и нагревают их в течение 1 ч в кипящей водяной бане вместе с анализируемыми пробами. После охлаждения в пробирки приливают указанные в таблице 2 объемы дистиллированной воды и раствора восстановителя. Растворы тщательно перемешивают барботацией воздуха.

Таблица 2 – Характеристика растворов сравнения

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем воды, см ³	40	38	36	32	30	25	20	15	10
Объем раствора восстановителя, см ³	0	2	4	8	10	15	20	25	30
Масса органического вещества, эквивалентная объему восстановителя в растворе сравнения, мг	0	1,03	2,07	4,14	5,17	7,76	10,3	12,9	15,5

Фотометрируют растворы при длине волны 590 нм или используя оранжево-красный светофильтр с максимумом пропускания в области 560-600 нм. По полученным значениям оптической плотности строят градуировочный график, применяя метод наименьших квадратов, в координатах « $A=f(C)$ », где, A - оптическая плотность; C - концентрация нитрат-ионов в серии растворов, подготовленных для фотометрирования (мг/дм³).

Ход работы

Пробы почвы массой от 0,5 г до 0,7 г взвешивают и помещают в пробирки, установленные в штативы. К пробам приливают по 10 см³ хромовой смеси. В каждую пробирку помещают стеклянную палочку и тщательно перемешивают пробу с хромовой смесью. Затем штативы с пробирками опускают в кипящую

водяную баню. Уровень воды в бане должен быть выше уровня хромовой смеси в пробирках не менее чем на 2 см и не более чем на 3 см. С момента закипания воды в бане после погружения в нее пробирок нагревание суспензий проводят в течение одного часа. Содержимое пробирок перемешивают стеклянными палочками через каждые 20 минут. По истечении одного часа штативы с пробирками помещают в водяную баню с холодной водой. После охлаждения в пробирки приливают по 40 см³ воды. Затем из пробирок вынимают палочки, тщательно перемешивают суспензии барбатацией воздуха и оставляют для оседания твердых частиц и полного осветления надосадочной части раствора. Вместо отстаивания допускается проводить фильтрование суспензий через беззольные фильтры (синяя лента). Фотометрирование растворов проводят в кювете с толщиной просвечиваемого слоя от 1 до 2 см относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 590 нм или используя оранжево-красный светофильтр с максимумом пропускания в области 560-600 нм. Растворы в кювету фотоэлектроколориметра переносят осторожно, не взмучивая осадка.

Массовую долю органического вещества (X) в процентах вычисляют по уравнению

$$X = \frac{m \cdot K}{m_1} \cdot 100$$

где m – масса органического вещества в анализируемой пробе, найденная по графику, мг;

K – коэффициент поправки концентрации восстановителя;

m_1 – масса пробы, мг;

100 - коэффициент пересчета в проценты.

3.9 Контрольные вопросы

1. Опишите последовательность приготовления водной и солевой вытяжки почвы.
2. Перечислите показатели, определяемые в водной и солевой вытяжке почвы.
3. Поясните смысл понятия «дыхание» почвы.
4. Объясните различия понятий «щелочность» и «кислотность» почвы.
5. Установите тип реакции лежащей в основе определения хлор-иона в почве. Составьте уравнение этой реакции.
6. Установите тип реакции лежащей в основе определения сульфат-иона в почве. Составьте уравнение этой реакции.
7. Поясните необходимость контроля азота и нитрат-иона в почве.
8. Перечислите методы определения анионов в почве.
9. Перечислите методы определения катионов в почве.
10. Сформулируйте понятие градуировочного графика и перечислите показатели, в определении которых использовался этот прием.
11. Составьте уравнение реакции окисления органических соединений.
12. Поясните суть метода И.В. Тюрина.
13. Опишите механизм и результат влияния органических соединений на качество почвы
14. Сформулируйте понятие биологической активности почв.
15. Поясните важность контроля содержания гумуса в почве.
16. Перечислите классы ферментов по типу осуществляемых ими реакций.
17. Назовите функции ферментов в почве.
18. Опишите методику определения каталазы в почве.
19. Назовите конкретные инструментальные методы, используемые для определения различных показателей почвы.

4 Лабораторная работа № 2 Исследование воды

Цель работы: определение содержания отдельных катионов и анионов, а также других показателей, характеризующих качество и пригодность воды к использованию в различных целях.

4.1 Определение содержания сухого остатка в воде

Определение сухого остатка в химическом анализе имеет большое практическое значение. Эта величина позволяет не только характеризовать общую минерализацию воды, но и контролировать качество выполненного анализа, так как при правильно выполненном анализе общее содержание найденных веществ должно быть близко к величине сухого остатка. При проведении данного анализа воду из открытых и подземных источников предварительно обязательно фильтруют для удаления песка и других минеральных загрязнений, водопроводную данной операции не подвергают. В анализе сточных вод сухой остаток определяют из натуральной (нефильтрованной) пробы для установления суммарного содержания загрязнений во всех агрегатных состояниях.

По содержанию сухого остатка воду подразделяют на пресную (содержание солей до 1000 мг/дм^3) и минерализованную (свыше 1000 мг/дм^3). Минерализованная вода непригодна к питью, поскольку имеет соленый или горько-соленый вкус, и в зависимости от состава солей ее потребление может нанести вред здоровью. Слабо минерализованная вода с сухим остатком ниже 100 мг/дм^3 также непригодна к употреблению, она неприятна на вкус и может привести к неблагоприятному сдвигу катионно - анионного баланса в организме, поскольку, как правило, содержит мало фтора и других микроэлементов. Вода с

содержанием от 20 до 100 мг/дм³ солей, принято считать слабо минерализованной, с содержанием от 100 до 300 мг/ дм³ – удовлетворительно минерализованной, от 300 до 500 мг/ дм³ – повышенно минерализованной.

Оборудование: фарфоровая чашка, водяная баня, сушильный шкаф, цилиндр, фильтр «синяя лента».

Ход работы

Определение необходимо проводить в день отбора проб. Фарфоровую чашку, приготовленную для выпаривания, предварительно высушивают до постоянной массы. Предварительно отфильтрованную через беззольный фильтр анализируемую воду объемом от 250 см³ до 500 см³ отмеряют цилиндром и порциями наливают в фарфоровую чашку, заполняя ее объем на *s*. На водяную баню, наполненную дистиллированной водой, помещают фарфоровую чашку. По мере выпаривания аккуратно добавляют порции воды. По окончании испарения образца переносят чашку с сухим остатком в сушильный шкаф, разогретый до 110 °С, и высушивают до постоянной массы.

Количество сухого остатка *X*, мг/дм³, вычисляют по формуле (5):

$$x = \frac{m - m_1}{V} \cdot 1000$$

где *m* – масса чашки с сухим остатком;

*m*₁ – масса пустой чашки, мг;

V – объем воды, взятый для определения, см³.

4.1.1 Определение содержания сухого остатка выпариванием с содой

Определение сухого остатка простым выпариванием воды и последующим высушиванием при температуре от 105 °С до 110 °С для природных вод и

рассолов дает неудовлетворительные результаты. Объяснение этому служат процессы гидролиза солей магния и кальция, наличие кристаллизационной воды в сульфатах этих металлов, а также гигроскопичность их хлоридов. Устранить этот недостаток можно прибавлением к выпариваемой воде навески химически чистого карбоната натрия. В результате данной операции хлориды и сульфаты кальция и магния переходят в безводные карбонаты, а из натриевых солей лишь сульфат натрия обладает кристаллизационной водой, но она полностью удаляется высушиванием сухого остатка при температуре от 150 °С до 180 °С.

Оборудование: фарфоровая чашка, водяная баня, сушильный шкаф, цилиндр, фильтр «синяя лента».

Реактивы: карбонат натрия

Ход работы

Предварительно высушивают фарфоровую чашку до постоянного веса при температуре от 105 °С до 110 °С. Подсчитывают приблизительно сумму хлорид-, сульфат-, гидрокарбонат-ионов и пересчитывают на содержание солей. От этой величины берут навеску карбоната натрия превышающую вдвое или втрое массу солей. Помещают в фарфоровую чашку и взвешивают. Далее добавляют соответствующий объем воды и выпаривают досуха либо под инфракрасной лампой, либо на водяной или не слишком горячей песчаной бане. В случае использования песчаной бани, следят, чтобы не было разбрызгивания. Кусочек фильтровальной бумаги смачивают разбавленной соляной кислотой и обтирают стенки чашки с сухим остатком. После обтирают стенки чашки сухой фильтровальной бумагой. Накрывают чашку часовым стеклом, помещают в термостат и сушат при от 105 °С до 110 °С. Продолжительность сушки может составлять от 2 до 3 часов. Охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Далее снова ставят чашку в термостат на 1 час. После охлаждения взвешивают. Операцию повторяют пока расхождения между взвешиваниями составят не более 0,001 г.

Содержание сухого остатка X (в мг/дм³) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{m - m_1}{V} \cdot 1000$$

где m - вес чашки с сухим остатком, мг;

m_1 - вес чашки с содой, мг;

V -- объем исследуемой воды, см³.

4.2 Определение содержания железа в питьевой воде

Сущность метода заключается в измерении оптической плотности окрашенного комплекса, образованного железом и сульфосалициловой кислотой в щелочной среде. Измерение проводят при длине волны от 400 до 430 нанометров. Определение массовой концентрации железа проводят методом градуировочного графика.

Оборудование: фотоколориметр, кюветы с толщиной рабочего слоя от 2 до 5 сантиметров, весы аналитические, колбы мерные вместимостью 100 см³, пипетки мерные.

Реактивы и растворы

Стандартный раствор железоаммонийных квасцов: навеску массой 0,8636 г железоаммонийных квасцов с точностью не более 0,0002 г растворяют в мерной колбе объемом 1 дм³, прибавляют небольшое количество дистиллированной воды и 2 см³ соляной кислоты ($\rho = 1,19$ г/см³), доводят до метки дистиллированной водой. В день анализа разбавляют этот раствор в 20 раз для получения рабочего стандартного раствора железоаммонийных квасцов.

Раствор сульфосалициловой кислоты: навеску массой 20 г сульфосалициловой кислоты растворяют в мерной колбе объемом 100 см³ в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят до метки водой.

Раствор хлорида аммония с молярной концентрацией 2 моль/дм³: навеску массой 107 г NH₄Cl растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят до метки водой.

Раствор аммиака (1:1): к 100 см³ раствора аммиака с массовой долей 25 % приливают 100 см³ дистиллированной воды, перемешивают.

Построение градуировочного графика

В мерные колбы объемом 50 см³ помещают 0,0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 см³ рабочего стандартного раствора, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность, применяя фиолетовый светофильтр. Получают шкалу растворов, соответствующих массовым концентрациям железа 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мг/дм³. Для получения градуировочного графика откладывают массовую концентрацию железа на оси абсцисс и соответствующие значения оптической плотности на оси ординат.

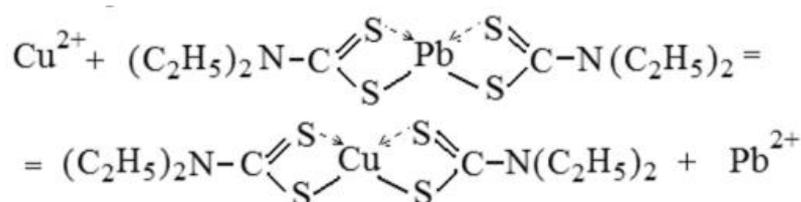
Ход работы

Отмеренный цилиндром объем 50 см³ анализируемой воды (при более высокой концентрации железа разбавляют образец дистиллированной водой), переносят в коническую колбу вместимостью 100 см³. Если образец не был консервирован кислотой во время отбора проб, добавляют 0,2 см³ соляной кислоты к 50 см³. Доводят образец воды до кипения и выпаривают до уменьшения объема до *s*, но не менее 35 см³. Раствор охлаждают до комнатной температуры и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Дистиллированной водой 2 или 3 раза по 1 см³ промывают исходную колбу и сливают эти части в мерную колбу. Далее к полученному раствору добавляют 1 см³ хлорида аммония, 1 см³ сульфосалициловой кислоты и 1 см³ раствора аммиака (1:1), при этом тщательно перемешивают после добавления каждого реагента. С помощью индикаторной бумаги определяют рН раствора, добиваясь значения 9. Если величина рН ниже 9, приливают 1-2 капли раствора аммиака (1:1) и снова проверяют рН. Доведя раствор в мерной колбе до метки дистиллированной водой, оставляют на 5 минут для обретения цвета.

Параллельно готовят холостую пробу, в которой вместо анализируемого образца воды отмеряют 50 см³ дистиллированной воды. Измерение оптической плотности окрашенного раствора проводят с использованием фиолетового светофильтра (длина волны от 400 до 430 нм) и кюветы с толщиной оптического слоя 2, 3 или 5 см. В качестве раствора сравнения используют холостой раствор. Определение массовой концентрации общего железа проводят с использованием ранее построенного градуировочного графика.

4.3 Определение массовой концентрации меди в воде с использованием диэтилдитиокарбамата свинца

Метод основан на обменной реакции между диэтилдитиокарбаматом свинца $[N(C_2H_5)_2CS_2]_2Pb$, растворенным в четыреххлористом углероде, и ионами меди в кислой среде (pH = 1-2):



Карбамат меди окрашен в желтый цвет, а карбамат свинца бесцветен. При замещении свинца медью слой четыреххлористого углерода окрашивается в желтый цвет.

Оборудование: весы аналитические, коническая колба вместимостью 250 см³, бюретка, пипетки вместимостью 10 см³ и 50 см³, мерная пробирка вместимостью 10 см³, мерный цилиндр вместимостью 50 см³, делительная

воронка емкостью 500 см³ и 200 см³, мерные колбы объемом 1 дм³, 100 см³ (10 штук), КФК - 3, пипетки вместимостью 10,0 см³ и 100 см³, электроплитка

Реактивы и растворы

Стандартный раствор сернокислой меди. 0,393 г пятиводного кристаллогидрата меди CuSO₄ · 5H₂O растворяют в мерной колбе объемом 1 дм³ в небольшом количестве дистиллированной воды, подкисленной 1 см³ серной кислоты, разбавленной 1:5, и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. 1 см³ раствора содержит 0,1 мг Cu²⁺.

Рабочий стандартный раствор сернокислой меди. Разбавляют стандартный раствор сернокислой меди в 100 раз дистиллированной водой. Применяют свежеприготовленный раствор.

Раствор диэтилдитиокарбамата свинца. 0,1 г уксуснокислого свинца растворяют в 100 см³ воды и добавляют 0,1 г растворенного в воде диэтилдитиокарбамата натрия. Образуется осадок диэтилдитиокарбамата свинца. Раствор с осадком переносят в делительную воронку, прибавляют 250 см³ четыреххлористого углерода и взбалтывают. Осадок при этом растворяется в четыреххлористом углероде. Водный слой отбрасывают, а слой четыреххлористого углерода отфильтровывают через сухой фильтр в колбу вместимостью 500 см³ и разбавляют четыреххлористым углеродом до метки.

Надсернокислый аммоний кристаллический

Аммиак концентрированный

Раствор соляной кислоты 1:1

Метилоранжевый (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S) раствор с массовой долей компонента 0,1 %. 0,025 г метилового оранжевого помещают в мерную колбу вместимостью 25 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Ход работы

100 см³ исследуемой воды помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 0,25 г надсернокислого аммония, растворяют соль и кипятят

раствор на протяжении от 25 до 30 минут. После охлаждения к раствору приливают 3 капли индикатора метилового оранжевого до появления розовой окраски, добавляют по каплям раствор аммиака до появления желтой окраски, приливают 5 капель соляной кислоты (1:1) и количественно переносят смесь в делительную воронку вместимостью 200 см³. Из бюретки приливают точно 1 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде и энергично встряхивают в течение 2 минут. Работу проводят в вытяжном шкафу.

После разделения жидкостей сливают слой четыреххлористого углерода в кювету с крышкой и измеряют оптическую плотность при длине волны 410 нм или при синем светофильтре.

Построение градуировочного графика

Для приготовления стандартных растворов отбирают: 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 см³ рабочего стандартного раствора, разбавляют каждую порцию до 100 см³ дистиллированной водой и обрабатывают так же, как пробу исследуемой воды. Измеряют оптическую плотность и по полученным данным строят градуировочный график.

Массовую концентрацию меди (X), мг/дм³, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 1000}{V \cdot 1000} = \frac{C}{V}$$

где C – концентрация меди, найденная по градуировочному графику, мкг;

1000 - коэффициент пересчета микрограммов в миллиграммы;

V – объем пробы, взятый для определения, см³;

1000 - коэффициент пересчета кубических сантиметров в кубические дециметры.

4.4 Определения хлор-ионов в воде потенциометрическим методом

Оборудование: пипетки объемом 50 см³ (10 см³ или 25 см³), стаканчик для титрования, иономер, электрод индикаторный платиновый, электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный.

Реактивы и растворы

Раствор азотнокислого серебра с концентрацией 0,01 н или 0,02 н. Готовят исходный раствор нитрата серебра из фиксаля раствором содержащего ампулы в мерной колбе объемом 1000 см³. Далее разбавлением в 10 или 5 раз готовят соответственно растворы 0,01 н и 0,02 н AgNO₃.

Ход работы

Отбирают пипеткой 50 см³ испытуемой воды или меньший ее объем (10 см³ или 25 см³) и переносят в стаканчик для титрования. Если вода мутная, ее фильтруют через беззольный фильтр, промытый горячей водой. Первые порции фильтрата отбрасывают. Титруют раствором азотнокислого серебра, помещенного в бюретку, приливая по 0,5 см³. Показания прибора записывают после каждой прибавленной порции нитрата серебра. Точку эквивалентности фиксируют по резкому изменению величины потенциала системы. После чего необходимо продолжить титрование и снять еще 5 значений потенциала. Проводят два параллельных определения. По полученным значениям строят графики для каждого титрования в координатах E-V(AgNO₃) и определяют объемы азотнокислого серебра. Вычисляют средний объем нитрата серебра, затраченный на титрование аликвоты исследуемой воды. Для более точного установления объема потраченного титранта рекомендуется построить графики в координатах ΔE-ΔV(AgNO₃)

Содержание хлор-иона X, мг/дм³, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V_{\text{сред}} \cdot C \cdot M(\text{Cl}) \cdot 1000}{V_{\text{аликвоты}}}$$

где $V_{\text{сред}}$ – количество азотнокислого серебра, затраченное на титрование, см³;
 C – концентрация азотнокислого серебра, моль/дм³;
 $M(\text{Cl})$ – молярная масса хлора, г/моль;
 1000 – коэффициент перевода г в мг;
 $V_{\text{аликвоты}}$ – объем пробы, взятый для определения, см³.

4.5 Определение нитратов с салицилатом натрия в воде

Фотометрический метод определения массовой концентрации нитрат-иона основан на взаимодействии нитрат-ионов с салициловой кислотой с образованием желтого комплексного соединения.

Оборудование: мерные колбы вместимостью 100 см³ и 1000 см³, пипетки объемом 1,0 см³, 5,0 см³ и 10 см³, химический стакан, мерный цилиндр, фарфоровые чашки, водяная баня,

Реактивы, растворы

Основной раствор нитрат-ионов: навеску (0,1631 г) калия азотнокислого, предварительно высушенного при 105 °С, помещают в стакан объемом 100 см³, растворяют в 50 см³ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

При наличии ГСО: раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

Рабочий раствор нитрат-ионов: 10,0 см³ основного раствора нитрат-ионов переносят в мерную колбу объемом 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор гидроксида натрия и сегнетовой соли: 60 г сегнетовой соли и 400 г гидроксида натрия помещают в стакан вместимостью 1000 см³, растворяют в 500 см³ дистиллированной воды, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор салициловой кислоты (о-гидроксibenзойной): навеску (1,0 г) салициловой кислоты помещают в стакан объемом 100 см³, растворяют в 50 см³ этилового спирта, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки этиловым спиртом. Раствор готовят в день использования.

Построение градуировочного графика

В ряд колориметрических пробирок вместимостью 10 см³ отбирают последовательно пипеткой 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0 см³ рабочего раствора нитрат-иона (0,01 мг/см³) и доводят дистиллированной водой до метки. Содержание нитрат-ионов в растворах соответственно составляет 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0 мг/дм³.

Растворы переносят в фарфоровые чашки, добавляют 2 см³ раствора салициловой кислоты (или 2 см³ раствора натрия салициловокислого) и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. После охлаждения сухой остаток смешивают с 2 см³ серной кислоты и оставляют на 10 минут. Далее к содержимому чашки приливают от 10 до 15 см³ дистиллированной воды и приблизительно 15 см³ раствора гидроксида натрия и сегнетовой соли, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, смывая стенки чашки дистиллированной водой, охлаждают колбу в холодной воде до комнатной температуры, доводят дистиллированной водой до метки и полученный окрашенный раствор сразу фотометрируют при длине волны 410 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 мм. Одновременно с обработкой градуировочных растворов проводят «холостой опыт» с дистиллированной водой, который используют в качестве раствора сравнения.

Градуировочный график строят методом наименьших квадратов в координатах: А - С (оптическая плотность - концентрация нитрат-ионов в градуировочном растворе (мг/дм³)).

Ход работы

Для анализа используют фильтрат воды. В зависимости от концентрации нитрат-ионов в воде объем для анализа может составлять от 5,0 см³ до 10 см³. Фильтрат переносят в фарфоровые чашки, добавляют 2 см³ раствора салициловой кислоты (или 2 см³ раствора натрия салициловокислого) и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. После охлаждения сухой остаток смешивают с 2 см³ серной кислоты и оставляют на 10 минут. Далее содержимое чашки разбавляют от 10 см³ до 15 см³ дистиллированной воды, приливают приблизительно 15 см³ раствора гидроксида натрия и сегнетовой соли, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, омывая стенки чашки дистиллированной водой, охлаждают колбу в холодной воде до комнатной температуры, доводят дистиллированной водой до метки и полученный окрашенный раствор сразу фотометрируют при длине волны 410 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 мм против холостой пробы. При анализе пробы воды выполняют не менее двух параллельных определений.

Содержание нитрат-ионов, X, мг/дм³ вычисляют по формуле:

$$X = C \cdot K$$

$$K = \frac{0,01}{V}$$

где C – содержание нитрат-ионов, найденное по графику, мг/дм³;

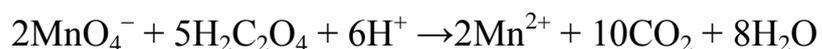
V – объем исследуемой пробы, дм³.

4.6 Определение окисляемости воды

Окисляемость определяет общее содержание в воде восстановителей – органических и неорганических, реагирующих с окислителями. И в природных, и в сточных водах, как правило, всю величину окисляемости относят к органическим примесям воды. Химическую окисляемость с использованием в качестве окислителя перманганата калия называют окисляемостью перманганатной. Ценность этого определения заключается в широком применении в связи с простотой выполнения и оперативностью получения результата. Существует несколько разновидностей определения окисляемости перманганатной: в щелочной или в кислой среде, на холоду или при слабом нагревании и другие. Однако любая разновидность позволяет оценить наличие в воде легкоокисляемые вещества такие, как сульфиды, нитриды, двухвалентное железо, некоторые гуминовые соединения.

Определение перманганатной окисляемости в воде основано на окислении органических и неорганических веществ, присутствующих в пробе воды, известным количеством перманганата калия в сернокислой среде при кипячении в течение 10 минут. Не вошедший в реакцию перманганат калия восстанавливают щавелевой кислотой или ее солью, например, оксалатом натрия. Избыток оксалат-иона оттитровывают раствором перманганата калия

Титрование перманганата калия щавелевой кислотой в кислой среде:



Методика предназначена для анализа проб питьевой (в том числе расфасованной в емкости), природных (из поверхностных и подземных источников) и сточных вод (очищенных и ливневых), а также вод из бассейнов, аквапарков и горячего водоснабжения.

Окисляемость выражается в миллиграммах кислорода, пошедшего на окисление легкоокисляемых веществ, содержащихся в 1 дм³ воды (мгО/дм³)

Оборудование: железные штативы с кольцом, конические колбы объемом 50, 100, 250 см³, бюретки вместимостью 25 см³, мерный палец, стеклянные шарики, пипетки вместимостью 10, 25 и 50 см³, электрическая плитка.

Реактивы и растворы:

Раствор перманганата калия с молярной концентрацией 0,002 моль/дм³. Готовят разбавлением в 10 раз раствора перманганата калия, приготовленного из фиксанала.

Раствор щавелевой кислоты с молярной концентрацией 0,005 моль/дм³. Готовят разбавлением в 10 раз раствора щавелевой кислоты, приготовленной из фиксанала.

Раствор серной кислоты в соотношении 1:3. Готовят прибавлением к трем частям дистиллированной воды 1 части концентрированной серной кислоты (смешивание проводить в фарфоровом стакане).

Установление поправочного коэффициента

Отмеренный пипеткой объем 25 см³ дистиллированной воды помещают в коническую колбу, прибавляют 50 см³ раствора щавелевой кислоты с молярной концентрацией 0,005 моль/ дм³ и 5 см³ раствора серной кислоты (1:3). Бюретку заполняют перманганатом калия с молярной концентрацией 0,002 моль/ дм³. Смесь нагревают до кипения и титруют раствором перманганата калия до слабо-розовой окраски.

Поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора перманганата калия точно к 0,002 моль/ дм³ рассчитывают с точностью до третьего знака. Если поправочный коэффициент раствора отличается от 1,00 больше чем на 0,05, то раствор готовят заново из основного раствора перманганата калия с концентрацией 0,002 моль/ дм³.

$$K = \frac{10}{V}$$

где 10 – объем раствора щавелевой кислоты, см³;

V – объем раствора перманганата калия, см³.

Если поправочный коэффициент к раствору перманганата калия имеет значение от 0,995 до 1,005, то при вычислении результатов его можно не учитывать.

Ход работы

Отмеряют пипеткой 25 см³ хорошо перемешанную пробу воды и помещают в колбу, опускают несколько стеклянных шариков, приливают 5 см³ разбавленной серной кислоты (1:3) и 50 см³ раствора перманганата калия (0,002 моль/ дм³). Смесь нагревают так, чтобы она закипела не позднее чем через 5 минут, и кипятят 5 минут, закрыв горлышко маленькой конической воронкой для уменьшения испарения. Если в процессе кипячения содержимое колбы теряет розовую окраску или бурлит, то определение повторяют, разбавив исследуемую воду. К горячему раствору немедленно приливают 5 см³ раствора щавелевой кислоты. Обесцвеченную горячую смесь сразу титруют раствором перманганата калия, помещенного в бюретку, до слабо-розового окрашивания.

Холостое определение

Одновременно с каждой серией проб проводят холостое определение. Ход выполнения аналогичен, но в качестве анализируемой пробы используют дистиллированную воду. Расход раствора перманганата калия при холостом определении не должен превышать 0,5 см³. В противном случае требуется провести дополнительную очистку используемой посуды и воды.

Значение перманганатной окисляемости, выраженное в расчете на атомарный кислород в мгО/дм³, определяют по формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot C \cdot 8 \cdot 5 \cdot 1000 \cdot K_p}{V}$$

где V_1 – объем раствора перманганата калия, израсходованного на титрование исследуемой пробы, мл;

V_2 – объем раствора перманганата калия, израсходованного на титрование холостой пробы, мл;

K – поправочный коэффициент к раствору перманганата калия;

C – концентрация раствора перманганата калия, равная 0,002 моль/дм³;

V – объем пробы, взятой для анализа, см³;

K_p – коэффициент разбавления пробы;

8 – атомная масса кислорода;

5 – стехиометрический коэффициент.

4.7 Определение хлорорганических пестицидов в воде

Восходящая хроматография – метод тонкослойной хроматографии, в котором растворитель попадает на пластину вверх под действием определенных капиллярных сил. Определение хлорорганических примесей в воде основан на хроматографии хлорсодержащих пестицидов в тонком слое окиси алюминия, силикагеля или пластинок «Силуфол» в различных системах подвижных растворителей после экстракции их из исследуемых образцов и очистки экстрактов. В качестве подвижного растворителя широко используют чистый н-гексан или н-гексан в смеси с ацетоном. Для обнаружения места локализации и идентификации препаратов проводят опрыскивание пластинок раствором аммиаката серебра, который дает цветные реакции с исследуемым компонентом, и последующее ультрафиолетовое облучение.

Оборудование: пластинки для тонкослойной хроматографии, ротационный

испаритель, воронки делительные емкостью 100 см³ и 500 см³, колбы мерные емкостью 10, 50 и 100 см³, пипетки вместимостью 1, 5 и 10 см³, фильтры бумажные, пульверизатор стеклянный для обработки пластинок, камера для опрыскивания пластинок, камера хроматографическая, шкаф сушильный, водяная баня, электроплитка, источник ультрафиолетового света, аппарат для встряхивания, фарфоровая ступка, сито 100 меш, пластинки для тонкослойной хроматографии

Реактивы, растворы

Ацетон

Аммиак водный.

Кислота серная

Натрий сернокислый безводный.

n-Гексан.

Соляная кислота (1:1).

Азотная кислота (1:1).

Силикагель КСК.

Сульфат кальция.

Окись алюминия.

Изомеры ГХЦГ (α , β , γ - изомеры), ДДТ, ДДД, ДДЭ.

Серебро азотнокислое.

Сульфат натрия.

Этиловый спирт с массовой долей 96 %.

Диэтиловый эфир.

Перекись водорода, водный раствор с массовой долей 30 %.

Приготовление пластинок для хроматографирования. Тщательно промыть пластинку хромовой смесью, содой и дистиллированной водой. После высушивания протереть этиловым спиртом или эфиром и нанести сорбционную массу. Состав массы: а) 50 г окиси алюминия, просеянной через сито 100 меш, смешать с 5 г сульфата кальция в фарфоровой ступке, прибавить 75 см³ дистиллированной воды, перемешивать до однородной массы. б) 35 г просеянного

через сито 100 меш силикагеля КСК смешать с 2 г сульфата кальция, прибавить 90 см³ дистиллированной воды и перемешивать в ступке до однородной массы. На пластинку размером 9x12 см нанести 10 г сорбционной массы (на пластинку 13x18 см - 20 г). При покачивании равномерно распределить состав по всей пластинке. Пластинки сушить не менее 18 часов при комнатной температуре, либо 20 минут при комнатной температуре, а далее 45 минут в сушильном шкафу при температуре 110 °С. Порция рассчитана на 10 пластинок. Если пластинки со слоем силикагеля после облучения ультрафиолетовым светом потемнеют, силикагель перед употреблением следует очистить от примесей. Для этого силикагель залить на 20 часов разбавленной соляной кислотой (1:1), после кислоту слить, промыть силикагель водой и кипятить в круглодонной колбе в течение 3 часов с разбавленной в соотношении 1:1 азотной кислотой. Далее промывать проточной водопроводной и затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, сушить в сушильном шкафу при температуре 130 °С в промежутке времени от 4 до 6 часов.

Проявляющий реактив. В мерную колбу объемом 100 см³ поместить 0,5 г азотнокислого серебра, 5 см³ дистиллированной воды, 7 см³ аммиака и довести содержимое колбы до метки ацетоном. К конечному раствору можно добавить 0,2 см³ перекиси водорода. Пригодно для использования в течение 3 дней, хранить в колбе с притертой пробкой в темном месте.

Стандартные растворы. В мерную колбу объемом 100 см³ поместить соответствующий пестицид (изомеры ГХЦГ (α , β , γ - изомеры), ДДТ, ДДД, ДДЭ, химически чистые) массой 10 мг и довести до метки н-гексаном. Хранить в склянках с притертыми пробками в холодильнике.

Ход работы

Пробу воды объемом 200 см³ поместить в делительную воронку, и трижды по 30 см³ встряхивать с н-гексаном в течение трех минут для экстракции пестицидов. Насыпать 10 г безводного сульфата натрия в объединенные экстракты и отфильтровать. Далее экстракт перенести в колбу для перегонки, и отогнать растворитель до 0,2 или 0,3 см³ на роторном испарителе.

На хроматографическую пластинку на расстоянии 1,5 см от ее края микрошприцем нанести анализируемую пробу в одну точку таким образом, чтобы диаметр пятна не превышал 1 сантиметра. Затем промыть оставшийся экстракт в колбе тремя порциями по 0,2 см³ диэтилового эфира и затем добавить его к центру пятна. С левой стороны на расстоянии 2 см от образца нанести стандартные образцы, содержащие исследуемые препараты в количестве 10, 5 и 1 мкг/дм³.

За 30 минут до начала хроматографирования на дно камеры налить подвижный растворитель. Пластину с нанесенными растворами поместить в камеру для хроматографии. Когда фронт растворителя поднимется на 10 см, пластину извлечь из камеры и поместить на воздух для испарения растворителя на несколько минут. После пластину опрыскать проявителем и подвергнуть воздействию ультрафиолетового света в течение 10 или 15 минут. Проявляющиеся серо-черные пятна на пластине указывают на наличие хлорорганических пестицидов.

Количественное определение проводят сравнением площадей пятен пробы и стандартных растворов. Количество препарата (X) в пробе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A \cdot S_2}{P \cdot S_1}$$

где A – содержание препарата в стандартном растворе, мкг;

S₁ – площадь пятна стандартного раствора, мм²;

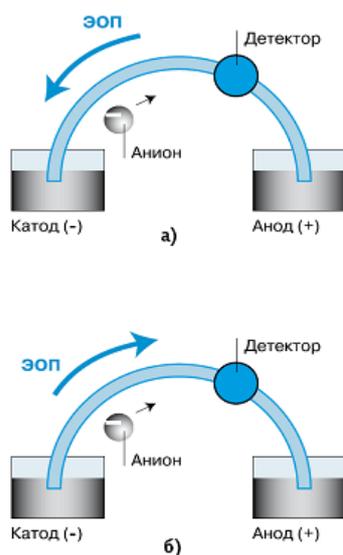
S₂ – площадь пятна пробы, мм²;

P – масса или объем исследуемой пробы, г или см³.

4.8 Определение неорганических ионов методом капиллярного электрофореза

Метод основан на разделении ионов вследствие их различной подвижности в процессе миграции по кварцевому капилляру в электролите под действием электрического поля с последующей регистрацией разности оптического поглощения электролита и анионов в ультрафиолетовой (УФ) области спектра излучения.

Для определения анионов в приборе «Капель» необходимо установить источник высокого напряжения отрицательной полярности. Тогда электрод на входном конце капилляра будет катодом, а электрод выходного конца – анодом, и анионы будут мигрировать в сторону выходного конца, то есть к детектору. На рисунке 4 показано направление движения ЭОП в противоположную от анионов сторону.



а – без обращения ЭОП; б– с обращением ЭОП.

Рисунок 4 – Схемы анализа неорганических анионов

Скорость движения анионов заметно превосходит скорость течения жидкости в капилляре, тем не менее, разнонаправленные потоки могут в ряде случаев существенно увеличивать времена анализа анионов. Для использования транспортной функции ЭОП, который только переносит зоны разделенных компонентов, не принимая участия в самом процессе разделения, принято обращать направление движения электроосмотического потока (рисунок 4), вводя в состав ведущего электролита специальные соединения.

Ведущий электролит в случае анализа анионов должен удовлетворять нескольким обязательным условиям.

Во-первых, он должен быть щелочным, так как большинство определяемых анионов существуют только в щелочных средах.

Во-вторых, основой электролита должен быть анион, имеющий сильную полосу поглощения в области 254 нм, так как большинство анионов не обладают собственными полосами поглощения в указанной области, и их определение может быть выполнено только косвенным методом.

В-третьих, ведущий электролит должен содержать вещество, с помощью которого можно обратить направление электроосмотического потока, так как в противном случае ЭОП, направленный к катоду, резко замедлит, а во многих случаях сделает невозможной, электромиграцию анионов к детектору.

В-третьих, ведущий электролит должен содержать вещество, с помощью которого можно обратить направление электроосмотического потока, так как в противном случае ЭОП, направленный к катоду, резко замедлит, а во многих случаях сделает невозможной, электромиграцию анионов к детектору.

В-четвертых, катионный компонент ведущего буферного раствора должен быть катионом достаточно сильного основания, и в то же время обладать малой подвижностью, чтобы обеспечить малую электропроводность раствора.

На практике рабочий буферный раствор состоит из смеси диэтанолamina (основание) и хромовой кислоты с добавкой катионного поверхностно-активного вещества бромида (или гидроксида) цетилтриметиламмония ЦТАБ или ЦТАОН. Избыток диэтанолamina (ДЭА) создает слабо щелочную среду (pH= 9), анион

CrO_4^{2-} обеспечивает необходимое светопоглощение, а катион ЦТА⁺, сорбируясь на поверхности кварцевого капилляра, перезаряжает поверхность на положительную, чем достигается изменение направления ЭОП.

Бромид цетилтриметиламмония $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+\text{Br}^-$ легко растворим в воде. Как всякое поверхностно-активное вещество, ЦТАБ при малых концентрациях образует истинные растворы, а при более высоких – коллоидные. Частицы коллоидного раствора – мицеллы – представляют собой сферические образования, состоящие от 60 до 100 катионов, обращенных азотным концом наружу, которые несут соответствующий положительный заряд, нейтрализуемый эквивалентным количеством анионов. Во время приготовления запасных растворов процесс образования коллоидных частиц из кристаллического вещества происходит достаточно медленно, однако при разбавлении запасного раствора до концентрации ниже критической концентрации мицеллообразования, процесс деградации мицелл, и образование истинного раствора происходит быстро и количественно. Критическая концентрация мицеллообразования для ЦТАБ равна 0,007 моль/дм³.

Порядок миграции анионов: хлорид, нитрит, сульфат, нитрат, фторид, гидрофосфат (рисунок 5). Все пики разрешаются полностью. После выхода гидрофосфата через некоторое время выходит пик гидрокарбоната, который всегда присутствует как в буферном растворе, так и в растворе пробы. Выход пика гидрокарбоната может служить признаком и сигналом для окончания анализа.

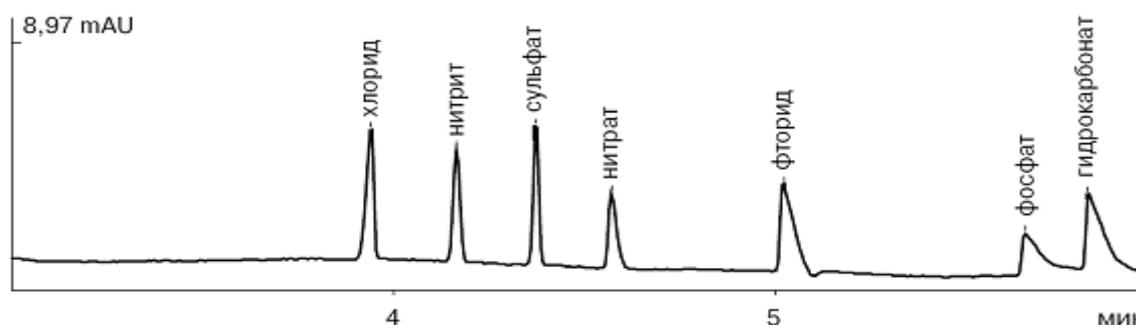


Рисунок 5 – Электрофоретическое разделение неорганических анионов

На электрофореграммах как стандартных растворов, так и растворов проб часто наблюдаются отрицательные пики. Такое появление связано с тем, что в растворах проб (стандартов) отсутствуют анионы, которые находятся в растворе ведущего электролита. Первый такой пик может наблюдаться между пиками хлорида и нитрита и связан с присутствием в составе ведущего электролита ионов брома (при использовании ЦТАБ в качестве модификатора ЭОП). Величина этого, так называемого, бромидного провала тем больше, чем больше общая концентрация анионов в пробе, и при большой их концентрации могут наблюдаться трудности с автоматической разметкой пика нитрита. В этом случае разметку рекомендуется исправить вручную.

Второй отрицательный пик часто наблюдается после выхода пика гидрофосфата. Его появление объясняется тем, что при хранении буферные растворы постепенно поглощают все большие и большие количества углекислого газа. В каких-то случаях концентрация карбоната в пробе может оказаться меньше, чем в ведущем электролите, и тогда на электрофореграмме на месте пика гидрокарбоната появляется отрицательный пик. В некоторых случаях он может быть настолько большим, что будет мешать автоматической разметке пика гидрофосфата. Это является сигналом к тому, чтобы заново приготовить свежий раствор ДЭА (быстрее всех поглощает CO_2) или полностью заменить компоненты ведущего электролита на свежеприготовленные. Количественное определение гидрокарбоната невозможно из-за его неконтролируемого содержания в используемых растворах.

На электрофореграммах проб кроме пиков определяемых анионов могут присутствовать пики других анионов, которые в том числе затрудняют расшифровку электрофореграммы (например, пики формиат-иона, мигрирующего сразу же после фторида). Для идентификации определяемых анионов в этом случае применяют метод добавок.

Оборудование: система (анализатор) капиллярного с источником высокого напряжения отрицательной полярности, оснащенный кварцевым капилляром эффективной длиной не менее 50 см и внутренним диаметром от 50 до 100 мкм,

фотометрическим детектором и источником излучения с фиксированной на 254 нм или перестраиваемыми длинами волн в УФ области спектра и компьютером со специальным программным обеспечением для обработки электрофореграмм.

Реактивы, растворы

Раствор соляной кислоты: в колбу вместимостью 100 см³, наполовину заполненную деионизованной водой, приливают 8,3 см³ соляной кислоты. Объем раствора в колбе доводят до метки деионизованной водой и перемешивают.

Раствор гидроксида натрия: 0,5 г гидроксида натрия растворяют при перемешивании в 100 см³ деионизованной воды.

Ход работы

Прибор подготавливают к работе в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации, устанавливая рабочие параметры:

- напряжение - от минус 10 до минус 25 кВ,
- ввод пробы - пневматический или гидростатический,
- детектирование - в ультрафиолетовой области спектра,
- температуру системы охлаждения капилляра - от 20 °С до 30 °С.

Подготовка нового капилляра.

Подготовку нового капилляра к работе проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора. При отсутствии в руководстве (инструкции) указаний к подготовке нового капилляра его последовательно промывают деионизованной водой 10 мин, раствором соляной кислоты 5 минут, деионизованной водой 10 минут, раствором гидроксида натрия 5 минут, деионизованной водой 10 минут и хроматным электролитом 10 минут.

Подготовка капилляра к работе.

Ежедневно перед проведением измерений капилляр промывают раствором соляной кислоты в течение 3 минут, деионизованной водой в течение 5 минут, раствором гидроксида натрия в течение 3 минут и деионизованной водой в течение 5 минут, затем хроматным электролитом в течение 10 минут.

Промывание капилляра между измерениями и в конце рабочего дня.

При проведении измерений градуировочных растворов и проб анализируемой воды капилляр промывают хроматным электролитом на протяжении от 2 до 5 минут после регистрации каждой электрофореграммы.

После завершения измерений капилляр промывают в течение 10 минут деионизованной водой и оставляют концы капилляра погруженными в пробирки с деионизованной водой.

Градуировка прибора.

Для приготовления градуировочных растворов смеси анионов рекомендуется применять ГСО состава водных растворов индивидуальных анионов или их смесей номинальной концентрации индивидуальных анионов 0,1; 0,5 и 1,0 г/дм³.

В мерные колбы пипетками соответствующей вместимости вносят рассчитанные объемы ГСО состава водных растворов необходимых анионов и доводят раствор до метки деионизованной водой, чтобы концентрация этих анионов соответствовала применяемому диапазону измерений. Процедуру разбавления ГСО проводят в соответствии с инструкцией по их применению.

Не менее двух раз регистрируют электрофореграммы градуировочных растворов, идентифицируют пики каждого аниона и устанавливают соответствующее им время миграции, которое в дальнейшем используют для идентификации анионов в исследуемых рабочих пробах воды. Рекомендуется проводить градуировку по трем растворам исследуемого аниона с концентрациями 5; 10; 20 мг/дм³.

Пробирку с подготовленной (фильтрат) пробой устанавливают в прибор и проводят измерения при заданных параметрах прибора, регистрируя не менее двух электрофореграмм в условиях повторяемости. С использованием программного обеспечения к прибору, на электрофореграммах идентифицируют определяемые анионы, проверяют правильность разметки пиков (при необходимости вносят коррективы) и, используя градуировочную характеристику, находят значения массовой концентрации каждого аниона.

4.9 Контрольные вопросы

1. Поясните значение определения сухого остатка в воде.
2. Перечислите способы определения сухого остатка в воде.
3. Приведите нормы содержания солей в слабо минерализованной, удовлетворительно минерализованной и повышенно минерализованной воде.
4. Дайте определение и поясните суть фотометрического метода анализа.
5. На примере определения нитратов в воде поясните метод градуировочного графика.
6. Составьте реакцию взаимодействия ионов меди с диэтилдитиокарбаматом свинца. Укажите окраску каждого из комплексов.
7. На примере определения хлор-ионов в воде поясните сущность потенциометрического метода анализа.
8. Опишите принципы построения потенциметрических кривых и способы нахождения точки эквивалентности в методе потенциометрического титрования.
9. На примере определение хлорорганических пестицидов в воде раскройте суть метода восходящей хроматографии.
10. Поясните сущность и значение проведения исследования на содержание атомарного кислорода в воде.
11. Опишите основные положения метода капиллярного электрофореза.
12. Перечислите последовательность миграции анионов при расшифровке электрофореграммы анализа воды.

5 Тесты

Вариант 1

1. Для разложения почв в аналитических целях не используют:

- а) HCl ;
- б) $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$;
- в) H_3PO_4 ;
- г) HClO_4 .

2. Определение влажности загипсованных почв проводят при температуре:

- а) $120\text{ }^\circ\text{C}$;
- б) $105\text{ }^\circ\text{C}$;
- в) $80\text{ }^\circ\text{C}$;
- г) $65\text{ }^\circ\text{C}$.

3. Концентрация железа в почвенном растворе – это:

- а) показатель группового состава соединений в почвах;
- б) показатель гранулометрического состава соединений в почвах;
- в) показатель элементного состава почвы;
- г) показатель вещественного состава почвы.

4. Определение азота органических соединений основано на учете:

- а) N_2 ;
- б) SO_2 ;
- в) NH_4^+ ;
- г) CO_2 .

5. В основе аргентометрического метода определения хлорид-иона лежит реакция:

- а) окисления – восстановления;
- б) нейтрализации;
- в) осаждения;
- г) комплексообразования.

6. Значения рН, до которых титруют водную вытяжку при потенциометрическом определении карбонатной щелочности:

- а) 8,3 и 4,4;
- б) 8,3 и 3,6;
- в) 7,2 и 3,6;
- г) 7,2 и 4,4.

7. Какой самый важный газ в морской воде?

- а) Углекислый газ;
- б) водород;
- в) азот;
- г) кислород.

8. При мокром озолении гумуса бихромат- ион переходит в соединение:

- а) Cr^+ ;
- б) Cr^{3+} ;
- в) Cr^0 ;
- г) Cr^{2+} .

9. От концентрации кальциевых и магниевых солей сильных кислот в воде зависит:

- а) карбонатная жесткость;
- б) некарбонатная жесткость;

- в) карбонатная и некарбонатная жесткость;
- г) гидрокарбонатная жесткость.

10. Чему равна величина рН щелочных растворов?

- а) меньше 7;
- б) равно 7;
- в) больше 7;
- г) равно 5.

Вариант 2

1. При определении рН в качестве индикаторного электрода используют:

- а) платиновый электрод;
- б) стеклянный электрод;
- в) хлорсеребряный электрод;
- г) каломельный электрод.

2. К органолептическим показателям контроля качества воды относится?

- а) Температура;
- б) окисляемость;
- в) пенистость;
- г) водородный показатель.

3. Причина кислотных дождей:

- а) поступление в атмосферу NO_2 и SO_2 ;
- б) поступление в атмосферу HNO_3 и H_2SO_4 ;
- в) образование кислотных оксидов и гидроксидов в верхних слоях атмосферы;
- г) естественные факторы.

4. Сколько процентов азота содержится в воздухе?

- а) 76 %;
- б) 78 %;
- в) 80 % ;
- г) 40 %.

5. Существование некоторых элементов в виде различных соединений обуславливает:

- а) дисперсность почв;
- б) гетерогенность почв;
- в) полихимизм почв;
- г) буферность почв.

6. Дисперсность почв связана с:

- а) содержанием солей;
- б) кислотно-основными свойствами;
- в) буферными свойствами;
- г) способностью к ионному обмену.

7. Показателем элементного состава почвы является:

- а) актуальная кислотность;
- б) емкость катионного обмена;
- в) массовая доля углерода органических соединений;
- г) массовая доля гипса.

8. При определении обменной кислотности навеску почвы обрабатывают:

- а) водой;
- б) 0,01М раствором хлорида кальция;
- в) 1М раствором хлорида калия;
- г) 1М раствором ацетата натрия.

9. К обменным основаниям можно отнести группу обменных катионов:

а) H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ;

б) Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ ;

в) H^+ , Al^{3+} , Mg^{2+} ;

г) Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

10. Укажите рабочий раствор вещества, используемый при определении окисляемости воды.

а) перманганат калия;

б) кислород;

в) ацетатно-буферная смесь;

г) соль Мора.

Вариант 3

1. Для разложения почв в аналитических целях не используют:

а) обработку кислотами;

б) прокаливание;

в) сплавление с окислителями;

г) сплавление со щелочами.

2. При мокром озолении гумуса используют раствор:

а) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ разбавленная;

б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ концентрированная;

в) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ концентрированная;

г) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ разбавленная.

3. В основе титриметрического определения ионов железа лежит реакция:

а) окисления – восстановления;

б) нейтрализации;

- в) осаждения;
- г) комплексообразования.

4. Метод калибровочного графика может быть использован, если:

- а) зависимость между излучением и концентрацией линейна;
- б) зависимость между излучением и концентрацией обратно пропорциональна;
- в) зависимость между излучением и концентрацией логарифмическая;
- г) зависимость между излучением и концентрацией степенная.

5. При определении железа методом потенциометрического титрования в качестве электрода сравнения используют:

- а) платиновый электрод;
- б) стеклянный электрод;
- в) хлорсеребряный электрод;
- г) сурьмяный электрод.

6. Что входит в состав синтетических моющих средств, которое является опасным для гидросферы?

- а) ПАВ;
- б) ртуть;
- в) пестициды;
- г) хлор.

7. Цветность природных вод обусловлена присутствием комплексных соединений железа и:

- а) ацетата меди;
- б) гуминовых кислот;
- в) фенола;
- г) ксилола.

8. Мутность воды –

- а) свойство воды, обусловленное наличием в ней растворенных веществ;
- б) свойство природной воды, обусловленное присутствием гуминовых веществ;
- в) содержание взвешенных в воде малодисперсных примесей;
- г) способность воды сохранять искусственно созданную пену.

9. Эффект разогрева приземного слоя воздуха, вызванное поглощением теплового излучения земной поверхностью это - :

- а) антропогенное загрязнение;
- б) парниковый эффект;
- в) тепловое загрязнение;
- г) эффект Доплера.

10. Каким ученым был введен термин «кислые дожди»?

- а) А. Смитом
- б) С. Бесковым
- в) Н. Тананаевым
- г) Н. Меншуткиным

Вариант 4

1. При нагревании воздух:

- а) сжимается;
- б) испаряется;
- в) расширяется;
- г) становится упругим.

2. Наличие в составе почвы твердой, жидкой и газообразной фаз обуславливает:

- а) дисперсность почв;
- б) гетерогенность почв;
- в) полихимизм почв;
- г) буферность почв.

3. Под буферностью почвы понимают:

- а) изменение солевого состава;
- б) способность противостоять изменению своих свойств;
- в) способность поглощать влагу;
- г) изменение pH.

4. К показателям элементного состава почвы нельзя отнести:

- а) массовую долю общего азота;
- б) катионо-анионный состав;
- в) валовое содержание химического элемента;
- г) емкость катионного обмена.

5. Актуальная щелочность связана с активностью ионов:

- а) H^+ ;
- б) CO_3^{2-} ;
- в) HCO_3^- ;
- г) OH^- .

6. Почвы, не насыщенные основаниями, в составе обменных содержат катионы:

- а) Ca^{2+} , Mg^{2+} ;
- б) Ca^{2+} , Na^+ ;
- в) H^+ , Al^{3+} ;
- г) Ca^{2+} , Mg^{2+} .

7. Определите последовательность миграции анионов:

- а) гидрофосфат, сульфат, сульфид, нитрат, фторид;
- б) хлорид, нитрит, сульфат, нитрат, фторид, гидрофосфат;
- в) нитрат, фторид, гидрофосфат, сульфат;
- г) хлорид, нитрит, гидрокарбонат.

8. Основную массу карбонатов в твердых фазах почв составляют карбонаты:

- а) кальция, магния, натрия;
- б) железа, алюминия, натрия;
- в) кремния, железа, алюминия;
- г) железа, алюминия, титана.

9. Закону эквивалентов отвечает формула:

- а) $n(1/z A) = n(1/z B)$;
- б) $n(A) = n(B)$;
- в) $m(A)/M(A) = m(B)/M(B)$;
- г) $C(A) \cdot V_{p-pa}(A) = C(B) \cdot V_{p-pa}(B)$.

10. Как называется основная часть гидросферы?

- а) Тихий океан;
- б) Мировой океан;
- в) Северно-Ледовитый океан;
- г) Атлантический океан.

Вариант 5

1. Наличие в почве ионов Fe^{2+} результаты определения гигроскопической влаги:

- а) завышает;
- б) занижает;

- в) не влияет;
- г) занижает воспроизводимость определения.

2. Потеря от прокаливания засоленных почв не включает в себя:

- а) гумус;
- б) SiO_2 ;
- в) кристаллизационную воду;
- г) Cl^- .

3. При мокром озолении гумуса с титриметрическим окончанием в качестве титранта используют раствор:

- а) FeCl_3 ;
- б) $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$;
- в) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$;
- г) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

4. В методе восходящей хроматографии растворитель попадает на пластину вверх:

- а) под действием определенных капиллярных сил;
- б) при нанесении специального слоя;
- в) вытекая из специально закрепленного сосуда;
- г) под действием силы тяжести.

5. В основе титриметрического определения карбонатов и бикарбонатов лежит реакция:

- а) окисления – восстановления;
- б) нейтрализации;
- в) осаждения;
- г) комплексообразования.

6. Точка эквивалентности – это момент титрования, в котором:

- а) $n(A) = n(B)$;
- б) $C(1/z A) \cdot V_{p-pa}(A) = C(1/z B) \cdot V_{p-pa}(B)$;
- в) $C(A) \cdot V_{p-pa}(A) = C(B) \cdot V_{p-pa}(B)$;
- г) $m(A)/M(A) = m(B)/M(B)$.

7. Спектр поглощения не может быть выражен зависимостью между:

- а) ϵ и λ ;
- б) ϵ и ν ;
- в) ϵ и ℓ ;
- г) ϵ и C .

8. Холостой опыт проводят:

- а) при отсутствии определяемого компонента;
- б) при отсутствии мешающих веществ;
- в) при минимально определяемой концентрации искомого вещества;
- г) при минимальной концентрации мешающих веществ.

9. При определении железа методом потенциометрического титрования в качестве индикаторного электрода используют:

- а) платиновый электрод;
- б) стеклянный электрод;
- в) хлорсеребряный электрод;
- г) каломельный электрод.

10. К чему приводит тепловое загрязнение?

- а) Волны;
- б) гейзеры;
- в) размножение сине-зеленых водорослей;
- г) повышение рН.

Вариант 6

1. На какую характеристику прямо влияет содержание в воде растворимых веществ?

- а) Мутность;
- б) окисляемость;
- в) вкус;
- г) пенистость.

2. По нормам качества воды содержание в ней взвешенных частиц должно не превышать (мг/л):

- а) 0,5;
- б) 1;
- в) 1,5;
- г) 2.

3. К органолептическим показателям контроля качества воды относится?

- а) Температура;
- б) окисляемость;
- в) пенистость;
- г) водородный показатель.

4. В каком слое атмосферы содержится большая часть воздуха?

- а) В стратосфере;
- б) в тропосфере;
- в) в озоновом слое;
- г) в гидросфере.

5. Какой газ относится к загрязнителям атмосферы?

- а) Кислород;

- б) аргон;
- в) азот;
- г) сернистый газ.

6. Воздух плохо проводит:

- а) электрический ток;
- б) тепло;
- в) свежий воздух;
- г) солнечный свет.

7. Способность почв к ионному обмену связана с:

- а) наличием в ее составе твердой, жидкой и газовой фаз;
- б) наличием одного элемента в различных соединениях;
- в) наличием в почве солей;
- г) дисперсностью почв.

8. В систему показателей свойств почв и почвенных компонентов не входит:

- а) показатели состава почв и почвенных компонентов;
- б) показатели подвижности химических элементов в почвах;
- в) показатели ионообменных свойств почв;
- г) показатели направления и степени выраженности процесса.

9. Количество вещества атомов элемента в составе почвенного горизонта –

это:

- а) показатель группового состава соединений в почвах;
- б) показатель гранулометрического состава почвы;
- в) показатель элементного состава почвы;
- г) показатель вещественного состава почвы.

10. При определении обменной кислотности навеску почвы обрабатывают:

- а) водой;
- б) 0,01М раствором хлорида кальция;
- в) 1М раствором хлорида калия;
- г) 1М раствором ацетата натрия.

Вариант 7

1. Оптическую плотность раствора при фотометрическом определении углерода органических соединений измеряют при длине волны:

- а) 490 нм;
- б) 590 нм;
- в) 620 нм;
- г) 680 нм.

2. Содержание гумуса – это:

- а) показатель группового состава соединений в почвах;
- б) показатель гранулометрического состава почвы;
- в) показатель элементного состава почвы;
- г) показатель вещественного состава почвы.

3. В титриметрическом методе определения азота по Кьельдалю в качестве поглотителя удобнее использовать раствор:

- а) HBO_3 ;
- б) H_2SO_4 ;
- в) HCl ;
- г) CH_3COOH .

4. В основе титриметрического определения ионов кальция и магния лежит реакция:

- а) окисления – восстановления;

- б) нейтрализации;
- в) осаждения;
- г) комплексообразования.

5. Титр рабочего раствора по определяемому веществу показывает:

- а) количество г определяемого вещества, содержащегося в 1 см³ раствора;
- б) количество г определяемого вещества, реагирующего с 1 см³ раствора;
- в) количество см³ раствора, реагирующего с 1г вещества;
- г) количество см³ раствора, реагирующего с 1 см³ раствора вещества.

6. При турбидиметрических определениях измеряется интенсивность света:

- а) прошедшего через образец;
- б) рассеянного образцом;
- в) поглощенного образцом;
- г) отраженного образцом.

7. Какие из наблюдаемых линий спектра используют в количественных определениях в пламенной фотометрии:

- а) любую;
- б) резонансную;
- в) соответствующую внутреннему переходу;
- г) тепловую.

8. Чему равна величина рН кислых растворов

- а) меньше 7;
- б) больше 7;
- в) равно 7;
- г) равно 14.

9. Что такое гидросфера?

- а) Водная оболочка Земли;
- б) наука о воде;
- в) воздушная оболочка Земли;
- г) океаны.

10. Самое распространенное использование воды в промышленности:

- а) в качестве растворителя;
- б) в качестве охладителя;
- в) в качестве реагента;
- г) в качестве переноса веществ.

Вариант 8

1. В питьевой воде водородный показатель равен:

- а) больше 12;
- б) меньше 5;
- в) от 6,0 до 9,0;
- г) от 6,5 до 8,5.

2. Общая жесткость воды определяется методом:

- а) потенциометрии;
- б) кулонометрии;
- в) комплексонометрии;
- г) амперометрии.

3. Какие из ниже перечисленных соединений характеризуют воду как щелочную:

- а) сильные кислоты: соляная (HCl), азотная (HNO₃), серная (H₂SO₄);
- б) слабые кислоты: уксусная (CH₃COOH), сернистая (H₂SO₃), угольная (H₂CO₃), сероводородная (H₂S);

в) катионы слабых оснований: аммоний (NH_4^+); катионы органических аммонийных соединений;

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

4. Какой газ преобладает у верхней границы атмосферы?

а) Озон;

б) азот;

в) водород;

г) гелий.

5. Какой газ относится к загрязнителям атмосферы?

а) Кислород;

б) криптон;

в) сернистый газ;

г) азот.

6. Гетерогенность почв обусловлена:

а) наличием в ее составе твердой, жидкой и газовой фаз;

б) наличием одного элемента в различных соединениях;

в) наличием в почве солей;

г) наличием в почве соединений щелочного характера.

7. В систему показателей свойств почв и почвенных компонентов не входит:

а) показатели состава почв и почвенных компонентов;

б) показатели подвижности химических элементов в почвах;

в) показатели кислотно-основных свойств почв;

г) показатели скорости процесса.

8. Каким индикатором пользуются при определении кальция и магния в почве?

- а) Мурексид;
- б) эриохром черный Т;
- в) метиловый оранжевый;
- г) фенолфталеин.

9. Основным показателем катионообменных свойств является:

- а) количество вещества катионов (ммоль/100 г почвы);
- б) количество вещества анионов (ммоль/100 г почвы);
- в) количество отрицательных зарядов ППК (моль/100 г почвы);
- г) общее количество вещества катионов и анионов.

10. Массовая доля углерода в гумусе в среднем равна:

- а) 58 %;
- б) 2 %;
- в) 48 %;
- г) 64 %.

Вариант 9

1. Для разложения почв в аналитических целях не используют:

- а) обработку кислотами;
- б) прокаливание;
- в) сплавление с окислителями;
- г) сплавление со щелочами.

2. Определение азота органических соединений основано на учете:

- а) N_2 ;
- б) SO_2 ;
- в) NH_4^+ ;

г) CO_2 .

3. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации определяемого компонента графически выражается в виде:

- а) кривой титрования;
- б) касательной к заданному числу точек;
- в) схематического рисунка;
- г) градуировочного графика.

4. В основе титриметрического определения ионов железа лежит реакция:

- а) окисления – восстановления;
- б) нейтрализации;
- в) осаждения;
- г) комплексообразования.

5. Индикаторы, которые используют при титриметрическом определении карбонатов и бикарбонатов:

- а) лакмус и фенолфталеин;
- б) лакмус и метилоранж;
- в) фенолфталеин и метилоранж;
- г) метилоранж и метиловый красный.

6. На величину молярного коэффициента поглощения влияет:

- а) материал кюветы;
- б) длина волны поглощаемого излучения;
- в) толщина рабочего слоя кюветы;
- г) концентрация вещества в растворе.

7. Качественной характеристикой вещества в эмиссионном анализе является:

- а) спектр излучения;
- б) интенсивность излучения;
- в) спектр поглощения;
- г) интенсивность поглощения.

8. С разбавлением раствора его электропроводность:

- а) увеличивается;
- б) уменьшается;
- в) не изменяется;
- г) может и увеличиваться, и уменьшаться.

9. Величина рН нейтральных растворов

- а) 7;
- б) 14;
- в) 0;
- г) 10.

10. Где сосредоточена основная часть воды?

- а) в озёрах;
- б) в ледниках;
- в) в морях и океанах;
- г) в реках и болотах;

Вариант 10

1. На какую характеристику прямо влияет содержание в воде мелкодисперсных примесей – нерастворимых или коллоидных частиц различного происхождения?

- а) мутность;
- б) запах;

- в) вкус;
- г) пенистость.

2. Какой метод не используют при консервировании пробы воды?

- а) Выпаривание;
- б) вымораживание;
- в) окисление;
- г) экстракция.

3. Кислотным считается дождь, если рН

- а) равен 5,6;
- б) меньше 5,6;
- в) равен 5,9;
- г) меньше 5,9.

4. К каким последствиям в природе приводят кислотные дожди:

- а) равновесие в экосистемах остается без изменений;
- б) улучшается продуктивность сельскохозяйственных растений;
- в) улучшаются питательные свойства почв;
- г) нарушается равновесие в экосистемах, ухудшается продуктивность сельскохозяйственных растений и питательные свойства почв.

5. Существование некоторых элементов в виде различных соединений обуславливает:

- а) дисперсность почв;
- б) гетерогенность почв;
- в) полихимизм почв;
- г) буферность почв.

6. Изменения свойств почвы происходят:

- а) редко;

- б) постоянно;
- в) иногда;
- г) состав почвы всегда одинаков.

7. Масса формы осаждения и весовой формы в гравиметрическом анализе всегда:

- а) всегда равны;
- б) масса весовой формы больше или равна массе формы осаждения;
- в) масса весовой формы меньше или равна массе формы осаждения;
- г) соотношения масс зависит от природы осадка.

8. К числу показателей катионообменной способности почвы нельзя отнести:

- а) емкость катионного обмена;
- б) сумму обменных оснований;
- в) сумму катионов и анионов;
- г) сумму обменных катионов.

9. Запас карбонатов в горизонте или слое почвы – это:

- а) показатель группового состава соединений в почвах;
- б) показатель фракционного состава соединений в почвах;
- в) показатель элементного состава почвы;
- г) показатель вещественного состава почвы.

10. К токсичным солям относят:

- а) CaF_2 ;
- б) MgSO_4 ;
- в) CaSO_4 ;
- г) CaCO_3 .

Список использованных источников

1 ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. – Введ. 1986 – 01 – 01. – Москва : Стандартиформ, 2008. – 7 с.

2 ГОСТ 28168-89. Почвы. Отбор проб. – Введ. 1990 – 04 – 01. – Москва : Стандартиформ, 2008. – 6 с.

3 Штин, С. А. Учебно-методический комплекс дисциплины "Особенности пробоотбора и пробоподготовки объектов окружающей среды" [Электронный ресурс] / С. А. Штин – Екатеринбург : Федер. агентство по образованию, Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького, ИОНЦ "Экология и природопользование" [и др.], 2008. – 47 с.

4 Сальникова Е.В., Кудрявцева Е.А. Методы концентрирования и разделения микроэлементов [Текст]: учеб. пособие для вузов / М-во образования и науки Рос. Федерации, Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. проф. образования «Оренбург. гос. ун-т». – М. : ООО «ТиРу», 2012. – 221 с. : ил. - Библиогр.: с. 209-213. - Прил.: с. 214-220. - ISBN 978-5-93883-215-2.

5 Скальный, А. В. Методы разделения и концентрирования в анализе объектов окружающей среды [Текст] : [науч.-метод. пособие] / А. В. Скальный, Е. В. Сальникова, Е. А. Кудрявцева; М-во образования и науки Рос. Федерации, Федер. Гос. Бюджет. Образоват. Учреждение высш. Проф. Образования "Оренбург. Гос. Ун-т". - Оренбург : Университет, 2012. - 189 с. : ил. - Библиогр.: с. 177-181. - Прил.: с. 182-188. - ISBN 978-5-4417-0082-5.

6 ГОСТ 4388-72. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди. – Введ. 1974 – 01 – 01. – Москва : Стандартиформ, 2010. – 8 с.

7 ГОСТ 26427-85. Почвы. Метод определения натрия и калия в водной вытяжке. – Введ. 1986 – 01 – 01. – Москва : Издательство стандартов, 1985. – 4 с.

8 ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов – Введ. 1974 – 01 – 01. – Москва : Стандартиформ, 2010. – 6 с.

9 ГОСТ 26425-85. Почвы. Методы определения иона хлорида в водной вытяжке. – Введ. 1986 – 01 – 01. – Москва : Издательство стандартов, 1985. – 9 с.

10 ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки. – Введ. 1986 – 01 – 01. – Москва : Стандартиформ, 2011. – 5 с.

11 ПНД Ф 14.1:2.4-95. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрат-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой. – Введ. 1995 – 03 – 20. – Москва : Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации, 1995. – 18 с.

12 ГОСТ 26213-91. Почвы. Методы определения органического вещества – Введ. 1993 – 07 – 01. – Москва : Издательство стандартов, 1992. – 6 с.

Приложение А

(справочное)

Таблица А 1 - Правильные ответы на вопросы теста

№ варианта	Номер вопроса									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	в	г	а	в	в	а	г	б	б	в
2	б	в	а	б	в	г	в	в	г	а
3	б	г	а	а	в	а	б	в	б	а
4	в	б	б	г	г	в	б	а	а	б
5	б	б	в	а	б	б	г	а	а	в
6	в	в	в	б	г	б	г	г	в	в
7	б	а	а	г	б	а	б	а	а	б
8	в	в	г	в	в	а	г	б	в	а
9	б	в	г	а	в	б	а	а	а	в
10	а	в	б	г	в	б	в	в	г	б