

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

**Ю.Ю. Мирошниченко, Т.А. Юрмазова, Н.Б. Шахова**

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В БИОСФЕРЕ**

*Рекомендовано УМО РАЕ по классическому университетскому  
и техническому образованию в качестве учебного пособия  
для студентов высших учебных заведений, обучающихся  
по направлению подготовки 280700 «Техносферная безопасность»*

Издательство  
Томского политехнического университета  
2012

УДК 504(075.8)

ББК 20.1я73

М 64

**Мирошниченко Ю.Ю.**

М 64 Химические загрязнения в биосфере и их определение: учебное пособие / Ю.Ю. Мирошниченко, Т.А. Юрмазова, Н.Б. Шахова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 91 с.

ISBN 978-5-4387-0050-0

В пособии в краткой форме рассмотрены источники загрязнения биосферы и основные загрязнители – вредные вещества. Основное внимание уделено вопросам идентификации вещества. Приведены методики качественного и количественного анализа органических и неорганических веществ.

Предназначено для студентов нехимических специальностей. Рекомендовано студентам направления 280700 «Техносферная безопасность».

**УДК 504(075.8)**

**ББК 20.1я73**

*Рецензенты*

Доктор химических наук, профессор СибГМУ

*М.С. Юсубов*

Кандидат химических наук, доцент ТГПУ

*Т.С. Кең*

Кандидат химических наук, доцент ТПУ

*Л.Н. Ларина*

**ISBN 978-5-4387-0050-0**

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2012

© Мирошниченко Ю.Ю., Юрмазова Т.А., Шахова Н.Б., 2012

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2012

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Пособие является составной частью учебно-методического комплекса по химии для студентов нехимических специальностей и рекомендовано студентам направления 280700 «Техносферная безопасность» Томского политехнического университета. Программа по химии для студентов нехимических специальностей имеет специализированные блоки, включающие в себя вопросы по органической химии, идентификации вещества и экологическим проблемам общества.

Основная задача выпускника направления 280700 «Техносферная безопасность» – это умение прогнозировать и решать вопросы, возникающие в различных чрезвычайных ситуациях. Всякому чрезвычайному событию предшествуют те или иные отклонения от нормального хода какого-либо процесса. Избежать некоторых техногенных, экологических ситуаций можно с помощью химического анализа, т. е. контроля.

Данное пособие знакомит студентов первого курса с практическими методиками качественного и количественного определения вредных веществ в биосфере.

Пособие состоит из трех глав. В первой главе приведен анализ загрязнений окружающей среды, во второй – представлены качественные реакции неорганических и органических веществ, в третьей – приведены методики количественного анализа вредных веществ биосферы. Для количественного обнаружения вредных соединений или их ионов студентам предлагается освоить два метода: титрование и фотоколориметрию.

Пособие поможет усвоить теоретические основы методов качественного и количественного определения органических и неорганических веществ. Экспериментальные методики позволят закрепить полученные знания на практике. Выполняя лабораторные работы, студенты получают навыки проведения эксперимента и обработки опытных данных, научатся анализировать уровень загрязненности биосферы.

## **Глава 1. ВРЕДНЫЕ ВЕЩЕСТВА БИОСФЕРЫ**

Появление большого количества вредных веществ в биосфере связано с загрязнением окружающей среды вследствие естественных причин, например землетрясения, вулканической деятельности, лесных пожаров, биологического самозагрязнения водоемов, наводнения, а также в результате хозяйственной деятельности человека (антропогенные загрязнения). В настоящее время влияние человека на все три составляющие биосферы – атмосфера, гидросфера, литосфера – усилилось, оно стало многообразнее и сейчас грозит стать глобальной опасностью для человечества. Практически ежедневно в различных уголках нашей планеты возникают так называемые чрезвычайные ситуации, об этом свидетельствуют сообщения в средствах массовой информации.

Чрезвычайная ситуация – это обстановка на определенной территории, сложившаяся в результате какого-либо опасного природного явления, аварии, которые могут повлечь за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей или окружающей природной среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей.

По причинам возникновения чрезвычайные ситуации могут быть техногенного, природного, биологического, экологического и социального характера.

### **Чрезвычайные ситуации техногенного характера**

1. Аварии на АЭС с разрушением производственных сооружений и радиоактивным заражением территории (ярким примером является авария на Чернобыльской АЭС).

2. Аварии на химически опасных объектах с выбросом (выливом, утечкой) сильнодействующих ядовитых веществ.

3. Столкновение или сход с рельсов железнодорожных составов, транспортирующих сильнодействующие ядовитые вещества.

4. Аварии на трубопроводах, вызвавшие массовый выброс транспортируемых веществ и загрязнение окружающей среды в непосредственной близости от населенных пунктов.

5. Аварии на электросистемах.

6. Аварии на очистных сооружениях.

7. Прорыв плотин, дамб.

8. Пожары, возникающие в результате взрывов на пожароопасных объектах.

## **Чрезвычайные ситуации природного характера**

Землетрясение, извержение вулкана, буря, ураган, смерч, ливень, сильный снегопад, лавина, наводнение, цунами, шторм, природные пожары (лесные, торфяные, степные, подземных ископаемых и т. д.).

## **Чрезвычайные ситуации экологического характера**

1. Катастрофические просадки, оползни, обвалы земной поверхности из-за выработки недр при добыче полезных ископаемых и другой деятельности человека.

2. Наличие тяжелых металлов (в том числе радионуклидов) и других вредных веществ в почве (грунте) сверх предельно допустимых концентраций.

3. Критические ситуации, вызванные переполнением хранилищ (свалок) промышленными и бытовыми отходами, загрязнением ими окружающей среды.

4. Превышение содержания предельно допустимых вредных примесей в атмосфере.

5. Кислородный голод в городах.

6. Образование обширной зоны кислотных осадков.

7. Разрушение озонового слоя атмосферы.

8. Недостаток питьевой воды вследствие истощения водных источников или их загрязнения.

9. Истощение водных ресурсов, необходимых для организации хозяйственно-бытового водоснабжения и обеспечения технологических процессов.

Результатом природных, экологических, техногенных чрезвычайных ситуаций является загрязнение воздуха, воды и почвы.

### **1.1. Загрязнение воздуха**

Одним из важнейших объектов окружающей среды является атмосферный воздух. Устойчивость биосферы зависит от его чистоты. Загрязнение воздуха отрицательно влияет на растения, животных, людей, строения, оборудование и различные материалы.

Атмосфера – газовая оболочка, окружающая Землю. Ее нижний слой до высоты 8...12 км, где в основном формируется климат Земли, называется тропосферой. Газовый состав тропосферы включает постоянные и переменные компоненты. Постоянные компоненты – **азот** (78,1 %), с которым связано происхождение жизни на Земле, так как он входит в состав белков и других органических соединений, также он играет роль разбавителя кислорода; **кислород** (20,9 %), необходим для дыхания всех живых существ, за исключением анаэробных микроорга-

низмов; **аргон** (0,93 %); а также **углекислый газ** (0,03 %), является источником углерода органических веществ, поступает в атмосферу при процессах дыхания, брожения, гниения и окисления органических веществ, при их распаде, при сгорании горючих ископаемых. К постоянным компонентам отнесены и некоторые другие газы (неон, гелий, метан, криптон), содержание которых составляет  $10^{-3} \dots 10^{-4} \%$ .

К переменным компонентам атмосферы относится водяной пар и вещества, которые присутствуют в следовых количествах: озон (играет важную роль в предохранении земной поверхности от солнечной радиации), вещества биологического и геохимического происхождения, например ядовитые и токсичные вещества, обязанные своим происхождением производственной деятельностью человека.

Выявлены восемь категорий загрязнителей атмосферы, как наиболее распространенные и опасные:

- взвешенные вещества, которые могут переносить другие загрязнители, растворенные в них или адсорбированные на поверхности частиц;

- углеводороды и другие летучие органические соединения (основным источником являются углеводороды нефти);

- угарный газ (CO), искусственными источниками которого являются горение бензина, дров, угля, отходов, лесные пожары;

- азотсодержащие соединения – оксиды азота ( $N_xO_y$ ) и аммиак. Оксиды азота поступают в атмосферу в виде выхлопных газов автомобилей. При взаимодействии оксида азота (IV) с атмосферной влагой и кислородом образуются кислоты (кислотные дожди). Заметным источником поступления оксидов азота в стратосферу является запуск ракет и высотные полеты реактивных самолетов. Высокие концентрации аммиака содержатся в газообразных выбросах производств, связанных в основном с его синтезом. Аммиак в больших количествах образуется при разложении отходов жизнедеятельности животных на крупных животноводческих комплексах. Аммиак является также исходным сырьем для получения азотной кислоты и нитратов, а также других азотсодержащих веществ, в том числе нейлона и фармацевтических препаратов;

- оксиды серы, в основном диоксид серы ( $SO_2$ ). Источником загрязнения атмосферы оксидом серы (IV) являются тепловые электростанции, работающие на угле или нефтяном мазуте, в котором содержатся сероорганические соединения или сера. Загрязнение атмосферного воздуха оксидом серы (IV) происходит особенно интенсивно в результате газовых выбросов при получении оксидов металлов обжигом сульфидных руд и при производстве целлюлозы сульфидным методом;

- свинец и другие тяжелые металлы;
- озон и другие фотохимические окислители;
- кислоты, в основном серная и азотная.

Степень загрязненности воздуха связана как с особенностями источников поступления загрязняющих веществ, так и с влиянием метеорологических и топографических факторов: скорости ветра, давления, рельефа местности, расстояния от источника загрязнения.

Воздух в помещениях содержит гораздо больше загрязнителей, чем атмосферный воздух. Это связано, во-первых, с тем, что все больше материалов и оборудования выделяют токсичные вещества, во-вторых, помещения становятся все больше герметизированными, в-третьих, действие загрязнителей внутри помещений гораздо длительней, чем на открытом воздухе.

Загрязняют воздух в помещениях:

- формальдегид, фенол и другие синтетические органические соединения, которые применяют для склеивания фанеры и ДСП, в качестве добавок для пористой резины и пластиковых обивочных материалов;
- CO, N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, углеводороды образуются при топке в печах и каминах;
- химические вещества, применяемые в качестве моющих средств, клеи, освежители воздуха, дезинфицирующие средства, аэрозоли, пестициды;
- асбест – природный материал – используют в качестве теплоизоляционного и огнеупорного материала при прокладке труб парового отопления и т. п.;
- взвешенные частицы содержатся в дыме сигарет, аэрозольных товарах;
- бактерии, растительная пыльца, вирусы.

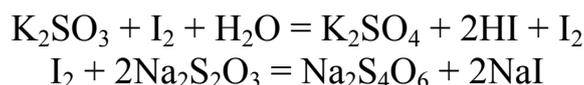
### ***1.1.1. Методы анализа и методы снижения поступления в атмосферу токсичных веществ***

Для поддержания в больших городах должной чистоты атмосферы необходим постоянный контроль за чистотой. Контроль подразумевает обнаружение и количественное определение токсичных веществ: SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>. Для анализа пробу воздуха пропускают через ряд поглотителей, в которых используют растворы щелочей (для SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S), кислот (для NH<sub>3</sub>) или твердые адсорбенты, пропитанные растворами соответствующих соединений. С помощью специфических реакций осуществляют идентификацию и контроль токсичных веществ.

**SO<sub>2</sub>.** Определение оксида серы (IV) проводят, пропуская пробу воздуха через раствор йода, так как из-за достаточно сильных восстановительных свойств SO<sub>2</sub> реагирует с йодом. В присутствии SO<sub>2</sub> бурая окраска поглотительного раствора, содержащего йод, исчезает:

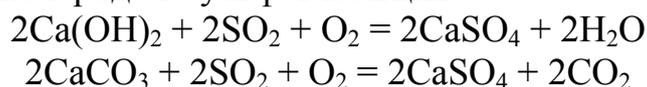


Для количественного определения SO<sub>2</sub> его поглощают раствором KOH, после нейтрализации поглотительного раствора используют метод йодометрии:



Уменьшить загрязнение атмосферы SO<sub>2</sub> возможно следующими способами:

- переходом к топливу с низким содержанием серы (замена угля и нефти природным газом);
- удалением SO<sub>2</sub> из дымовых газов путем введения в топку распыленных гашеной извести Ca(OH)<sub>2</sub> или мела CaCO<sub>3</sub>, связывающих SO<sub>2</sub> в присутствии кислорода в сульфат кальция:

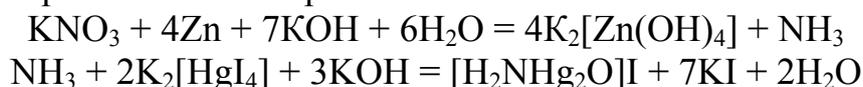


- установкой фильтров, улавливающих SO<sub>2</sub>;
- увеличением высоты труб, отводящих продукты сгорания топлива.

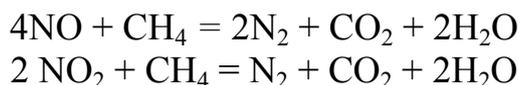
**NO<sub>2</sub>, NO.** Оксид азота (IV) обнаруживают после поглощения пробы воздуха раствором KOH, в результате окислительно-восстановительной реакции образуются ионы NO<sub>2</sub><sup>-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:



Обнаружить образовавшиеся ионы можно с помощью раствора дифениламина, который в их присутствии дает синее окрашивание, или реакцией их восстановления в щелочной среде до аммиака, выявляемого с помощью реактива Несслера:



Количественное определение NO и NO<sub>2</sub> проводят путем измерения объема азота, выделившегося в реакции их каталитического восстановления в присутствии платины:

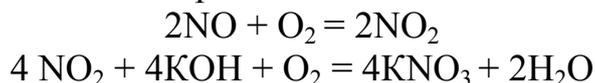


Образовавшийся оксид углерода (IV) и воду отделяют с помощью концентрированного раствора щелочи.

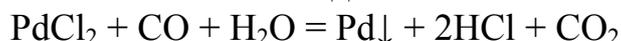
Уменьшение концентрации NO и NO<sub>2</sub> в выхлопных газах автомобилей возможно при использовании высококачественного бензина,

снижении их скорости. Наиболее радикальный способ в борьбе за уменьшение поступлений NO и NO<sub>2</sub> от автотранспорта – замена бензина на газообразное топливо и переход на электромобили.

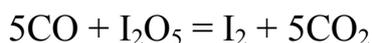
В промышленности очистку нитрозных газов осуществляют или каталитическим восстановлением их метаном, или реакцией окисления NO до NO<sub>2</sub>, с последующим поглощением NO<sub>2</sub> водными растворами щелочей в присутствии кислорода:



**СО.** Оксид углерода (II) является сильным восстановителем, но при высоких температурах. Для аналитических целей в качестве окислителя используют раствор соли PdCl<sub>2</sub>, образующий при наличии СО черный осадок металлического палладия:



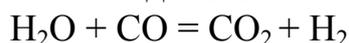
Количественное определение СО основано на реакции восстановления I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:



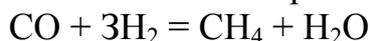
Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом (метод йодометрии) в присутствии крахмала.

Снижение содержания СО в выхлопных газах автотранспорта в основном достигается совершенствованием конструкции двигателей, чтобы увеличить приток кислорода в камеру сгорания, а также уменьшением числа остановок автотранспорта в черте города.

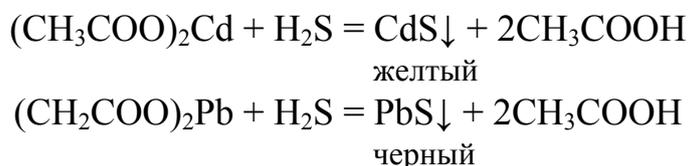
Удаление больших количеств СО из промышленных отходов основано на реакции образования водяного газа:



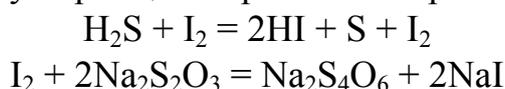
Оставшийся СО удаляют каталитическим восстановлением чистым водородом в присутствии катализатора NiO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



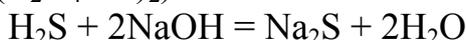
**H<sub>2</sub>S.** О наличии сероводорода в воздухе можно судить, если пропустить пробу воздуха через растворы солей (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cd или (CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>Pb:



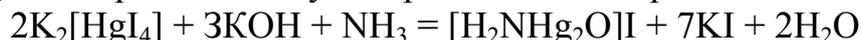
Количественное определение сероводорода проводят методом йодометрии, используя принцип обратного титрования:



Очистка газообразных выбросов от сероводорода основана на использовании его кислотных свойств. Для поглощения  $\text{H}_2\text{S}$  смесь газов пропускают через растворы оснований:  $\text{NaOH}$  или этаноламинов ( $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$  или  $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ ):



**$\text{NH}_3$ .** Определение аммиака в воздухе производят специфической реакцией, в которой используется реактив Несслера:

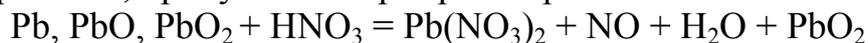


Цвет образующегося осадка зависит от количества аммиака в воздухе. Он меняется от желтого (малые количества) до красно-бурого при большом содержании аммиака. Если количество аммиака мало, его концентрацию определяют спектрофотометрическим методом. Макроколичества аммиака определяют по изменению объема газовой пробы до и после поглощения растворами серной кислоты:

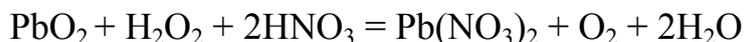


Очистку газов от аммиака осуществляют водными растворами кислот.

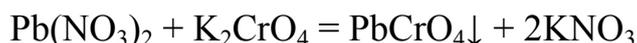
**$\text{Pb}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ .** Пробу воздуха, содержащую свинец и его оксиды в виде аэрозолей, пропускают через раствор азотной кислоты:



Не растворившийся  $\text{PbO}_2$  обрабатывают пероксидом водорода в кислой среде:



Из полученного раствора свинец осаждают в виде желтого осадка хромата свинца:



Количественно свинец определяется по массе выделившегося осадка.

Чтобы не загрязнять атмосферу свинцом, необходимо отказаться от добавок его соединений в бензин.

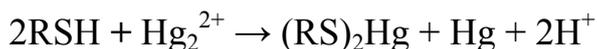
**$\text{Hg}$ .** Ртуть – единственный металл, находящийся при обычной температуре в жидком состоянии ( $T_{\text{пл}} = -39\text{ }^\circ\text{C}$ ). Основным источником ртутных загрязнений на бытовом уровне являются разбитые ртутные термометры и манометры, а также лампы дневного света.

В промышленности ртуть используется в электротехническом и электрометаллургическом производствах, отходы которых создают серьезную экологическую проблему, так как ртуть и ее соединения сильно ядовиты!

Из солей ртути хорошо известны каломель  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и сулема  $\text{HgCl}_2$ . Наряду с обычными солями – хлоридами, сульфатами, нитратами –  $\text{Hg}$  (II) легко образует металлоорганические соединения типа  $\text{R}_n\text{HgX}$  и  $\text{R}_2\text{Hg}$ .

С точки зрения токсикологии наиболее важными являются метилртутные соединения, так как они образуются в организме за счет метилирования биосубстратами поступивших соединений ртути. В отличие от неорганических солей ртути, они способны проникать в клеточные мембраны и накапливаться в жировой ткани.

Соединения ртути (I) в присутствии веществ, содержащих тиольные группы, подвергаются окислительно-восстановительным превращениям:

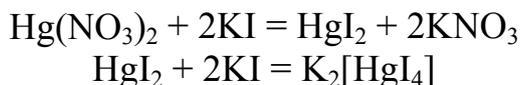


R – органический радикал.

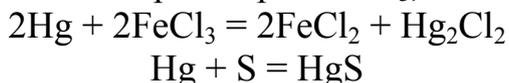
Соединения ртути (II) образуют устойчивые комплексы с биологически важными молекулами. Это приводит к денатурации белков и ингибированию ферментов.

Защитным действием против отравления ртутью обладают хелатирующие препараты, содержащие тиольные группы (унитиол, сукцимер), а также тиосульфат натрия.

Для качественного определения иона ртути используется раствор KI. При недостатке KI в присутствии Hg образуется характерный красный осадок, который в избытке KI растворяется вследствие комплексообразования:



Для ликвидации загрязнения помещений металлической ртутью необходима их обработка или раствором FeCl<sub>3</sub>, или элементарной серой:



Пролитую ртуть можно засыпать мелким порошком цинка или меди и йодсодержащим углем.

Вредные вещества, находящиеся в атмосфере воздуха в виде осадков, оседают в почве и воде и загрязняют их. Анализ токсических веществ в воде и почве проводят аналогично. В гл. 3 мы приводим экспериментальные методики количественного определения вредных веществ в воде и почве.

## 1.2. Загрязнение воды

Гидросфера занимает  $\frac{3}{4}$  поверхности земного шара, большую часть, 97,2 % от общего количества воды, составляет вода океанов. С каждым годом увеличивается потребление воды, частично вода возвращается в гидросферу, в том числе в виде сточных вод. К сточным водам относят: атмосферные, городские (канализационные), промышленные, сельскохозяйственные.

## **Основные источники и вещества, загрязняющие гидросферу**

Атмосферные воды – вымывают из атмосферы загрязнения промышленного происхождения. При стекании по склонам атмосферные и талые воды увлекают с собой массы вредных веществ. Особенно опасны ливневые стоки с городских улиц, промышленных площадок, несущие массы нефтепродуктов, мусора, фенолов, кислот.

Городские сточные воды содержат преимущественно бытовые стоки органического происхождения, поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые входят в состав моющих средств. Сточные воды с ПАВ образуют пену, в которой концентрируются микробы, в том числе и болезнетворные.

Промышленные сточные воды образуются в различных отраслях промышленности. Сточные воды загрязнены тяжелыми металлами. Тяжелые металлы токсичны, многие из них являются канцерогенами. Источником загрязнения воды служат гальванические цеха, предприятия горнодобывающей промышленности, черной и цветной металлургии, химической, лесохимической, нефтеперерабатывающей промышленности.

**Мышьяк.** Широко распространен в содержащих фосфаты породах и, соответственно, встречается в виде примесей в фосфатных удобрениях или детергентах, производимых из этого сырья. Обычные формы мышьяка в природе:  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{As}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ . Некоторое количество мышьяка используется в качестве пестицида в виде арсенатов натрия и меди для опрыскивания плодовых деревьев. Но основными антропогенными источниками мышьяка являются сжигание угля и выплавка металлов.

**Свинец.** Ежегодно добывается примерно 3,5 Мт. Загрязнение природных вод свинцом происходит в результате процесса обжига и плавки свинцовых руд с целью получения металлического свинца, за счет выбросов отходов с производств, использующих свинец, а также при сжигании угля, древесины и других органических материалов, включая городские отходы. Кроме того, значительные количества свинца попадают в окружающую среду при использовании свинцовых труб водопроводов и свинцово-кислотных аккумуляторов.

Основным источником загрязнения окружающей среды являются алкильные соединения свинца, используемого в качестве антидетонаторной присадки в автомобилях. Количество свинца, ежегодно попадающего в океан в результате применения алкилсвинца, 25 кг.

**Ртуть.** Относится к числу наиболее токсичных металлов, чаще других встречаемых в окружающей среде. Ртуть – один из самых редких элементов с очень низким содержанием в земной коре. Она встречается в природе в виде красного сульфида, циннабара, черного сульфида

и в виде жидкой ртути. В окружающую среду ртуть поступает как из природных источников, так и из источников техногенного происхождения. Природная ртуть попадает в биосферу из относительно глубоких слоев земной коры благодаря вулканической, гео- и гидротермальной активности. Главные антропогенные факторы:

сжигание ископаемого топлива;

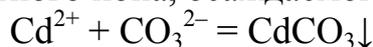
выбросы промышленных предприятий, из которых наиболее важны сбросы сточных вод с электролизных фабрик по производству хлорощелочей и едкого натра, и предприятий, где сульфат ртути используется в качестве катализатора;

использование в сельском хозяйстве различных биоцидов, содержащих ртутные соединения.

В водоемах ртуть может превращаться с помощью микроорганизмов (бентосных бактерий) из относительно малотоксичных форм в высокотоксичные. Этот процесс называется метилированием ртути в водоемах. Бактерии переводят минеральную ртуть сначала в монометил (или метил) ртути, потом в диметилртути  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , который, благодаря своей летучести, попадает в атмосферу, а также остается в гидросфере, где входит в пищевые цепи. Метилртуть особенно опасна для животных, поскольку она быстро переходит из крови в мозговую ткань, разрушая мозжечок и кору головного мозга. Клинические симптомы такого поражения – оцепенение, потеря ориентировки в пространстве, частичная потеря зрения. У рыб, содержащих большое количество метилртути, нарушена координация движения при плавании, и они отстают от косяка. Таким образом, они становятся легкой добычей для морских хищников и человека. Симптомы ртутного отравления проявляются не сразу: при проникновении метилртути через плаценту в плод мать не испытывает болезненных ощущений.

Все экологические последствия загрязнения биосферы ртутью служат сигналом тревоги, предупреждением об опасности вырождения, поскольку заражение ртутью и ее производными приводит к изменению состава хромосом в лимфоцитах.

**Кадмий.** Ежегодно добывается до 18 кт кадмия. Кадмий широко используется в электронной промышленности, производстве пластмасс, красителей, растворителей. Наиболее известно его использование в никель-кадмиевых аккумуляторах. В окружающей среде кадмий присутствует в виде двухвалентного иона, осаждаемого в виде карбоната:



В кислой среде ионы кадмия освобождаются:

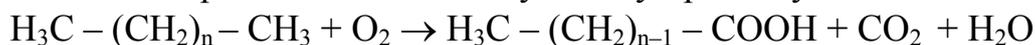


К основным антропогенным источникам поступления кадмия в окружающую среду относятся горнорудные и металлургические предприятия. Курение поставляет в окружающую среду 6...11 т кадмия ежегодно. Всего воды Мирового океана содержат примерно 140 Мт кадмия при средней концентрации 0,1 мкг/л. Кадмий накапливается водными животными, но не концентрируется в пищевых цепях. Кадмий – один из самых опасных токсикантов.

Не только тяжелые металлы оказывают неблагоприятное влияние на гидросферу, но и розлив нефтепродуктов.

**Нефть** состоит из более чем 150 различных углеводородов (алифатических и ароматических), например: гексан, гептан, октан, нонан, декан, бензол, толуол и три изомера ксилола. В различных сортах нефти (в зависимости от происхождения) доля каждого компонента варьируется в широких пределах, так же как и доля других, более редких составных частей, содержащих, в частности, азот, серу, кислород, железо, никель, ванадий, медь и т. д.

В водоемах нефть и нефтепродукты скапливаются первоначально в поверхностной пленке, однако затем при перемешивании воды образуются устойчивые эмульсии в толще воды, которые частично растворяются или оседают на дно. Аэробные бактерии, деятельность которых обуславливает естественное самоочищение водоемов, окисляют нефтепродукты до нетоксичных соединений (в конечном итоге до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ). Большинство метаболических превращений углеводородов нефти под действием бактерий сводится к следующему процессу:



Таким образом, в окружающей среде оказываются значительно менее вредные соединения. Однако эти процессы идут очень медленно и лишь при определенных условиях (достаточной концентрации кислорода и температуре воды не ниже 5...10 °С).

Бактерии различных видов селективно разрушают определенные компоненты нефтяного загрязнения, поэтому для полного самоочищения в случае нефтяных разливов требуется наличие определенного комплекса видов микроорганизмов. При этом n-алканы, например, разлагаются значительно быстрее и легче, чем более устойчивые циклопарафины и ароматические углеводороды. С другой стороны, последние быстрее растворяются, чем n-алканы, при равных температурах воды.

Легколетучие низкомолекулярные компоненты нефтяного загрязнения испаряются с поверхности пленки и могут значительно загрязнить локальную область тропосферы. Допустимая концентрация для паров нефти равна 10 мг/л, при превышении этих значений загрязнение

нефтепродуктами может вызвать болезни органов дыхания и нервной системы у человека.

Сточные воды сельского хозяйства содержат ядохимикаты, используемые для подавления вредителей, уничтожения болезней растений, и большие массы мертвой органики. Несмотря на нетоксичность последних загрязнителей, их сброс ведет к тяжелым последствиям для водных экологических систем. Сточные воды, содержащие органические питательные вещества, называемые «биогенными», вызывают массовое размножение организмов фитопланктона. Поскольку названные организмы являются аэробными и дышат кислородом, растворенным в воде, они могут оказаться в условиях дефицита кислорода, и вода становится непригодной для жизни.

Сточные воды предприятий перед сбросом в гидросферу подвергаются очистке и строгому контролю.

### **1.2.1. Методы очистки и контроль сточных вод**

Очистка сточных вод включает три стадии.

*Первичная обработка* – отфильтровывание крупного мусора и больших частиц взвесей. После этого воды попадают в отстойники, где происходит оседание нефилтрованных частиц. Если воды не направляют на вторичную очистку, то перед их сбросом проводят дополнительную стерилизацию (чаще всего хлором).

*Вторичную обработку* проводят с использованием биологических и химических методов. Биологическая обработка основана на разложении органических загрязнителей с помощью аэробных бактерий. После первой обработки сточные воды пускают в аэрационную камеру, через которую продувают воздух.

Нагнетание кислорода вызывает размножение аэробных бактерий, которые образуют в отстойниках массу, называемую активным илом. Ил циркулирует по системе. Вторичная обработка удаляет взвеси примерно на 90 % от всей массы, после первичной и вторичной обработки воды могут содержать значительное количество азота и фосфора.

*Третичная (специальная) обработка* проводится не всегда из-за своей высокой стоимости. Она применяется для удаления отдельных загрязнителей специальными методами, например акрилонитрила или нитрилакриловой кислоты (НАК), которые используют для получения синтетического каучука. Очистку проводят биологическим методом с помощью специальных штаммов микроорганизмов.

Кроме методов биологической очистки, существует целый спектр эффективных химических способов. Например, сорбция активированным углем. Хорошо сорбируются ароматические соединения, а также

органические соединения с разветвленной цепью и функциональными амино-, карбокси-, сульфо- или нитрогруппами.

*Нейтрализация.* Этим методом приводят рН кислых или щелочных сточных вод к значениям, характерным для обычной воды (6,8...7,5). Нейтрализацию проводят:

- взаимным смешением щелочных и кислых вод;
- добавлением специального реагента (используют растворы кислот, негашеную известь CaO, каустик NaOH, раствор аммиака и т. п.);
- фильтрованием через нейтрализующие материалы (доломит  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , известняк и мел  $\text{CaCO}_3$ , обожженный магнезит MgO, магнезит  $\text{MgCO}_3$  и т. п.);
- обработкой дымовыми газами, содержащими  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  и др. Таким способом одновременно производится и очистка отходящих промышленных газов.

*Коагуляция.* Это процесс удаления мелких частиц путем соосаждения их с крупными. Крупные частицы образуются при добавлении в сточные воды вещества сульфата алюминия и гидрокарбоната кальция. В результате реакции совместного гидролиза образуется гидроксид алюминия, который захватывает мелкие частицы загрязнителей и увлекает их на дно.

Существуют электрохимические способы. Рассмотрим один из них. К сточной воде добавляют морскую воду и пропускают полученную смесь через электролитические ячейки. В анодном пространстве образуется хлор, который уничтожает микроорганизмы. Один из продуктов электролиза –  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , который реагирует с фосфатными стоками и коагулирует нитраты.

*Стерилизация.* Стерилизацию осуществляют путем хлорирования  $\text{Cl}_2$  или ионов-гипохлоритов  $\text{ClO}^-$ , УФ-облучения, озонирования. Озон является более сильным окислителем, чем хлор, поэтому более эффективен как обеззараживающее средство.

Осаждение и ионный обмен. Эти способы используют для удаления из воды главным образом металлов. Например, для осаждения иона  $\text{Hg}^{2+}$  добавляют избыток хлорид-ионов, а для осаждения  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  – сульфид-ионов.

*Экстракция.* Для некоторых токсичных металлов – загрязнителей воды известны эффективные экстрагенты. Например, медь хорошо извлекают из растворов четвертичными аминами, кадмий – бис(2-этилгексиловым) эфиром ортофосфорной кислоты.

Контроль состояния сточных вод проводят по следующим показателям, предусмотренным ГОСТом.

1. Мутность и содержание суспендированных веществ. Показатель определяется фильтрацией вод.

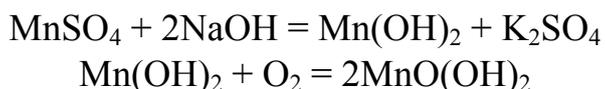
2. Общее содержание растворенных веществ. Показатель определяется после выпаривания воды (сухой остаток).

3. Жесткость воды. Признак, характеризующий содержание солей кальция и магния в природной воде. Различают общую, постоянную и устранимую (временную) жесткость.

4. Кислотность (щелочность) сточных вод. В сточных водах могут содержаться кислоты и основания, как сильные, так и слабые. Показателем, определяющим содержание кислот (щелочей), служит общая и активная кислотность (щелочность). Активная кислотность (щелочность) характеризует содержание сильных кислот (щелочей), а общая кислотность (щелочность) – суммарное содержание и сильных, и слабых кислот (щелочей). Определение общей и активной кислотности осуществляется титрованием раствором щелочи в присутствии двух индикаторов: метилоранжа (область перехода окраски  $3,1 < \text{pH} < 4,4$ ), позволяющего определить активную кислотность, и фенолфталеина (область перехода окраски  $8,2 < \text{pH} < 10,0$ ) для определения общей кислотности анализируемой сточной воды. Для определения этих показателей в мутных или сильно окрашенных пробах используют методы кондуктометрического или потенциометрического титрования.

5. Концентрация растворенного в воде кислорода. Наличие кислорода в водоемах обеспечивает жизнедеятельность различных организмов. Растворенный кислород достаточно быстро взаимодействует с растворенными веществами-восстановителями, которые легко окисляются. Трудноокисляемые кислородом вещества постепенно окисляются микроорганизмами, присутствующими в воде и потребляющими при этом кислород. В результате концентрация растворенного кислорода в водоеме снижается, и ухудшаются условия для жизнедеятельности рыб и других живых организмов. Поэтому концентрация растворенного кислорода и изменение ее во времени является чрезвычайно важным показателем для характеристики качества сточных и природных вод.

Определение концентрации растворенного в воде кислорода основано на обменной реакции получения гидроксида двухвалентного марганца, который при взаимодействии с кислородом количественно окисляется:



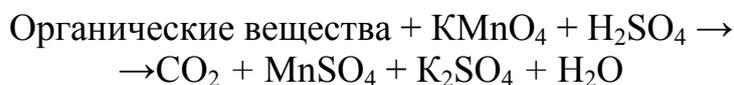
Содержание продукта окисления – соединения Mn (IV) – количественно определяют методом йодометрии.

6. Биохимическое потребление кислорода (БПК). Определяемый показатель характеризует изменение концентрации растворенного кислорода во времени и содержание в воде биологически разлагаемых веществ (чаще всего легко окисляемых органических веществ) или аэробных микроорганизмов. В момент взятия пробы определяется концентрация растворенного в воде кислорода описанным выше методом. Затем проба воды хранится в темноте в течение 5 суток (БПК<sub>5</sub>), 10 суток (БПК<sub>10</sub>) или 20 суток (БПК<sub>20</sub>). По истечении определенного срока хранения опять определяется концентрация растворенного в воде кислорода. По разности концентраций до хранения и после устанавливается содержание в анализируемой пробе соединений, легко окисляемых растворенным кислородом, или живых организмов, потребляющих растворенный кислород.

БПК характеризует степень загрязнения водоемов восстановителями или потребителями кислорода: к практически чистым водоемам относят с показателем БПК<sub>5</sub>, мг/л <30; слабое загрязнение БПК<sub>5</sub>, мг/л 30...80; сильное загрязнение БПК<sub>5</sub>, мг/л >80.

Сильное увеличение БПК природных водоемов чаще всего связано с разрастанием в них сине-зеленых, зеленых и красных водорослей, которые несъедобны для большинства рыб. Разрастание этих водорослей затрудняет рост других живых систем и способствует размножению микроорганизмов, разлагающих мертвые растительные и животные ткани. Все это приводит к уменьшению концентрации растворенного кислорода, т. е. к старению водоемов. Этот процесс называется *эвтрофикацией*. Эвтрофикацию водоемов усугубляют азотные и фосфатные удобрения, которые смываются с полей в эти водоемы, а также синтетические моющие вещества, содержащие 30...40 % полифосфатов.

7. Перманганатная проба (окисляемость воды). Этот показатель характеризует содержание органических веществ, способных окисляться перманганатом калия в кислой среде, т. е. достаточно сильных восстановителей:



8. Химическое потребление кислорода (ХПК). Характеризует содержание всех органических веществ, растворенных в воде, в том числе и трудноокисляемых соединений. Определение основано на окислении органических веществ очень сильным окислителем при нагревании. С этой целью к пробе воды добавляют дихромат калия и концентрированную серную кислоту:



Кроме перечисленных общих показателей, природные и сточные воды могут анализироваться на содержание электролитов или тяжелых металлов, а также разнообразных *пестицидов* и *диоксинов*.

Пестициды – это препараты для борьбы с вредоносными и нежелательными микроорганизмами, растениями и животными. Наиболее токсичны пестициды, которые представляют собой ртуть или полигалогенсодержащие органические соединения. К ним относятся ДДТ (дихлордифенилтрихлорметилметан) и полихлорированные бифенилы. Эти соединения химически устойчивы и не разлагаются микроорганизмами. Поэтому они накапливаются в биосфере и в живых организмах, препятствуя их размножению или вызывая уродства. В настоящее время производство и использование ДДТ запрещено.

Особенно опасными являются диоксины в силу их чрезвычайно высокой токсичности и биологической активности. Диоксины – это группа полихлорированных соединений, например полихлорированные дибензо-1,4-диоксины (ПХДД), дибензофураны (ПХДФ), бифенилы (ПХБФ) и многие другие. Диоксины образуются в качестве побочных веществ во многих технологических процессах – от целлюлозно-бумажного производства до биологической очистки сточных вод, хлорирования питьевой воды и сжигания отходов. Эти вещества по своей токсичности превосходят соединения тяжелых металлов, хлорорганические пестициды, а по канцерогенности – ароматический углеводород бензпирен. Диоксины способны накапливаться в организме, вызывая многие тяжелые заболевания: перерождение кожи и слизистых оболочек, разрушение печени, почек, злокачественные новообразования, нарушения в иммунной системе, в развитии плода у женщин. Они могут быть причиной иммунодефицита. Наиболее опасен 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-1,4-диоксин: его летальная доза составляет 0,07 мг/кг.

Выявление наличия пестицидов и особенно диоксинов в исследуемых системах требует использования очень чувствительных современных физико-химических методов: жидкостной хроматографии, масс-спектрометрии или хромато-масс-спектрометрии.

### **1.3. Загрязнение почв**

Наиболее сильно подвергается загрязнению верхний слой литосферы – почва. В почве протекают различные физические, химические и биологические процессы, которые в результате загрязнения нарушаются. Почва выступает в роли посредника между атмосферой и гидросферой для любого загрязняющего вещества, выбрасываемого человеком.

Источники загрязнения почвы:

1. Жилые дома и бытовые предприятия. В числе загрязняющих веществ преобладает бытовой мусор, пищевые отходы, строительный мусор, отходы отопительных систем.

2. Промышленные предприятия. Загрязнения любого вида, например твердые отходы.

3. Теплоэнергетика. Помимо образования массы шлаков при сжигании каменного угля с теплоэнергетикой связано выделение в атмосферу сажи, несгоревших частиц, оксидов серы, в конечном итоге посредством выпадения осадков оказывающихся в почве.

4. Сельское хозяйство. Удобрения, ядохимикаты, применяемые в сельском и лесном хозяйстве для защиты растений от вредителей, болезней.

5. Транспорт. В результате аварий при транспортировке вредных веществ, аварий на нефтепроводах, а также при работе двигателей внутреннего сгорания интенсивно выделяются оксиды азота, свинец, углеводороды и другие вещества, оседающие на поверхность почвы или поглощаемые растениями. В последнем случае эти вещества также оказываются в почве, вовлекаются в природные круговороты, связанные с пищевыми цепями.

Самоочищение почв практически не происходит или происходит очень медленно. Токсичные вещества накапливаются, что способствует постепенному изменению химического состава почв, нарушению единства геохимической среды и живых организмов. Из почвы токсичные вещества могут попасть в организмы животных, людей и вызвать нежелательные последствия, поэтому необходимо контролировать предельно допустимые концентрации пестицидов, тяжелых металлов, нефтепродуктов, органических соединений и микроэлементов. В табл. 1.1 приведен перечень источников загрязнения и химических элементов, накопление которых возможно в почве в зонах их влияния.

Состояние загрязнения почвенного покрова контролируют по предельно допустимым концентрациям (ПДК).

**Предельно допустимые концентрации** – это такое содержание вредного вещества в окружающей среде, которое при постоянном контакте или при воздействии за определенный промежуток времени практически не влияет на здоровье человека и не вызывает неблагоприятных последствий у его потомства.

Таблица 1.1

Перечень источников загрязнения и химических элементов, накопление которых возможно в почве  
в зонах влияния этих источников [1]

Вид промышленности	Производственные объекты	Химические элементы	
		приоритетный	сопутствующий
Цветная металлургия	<ul style="list-style-type: none"> <li>• производство цветных металлов непосредственно из руд и материалов;</li> <li>• вторичная переработка цветных металлов;</li> <li>• производство твердых и тугоплавких цветных металлов;</li> <li>• производство титана</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• свинец, цинк, медь, серебро</li> <li>• свинец, цинк, олово, медь</li> <li>• вольфрам</li> <li>• серебро, цинк, свинец, бор, медь</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• олово, висмут, мышьяк, кадмий, сурьма, ртуть, селен</li> <li>• ртуть</li> <li>• молибден</li> <li>• титан, марганец, молибден, олово, ванадий</li> </ul>
Черная металлургия	<ul style="list-style-type: none"> <li>• производство легированных сталей;</li> <li>• железорудное производство</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• кобальт, молибден, висмут, вольфрам, цинк</li> <li>• свинец, серебро, мышьяк, таллий</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• свинец, кадмий, хром</li> <li>• цинк, вольфрам, кобальт, ванадий</li> </ul>
Машиностроение и металлообрабатывающая промышленность	<ul style="list-style-type: none"> <li>• предприятие с термической обработкой металлов (без литейных цехов);</li> <li>• производство аккумуляторов, производств прибором для электротехнической и электронной промышленности</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• свинец, цинк</li> <li>• свинец, никель, кадмий</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• никель, ртуть, хром, олово, медь</li> <li>• сурьма, цинк, висмут</li> </ul>
Химическая промышленность	<ul style="list-style-type: none"> <li>• производство суперфосфатных удобрений;</li> <li>• производство пластмасс;</li> <li>• нефтепереработка</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• стронций, цинк, фтор</li> <li>• сернистые соединения</li> <li>• нефть</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• медь, хром, мышьяк, иттрий</li> <li>• медь, цинк, серебро</li> <li>• органические соединения</li> </ul>
Полиграфическая промышленность	<ul style="list-style-type: none"> <li>• шрифтолитейные заводы и типографии</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• свинец, цинк, олово</li> </ul>
Твердые бытовые отходы крупных городов, используемые в качестве удобрений		<ul style="list-style-type: none"> <li>• свинец, кадмий, олово, медь, серебро, сурьма, цинк</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ртуть</li> </ul>
Осадки канализационных сточных вод		<ul style="list-style-type: none"> <li>• свинец, кадмий, ванадий, никель, олово, хром, медь, цинк</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ртуть, серебро</li> </ul>
Загрязненные поливочные воды		<ul style="list-style-type: none"> <li>• свинец, цинк</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• медь</li> </ul>

В табл. 1.2 приведены ПДК некоторых загрязняющих веществ в атмосфере, воде, почве.

Таблица 1.2

*Предельно допустимые концентрации некоторых загрязняющих веществ в биосфере [2]*

Вредные вещества в атмосферном воздухе	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	Вредные вещества в водных объектах	ПДК, мг/л
Диоксид азота	0,04	Аммиак	0,1
Бром	0,04	Нефть	0,1
Кислота азотная	0,15	Фенол	0,001
Мышьяк в неорганических соединениях	0,003	Загрязняющие вещества в почве	ПДК, мг/кг
Нитробензол	0,008	Мышьяк	2,0
Ртуть металлическая	0,0003	Ртуть	2,1
Кислота серная	0,1	Свинец	20,0
Спирт метиловый	0,5	Хром	0,05
Фенол	0,003	Оксид фосфора (V)	200,0
Хлор	0,03	Формальдегид	7,0
Этилен	3,0	Мышьяк	2,0

### **1.3.1. Твердые отходы. Безотходное производство**

Результатом жизнедеятельности является большое количество отходов, которые можно подразделить на производственные и бытовые.

**Производственные отходы и их переработка.** Для обеспечения потребностей одного человека ежегодно извлекается из Земли в среднем 20...30 т минерального сырья в год, из них в конечные продукты переходит не более 1...3 %. Соответственно, на планете каждый год появляется не менее 100 млрд т производственных отходов. Это горные породы, отвалы производств цветных и черных металлов, шлаки и огарки домен, тепловых станций, печей, отходы химической и других отраслей промышленности и др. Так как население Земли и его потребности возрастают, а руды становятся беднее полезными компонентами, то объем производственных отходов непрерывно увеличивается. Прогнозируется, что годовой объем горных пород к 2010 г. возрастет до 650 млрд т. Эти отходы занимают площади плодородной земли, попадают в виде пыли в атмосферу и, растворяясь, поступают в гидросферу. Так как твердые отходы содержат большое количество вредных веществ, то они экологически опасны. Поэтому имеется настоятельная потребность в переработке производственных отходов. Отходы многих производств содержат ценные компоненты. Более правильно считать их сырьем для соот-

ветствующих производств. В отвалах производств черных металлов имеются титан, никель, кобальт, медь, золото, платина и другие металлы. Зола углей и горючих сланцев содержат германий, молибден, ванадий, рений, серебро, золото и другие элементы. Например, содержание германия в сжигаемых углях на порядок больше его мирового потребления. Поэтому при переработке этих отходов можно получить большое количество ценных компонентов. Отходы многих производств могут быть использованы как сырье для получения строительных материалов. К таким производствам относится металлургия (шлаки), теплоэнергетика (золошлаковые отходы), химическая (фосфатные, пиритные огарки), горнодобывающая и другие отрасли промышленности.

Однако более радикальный путь решения проблемы – создание безотходных производств.

**Бытовые отходы и их переработка.** Развитые страны производят более 13 млрд т бытовых отходов в год. Количество бытовых отходов на человека в развитых странах мира колеблется в пределах 200...500 кг/год. В Москве на каждого жителя приходится бытовых отходов около 300 кг/год. Масса бытовых отходов возрастает примерно на 5 % в год. Бытовые отходы содержат много компонентов, основными составляющими являются бумага (30...40 %), пищевые отбросы (около 30 %), металлы (4...9 %) и полимеры (2...3 %). В настоящее время разработано несколько технологий переработки бытовых отходов. По одной из наиболее прогрессивных с помощью специальных механизмов производится отбор металлов, полимеров, стекла, макулатуры, пищевых отходов, горючих компонентов. Это позволяет получать ценные металлы и полимерную пленку, корм для скота, а также тепло при сжигании мусора.

**Безотходная технология.** Под безотходной технологией понимается такая производственная система, в которой цикл сырье – производство – потребление организован с рациональным использованием всех компонентов сырья и видов энергии и без нарушения экологического равновесия. Безотходная технология может осуществляться в рамках цеха, завода, объединения, отрасли, региона. Полностью безотходное производство возможно лишь теоретически, так как определенные потери сырья и энергии неизбежны. Безотходная технология является целью и средством достижения. Реально осуществимы малоотходные производства.

Основными принципами безотходной технологии являются: комплексная переработка сырья и ресурсосбережение, комплексное использование энергетических ресурсов и энергосбережение, замкнутые водооборотные и газооборотные системы, новые высокопроизводительные, экологически чистые и малоотходные процессы и аппараты,

переработка отходов, рациональное кооперирование в рамках территориальных производственных комплексов.

В большинстве отраслей весьма сложной является проблема комплексной переработки сырья в связи с его огромным объемом и многокомпонентностью состава, особенно в цветной металлургии. Тем не менее имеются некоторые достижения, например Хибинское месторождение содержит апатит –  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  (30 % и более), нефелин – алюминат натрия и калия (30 % и более) и другие минералы. Долгое время использовался только апатит для производства фосфорных удобрений, все остальное шло в отвалы, резко ухудшая экологическую обстановку в регионе. Новая технология позволяет использовать не только апатит, но и нефелин и другие минералы с получением новых продуктов и с переработкой отходов. Комплексное использование сырья позволило организовать производство кадмия, индия, рения, висмута, селена, теллура и других элементов.

Комплексное использование энергетических ресурсов и энергосбережение предполагают такие электротехнологические процессы, в которых обеспечивается максимальный выход продуктов на единицу израсходованной энергии, утилизация вторичных энергоресурсов, и в конечном счете высокий энергетический КПД с экологической чистотой процесса.

Коренное улучшение экологической ситуации достигается при создании и освоении принципиально новых процессов, например прямого восстановления железа и железорудных концентратов с помощью водорода и других восстановителей, бактериологического извлечения металлов из руд, получения энергии в топливных элементах, применения каталитических, мембранных, электрохимических и других процессов.

Очень важной особенностью безотходного производства является создание территориально-производственных комплексов, объединяющих различные предприятия, причем отходы одних предприятий служат сырьем для других предприятий, где обеспечивается рациональное использование энергии. Например, вырабатываемый в часы провала нагрузки (ночные часы) водород может поступать на производство аммиака.

Следует, однако, учесть, что решение экологических проблем находится на базе компромисса между затратами и качеством жизни. Например, полное устранение пестицидов приведет к улучшению экологической обстановки, но при современном состоянии сельского хозяйства – к угрозе голода. Можно ликвидировать тепловые станции, но это приведет к энергетическому кризису.

Итак, ежегодно появляется огромное количество твердых отходов, многие из которых экологически опасны. Кардинальным путем решения проблемы является создание безотходных производств, в которых

отходы одних технологий служат сырьем для других технологий. Создание экономически приемлемых безотходных и малоотходных производств находится еще в начале пути.

#### **1.4. Химические элементы и их влияние на организм человека**

Исследование неблагоприятного действия химических элементов и их производных на живые организмы изучает наука токсикология. Описательная токсикология занимается главным образом биотестированием, т. е. определением воздействия тех или иных токсикантов на определенные организмы, с тем чтобы полученные оценки экстраполировать на людей или другие живые существа. Токсикология механизмов действия (*mechanistic toxicology*), как и следует из ее названия, исследует механизмы действия токсикантов на живые организмы и пытается установить связь между структурой вещества и механизмом его действия. Регуляторная токсикология способствует принятию решений о допустимости использования того или иного вещества в хозяйственных целях на основе его токсикологических характеристик. Токсикология окружающей среды (*environmental toxicology*), или экотоксикология, оценивает воздействие веществ на экосистемы в целом или на организм человека через изменение характеристик окружающей среды.

Химические элементы в виде ионов поступают с пищей, водой и воздухом, усваиваются организмом и распределяются в его тканях.

Биологические химические элементы можно классифицировать:

- Макроэлементы, концентрация которых в организме превышает 0,01 %. К ним относят O, C, H, N, Ca, P, K, Na, S, Cl, Mg. Некоторые элементы этой группы называют «органогенами» (C, O, H, N, P, S) в связи с их ведущей ролью в формировании структуры тканей и органов.

- Микроэлементы, концентрация которых от 0,00001 % до 0,01 %. В эту группу входят Fe, Zn, F, Sr, Mo, Cu, Br, Si, Cs, I, Mn, Al, Pb, Cd, B, Rb.

- Ультрамикроэлементы, концентрация которых ниже 0,000001 %. Это Se, Co, V, Cr, As, Ni, Li, Ba, Ti, Ag, Sn, Be, Ga, Ge, Hg, Sc, Zr, Bi, Sb, U, Th, Rh.

В основе другой классификации лежит представление о физиологической роли химических элементов в организме. Согласно такой классификации макро- и микроэлементы являются структурными, или эссенциальными (жизненно необходимыми) элементами. К жизненно необходимым относят Fe, I, Cu, Zn, Co, Cr, Mo, Se, Mn, к условно-эссенциальным – As, B, Br, F, Li, Ni, Si, V. Химический элемент считается жизненно необходимым, если при его отсутствии или недостаточном поступлении в организм нарушается нормальная жизнедеятельность, прекращается развитие, становится невозможной репродукция.

Еще одна группа – токсичные элементы. Результатом воздействий этих элементов на организм является развитие синдромов интоксикаций. К токсичным элементам отнесены Al, Cd, Pb, Hg, Be, Ba, Bi, Tl, к потенциально токсичным – Ag, Au, In, Ge, Rb, Ti, Te, U, W, Sn, Zr и др.

Главная функция макроэлементов – это построение тканей, поддержание постоянного осмотического давления, ионного и кислотно-основного состава. Микроэлементы участвуют в обмене веществ, процессах размножения, тканевом дыхании, обезвреживании токсических веществ; влияют на процессы кроветворения, окисления-восстановления, проницаемость сосудов и тканей.

Необходимо знать, что для организма вреден не только недостаток, но и избыток биогенных элементов, так как при этом нарушается химический гомеостаз. Гомеостаз – это относительное динамическое постоянство состава, свойств внутренней среды и устойчивость основных биологических функций организма.

Важной особенностью функционирования химических элементов в организме является их взаимодействие друг с другом; часто это взаимодействие проявляется в виде синергических или антагонистических эффектов.

Синергизм – такое явление, когда присутствие одного вещества усиливает активность другого. Так, Fe и Cu являются синергистами в отношении кроветворения; Ca и P – в формировании костей.

Антагонизм – явление, когда действие одного элемента направлено против действия другого. Например, повышая содержание Cu в организме, можно уменьшить Mo, и наоборот, если животные получают с пищей мало Mo, то в печени накапливается Cu и появляются типичные симптомы отравления ею.

В табл. 1.3 и 1.4 рассмотрено влияние веществ, загрязняющих гидросферу и атмосферу, избыточные концентрации которых нарушают биологический баланс в организме человека [3].

Таблица 1.3

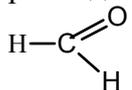
*Токсические свойства некоторых веществ, загрязняющих гидросферу*

Элемент	Обычное химическое состояние	Токсичность, ПДК, мг/л	Токсический эффект
Медь	$\text{Cu}^{2+}$	Низкая 1,0	Нарушение деятельности печени
Железо	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$	Низкая 0,3	Повышение восприимчивости к инфекциям
Хром	$\text{CrO}_4^{2-}$	Средняя 0,05	Возможный канцероген
Мышьяк	$\text{AsO}_2^-$ , $\text{AsO}_3^-$	Высокая 0,05	Почечная недостаточность, умственные расстройства

Элемент	Обычное химическое состояние	Токсичность, ПДК, мг/л	Токсический эффект
Кадмий	$Cd^{2+}$	0,01	Гипертония, заболевания почек, уменьшение гемоглобина в крови
Свинец	$Pb^{2+}$	Высокая 0,05	Анемия, почечная недостаточность, умственная отсталость, судороги
Ртуть	$Hg^{2+}$ $Hg_2^{2+}$	Высокая 0,02	Нервные расстройства, паралич, сумасшествя, слепота
Селен	$SeO_3^{2-}$ $SeO_4^{2-}$	Высокая 0,001	Нарушение деятельности печени

Таблица 1.4

## Токсичные свойства некоторых веществ, загрязняющих атмосферу

Вещество	Токсичность, ПДК, мг/м <sup>3</sup>	Токсический эффект
CO	0,05	Образование карбоксигемоглобина, гипоксия
SO <sub>2</sub>	0,05	Раздражение слизистых носа, горла, глаз, отек легких
NO	0,06	Раздражение органов дыхания (кашель, удушье)
NO <sub>2</sub>	0,04	
NH <sub>3</sub>	0,04	Раздражающее действие на органы дыхания
H <sub>2</sub> S	0,008	Раздражение, удушье, нарушение тканевого дыхания
Формальдегид 	0,003	Общетоксическое, аллергическое, канцерогенное действие
Pb	0,0003	Действие на кровь (эритроциты)
Hg	0,0003	Действие на центральную нервную систему

Наряду с заболеваниями, вызванными загрязнением окружающей среды, существуют заболевания, связанные с аномальным содержанием некоторых элементов в почве, водоемах той или иной географической зоны. Такие заболевания называются эндемическими. Например, Томская область является центральной частью крупного Западно-Сибирского железорудного бассейна, поэтому в некоторых районах области вода имеет своеобразный вкус и цвет. Кроме того, растворимыми солями кальция обусловлена высокая жесткость воды, этот фактор способствует распространению мочекаменной болезни.

Во избежание избыточного поступления токсичных элементов в организм необходимо тщательно контролировать воздух, воду, почву, качество пищевых продуктов и химической продукции, используемой в быту, и т. д.

## Глава 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Задачей качественного анализа является обнаружение атомов, ионов, функциональных групп, молекул, веществ и их идентификация по физическим и химическим свойствам. Это осуществляется как с помощью химических реакций по изменению внешних признаков (изменение цвета раствора, запах, выпадение осадка), так и в результате наблюдения некоторых физических свойств веществ.

### Лабораторная работа 1

#### КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ И АНИОНОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

##### Теоретическое введение

В качественном анализе аналитические реакции делят на групповые и характерные.

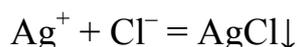
Открытие ионов посредством характерных реакций называется дробным анализом. Если же в реакции присутствуют посторонние ионы, которые оказывают мешающее влияние, проводят систематический анализ.

В систематическом анализе сложной смеси выделяют отдельные группы ионов, которые взаимодействуют с реактивами, называемыми групповыми. Реакция взаимодействия определенной группы ионов с групповым реагентом называется групповой. Выделяют следующие типы групповых реактивов:

- 1) отношение к действию кислот и оснований (кисотно-основный метод);
- 2) отношение к действию сероводорода;
- 3) отношение к действию сульфида аммония.

Наиболее распространен кислотно-основный метод, в котором все катионы делят на шесть аналитических групп, а анионы на три аналитические группы, табл. 2.1 и 2.2.

Например, катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  с  $\text{HCl}$  образуют белый осадок нерастворимых хлоридов:



Поэтому соляная кислота является групповым реактивом на эту группу ионов и может быть использована для их отделения от других ионов из смеси или для их обнаружения в растворе. Аналогично с помощью групповых реактивов определяют группу анионов.

Таблица 2.1

## Классификация катионов по кислотно-основному методу

Группа	Катионы	Групповой реагент	Образующиеся продукты реакции
I	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$	2М HCl	$\text{AgCl}$ , $\text{PbCl}_2$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ осадки белого цвета
II	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$	1М $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{MeSO}_4$ – мелкокристаллические осадки белого цвета
III	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$	Избыток 4М NaOH	Выпавшие в осадок амфотерные гидроксиды растворяются в избытке NaOH
IV	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$	25 % $\text{NH}_3$	$\text{Me}(\text{OH})_n$ , нерастворимые в избытке щелочи, растворимые в кислотах $[\text{Me}(\text{NH}_3)_m]^{n+}$
V	$\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$	Избыток 25 % $\text{NH}_3$	Образуются ярко окрашенные комплексы: медь – синий; кобальт – чайный; никель – голубой; кадмий – бесцветный
VI	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$	Нет	Признаки со всеми из указанных реагентов отсутствуют

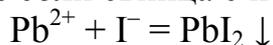
Таблица 2.2

## Классификация анионов по кислотно-основному методу

Группа	Анионы	Групповой реагент	Образующиеся продукты	Характеристика группы
I	$\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SiO}_3^{2-}$	$\text{BaCl}_2$ в нейтральной или слабощелочной среде	$\text{BaSO}_3$ , $\text{BaSO}_4$ , $\text{BaCO}_3$ , $\text{BaSiO}_3$ , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ осадки белого цвета	Соли $\text{Ba}^{2+}$ трудно-растворимы в воде
II	$\text{Cl}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{S}^{2-}$	$\text{AgNO}_3$ , $\text{HNO}_3$	$\text{AgCl}$ – белый, $\text{AgBr}$ – желто-зеленый, $\text{Ag}_2\text{S}$ – черный	Соли $\text{Ag}^+$ труднорастворимы в воде и в $\text{HNO}_3$
III	$\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$	Дифениламин	Синее окрашивание раствора	Все соли растворимы в воде

Определив группу катионов и анионов по кислотно-основному методу, устанавливают с помощью характерных реакций структуру ионов, находящихся в растворе.

Характерные (специфические) реакции – реакции, свойственные только данному веществу (иону). Характерной реакцией на ионы  $Pb^{2+}$  может быть взаимодействие соли свинца с йодидом калия или натрия.



желтый осадок,

(растворимый в горячей воде и избытке раствора KI (или NaI)).

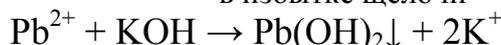
Если в растворе, кроме ионов свинца, присутствуют другие ионы, например серебра, который с йодид-ионом дает также желтый осадок AgI, в этом случае следует помнить, что для одного иона может быть несколько характерных реакций.

Например,



серо-коричневый, нерастворимый

в избытке щелочи



недостаток      белый



избыток      прозрачный раствор

В табл. 2.3–2.9 записаны характерные реакции на катионы и анионы, с помощью которых можно определить нахождение ионов в растворе.

Таблица 2.3

*Катионы первой группы*

Катион	Характерные реакции
$Ag^+$	1. $AgCl + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$ избыток      бесцветный раствор 2. $Ag^+ + KOH \rightarrow Ag_2O \downarrow + H_2O + K^+$ серо-коричневый 3. $Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow AgCrO_4 \downarrow$ кирпично-красный
$Pb^{2+}$	1. $Pb^{2+} + KI = PbI_2 \downarrow + K^+$ желтый осадок 2. $Pb^{2+} + KOH \rightarrow Pb(OH)_2 \downarrow + 2K^+$ недостаток      белый 3. $Pb(OH)_2 \downarrow + KOH \rightarrow K_2[Pb(OH)_4]$ избыток      раствор прозрачный
$Hg_2^{2+}$	$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2 \downarrow$ белый кристаллический

Таблица 2.4

*Катионы второй группы*

Катион	Характерные реакции
$Ba^{2+}$	$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4 \downarrow$ желтый (реакция в присутствии $CH_3COOH$ )
$Ca^{2+}$	$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4 \downarrow$ белый осадок
$Sr^{2+}$	$Sr^{2+} + CaSO_4 \rightarrow SrSO_4 \downarrow$ «гипсовая вода» белый осадок выпадает через 10...15 минут

Таблица 2.5

## Катионы третьей группы

Катион	Характерные реакции
$\text{Al}^{3+}$	1. $\text{Al}^{3+} + \text{ализарин} \rightarrow \text{осадок красного цвета}$ (добавить водный раствор аммиака) 2. $\text{Al}^{3+} + \text{NaOH} + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{NaCl} + \text{NH}_3 \uparrow$ избыток насыщенный р-р белый запах
$\text{Cr}^{3+}$	1. $\text{CrCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaCl}$ сине-зеленый 2. $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Br}_{2\text{водн.}} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$ желтый раствор
$\text{Zn}^{2+}$	1. $\text{Zn}^{2+} + \text{NaOH} + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ избыток насыщенный р-р (в отличие от $\text{Al}^{3+}$ нет запаха аммиака) 2. $3\text{Zn}^{2+} + 2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow + 6\text{K}^+$ белый
$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+} + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{Bi} \downarrow + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ черный

Таблица 2.6

## Катионы четвертой группы

Катион	Характерные реакции
$\text{Fe}^{2+}$	1. $\text{Fe}^{2+} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{Na}^+$ зеленый, быстро окисляется на воздухе до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – коричневый $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$
$\text{Fe}^{3+}$	1. $\text{Fe}^{3+} + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaCl}$ коричневый 2. $4\text{Fe}^{3+} + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow + 4\text{K}^+$ синий 3. $\text{Fe}^{3+} + 3\text{NH}_4\text{CNS} \rightarrow \text{Fe}(\text{CNS})_3 + 3\text{NH}_4^+$
$\text{Mg}^{2+}$	1. $\text{Mg}^{2+} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{Na}^+$ белый 2. $\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{Na}^+$ белый
$\text{Bi}^{3+}$	1. $\text{Bi}^{3+} + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{Na}^+$ коричневый 2. $\text{Bi}^{3+} + \text{NaOH} + \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{Bi} \downarrow + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ избыток черный
$\text{Sb}^{3+}$	1. $\text{Sb}^{3+} + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Sb}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{Na}^+$ недостаток белый $\text{Sb}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ избыток бесцветный р-р 2. $\text{Sb}^{3+} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{Na}^+$ оранжевый
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{Na}^+$ белый, быстро окисляется кислородом воздуха в $\text{Mn}(\text{OH})_4$ – коричневый $\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_4$

Таблица 2.7

## Катионы пятой группы

Катион	Характерные реакции
$\text{Co}^{2+}$	1. $\text{Co}^{2+} + \text{NaOH} \rightarrow [\text{Co}(\text{OH})]^{+} + \text{Na}^{+}$ недостаток      синий 2. $[\text{Co}(\text{OH})]^{+} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}^{+}$ избыток      розовый 3. $\text{Co}^{2+} + 4\text{NH}_4\text{CNS} \rightarrow (\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4] + 2\text{NH}_4^{+}$ сине-голубой
$\text{Ni}^{2+}$	1. $\text{Ni}^{2+} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{Na}^{+}$ зеленый 2. $\text{Ni}^{2+} + \text{Br}_2\text{водн.} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_3\downarrow + \text{NaBr}$ черный 3. $\text{Ni}^{2+} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}[\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2] + \text{NH}_4^{+}$ диметилглиоксим      алого цвета
$\text{Cu}^{2+}$	1. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{Na}^{+}$ голубого цвета 2. $\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow \rightarrow \text{CuO}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ черный
$\text{Cd}^{2+}$	1. $\text{Cd}^{2+} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{Na}^{+}$ белый 2. $\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{S}\text{водн.} \rightarrow \text{CdS}\downarrow + 2\text{H}^{+}$ лимонно-желтый
$\text{Hg}^{2+}$	1. $\text{Hg}^{2+} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Hg}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{Na}^{+}$ $\text{Hg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ оранжево-желтый 2. $\text{Hg}^{2+} + \text{KI} \rightarrow \text{HgI}_2\downarrow + 2\text{K}^{+}$ недостаток      оранжевый

Таблица 2.8

## Катионы шестой группы

Катион	Характерные реакции
$\text{Na}^{+}$	1. $\text{Na}^{+} + \text{KH}_2\text{SbO}_4 \rightarrow \text{NaH}_2\text{SbO}_4\downarrow + \text{K}^{+}$ белый мелкокристаллический осадок (выпадает при упаривании и перемешивании раствора)
$\text{K}^{+}$	1. $\text{K}^{+} + \text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \rightarrow \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6\downarrow + \text{Na}^{+}$ белый осадок (выпадение ускоряют натиранием стеклянной палочкой о стенки пробирки) 2. $\text{K}^{+} + \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \rightarrow \text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\downarrow + 3\text{Na}^{+}$ желтый (выпадение осадка ускоряют аналогично)
$\text{NH}_4^{+}$	1. Реакция идет при нагревании $\text{NH}_4^{+} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^{+}$ запах (или по изменению влажной лакмусовой бумажки, окраска – синяя) 2. $\text{NH}_4^{+} + \text{K}_2[\text{HgI}_4] + 4\text{OH}^{-} \rightarrow [\text{NH}_4\text{Hg}_2\text{O}]\text{I} + \text{I}^{-} + \text{H}_2\text{O}$ реактив Несслера      оранжевый р-р

Катионы щелочных металлов очень трудно определить, поэтому применяют дополнительные методы исследования по реакции окрашивания пламени, табл. 2.10.



## Дополнительные методы исследования

Опыт выполняется в вытяжном шкафу!

Реакция окрашивания пламени применяется для обнаружения многих катионов. Для этого используют стеклянную палочку с фитилем, фитиль смачивают раствором спирта, а затем анализируемым раствором, содержащим катионы определяемого металла. Фитиль вносят в пламя спиртовки – цвет пламени изменяется, горящий фитиль тушат в стакане с водой. Катион металла, находящийся в анализируемом растворе, определяют по цвету пламени, табл. 2.10.

Таблица 2.10

*Качественное определение катионов по окраске пламени*

Катион	Окраска пламени	Катион	Окраска пламени
K <sup>+</sup>	Фиолетовый	Sr <sup>2+</sup>	Красный
Na <sup>+</sup>	Желтый	Cu <sup>2+</sup>	Сине-зеленый
Ca <sup>2+</sup>	Кирпично-красный	Pb <sup>2+</sup>	Голубой
Ba <sup>2+</sup>	Желтовато-зеленый	Sb <sup>3+</sup>	

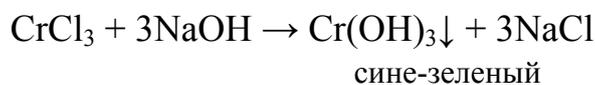
## Экспериментальная часть

**Цель работы:** провести качественные реакции на отдельные катионы и анионы. Определить состав модельного раствора.

### Опыт 1. Характерные реакции на отдельные катионы и анионы

В отдельных пробирках сделайте качественные реакции с использованием растворов солей из лабораторного штатива. Все сделанные опыты запишите в лабораторный журнал, указывая особенности осадков (цвет, скорость выпадения, вид: аморфный, гелеобразный, кристаллический и т. д.).

Например:



(Осадок исчезает, раствор окрашивается в желтый цвет, с образованием аниона CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).



Ацетат железа (III) гидрализуется, образуя того же цвета осадок. Реакция характерна для ацетат-иона CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>.

## Опыт 2. Качественное определение легко- и среднерастворимых форм химических элементов в почве городских улиц

В почве присутствуют легко- и среднерастворимые соединения: карбонаты, хлориды ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ), сульфаты, нитраты.

Модельный раствор 20 мл делят на 4 равные части и определяют присутствие в растворе ионов: хлора, сульфат-ионов, кальция, нитратов.

В лабораторной работе мы используем заранее приготовленный модельный раствор. Чтобы провести качественное определение химических элементов в почве городских улиц, необходимо приготовить почвенную вытяжку.

### Методика приготовления почвенной вытяжки

25 г почвы (растертой и просеянной) вносят в коническую колбу на 100 мл и заливают 50 мл дистиллированной воды, взбалтывают 15 мин, затем отстаивают 5 мин и отфильтровывают через воронку со складчатым фильтром, сливая раствор по стеклянной палочке, наливая каждый раз немного более, чем половина объема фильтра (рис. 1).

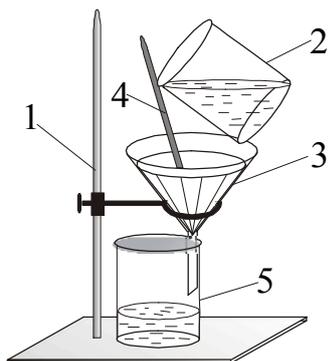
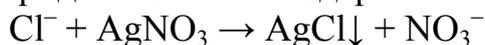


Рис. 1. Установка для обычного фильтрования:  
1 – штатив; 2 – стакан с фильтруемой водой;  
3 – воронка с фильтром; 4 – стеклянная палочка;  
5 – стакан

### а) Определение хлорид-ионов

Отбирают 5 мл модельного раствора, подкисляют азотной кислотой (1–2 капли) для разрушения бикарбонатов, прибавляют несколько капель нитрата серебра, перемешивают. По характеру осадка  $\text{AgCl}$  судят о присутствии хлорид-ионов и его содержании.



### Характеристика осадка [2]

Осадок	Содержание $\text{Cl}^-$	
	мг на 100 мл вытяжки	г на 100 г почвы, %
Большой хлопьевидный	>10	0,1
Сильная муть	5...10	0,01
Опалесценция	1...0,1	0,001



## Лабораторная работа 2

### КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

#### Теоретическое введение

Органическая химия – химия углерода, она насчитывает большое разнообразие органических соединений, которые находят широкое применение в быту и производственной деятельности человека. Органические соединения служат животным и людям пищей и издавна используются как сырье при производстве тканей. В современном мире очень важную роль играют синтетические высокомолекулярные соединения, которые используют как конструкционные материалы, покрытия, волокна и т. д. Органические соединения – это лекарственные препараты, моющие средства, пестициды и т. д. Сырьем для производства органических соединений служит нефть и природный газ. В табл. 2.11 показано применение и отрицательное влияние основных классов органических соединений на организм человека и окружающую среду.

Таблица 2.11

*Применение и влияние основных классов органических соединений  
на организм человека и окружающую среду*

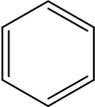
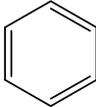
Класс органических веществ	Функциональная группа	Первый представитель класса	Название по ИЮПАК
Алканы (предельные углеводороды)	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	CH <sub>4</sub>	Метан

#### **Применение некоторых представителей**

Алканы являются топливом (бензин, керосин, дизельное топливо, мазут, соляровое масло, смазочные масла, твердые парафины), исходным сырьем для химической промышленности, их используют в качестве растворителей. Предельные углеводороды находят применение в медицине для местной анестезии. Циклоалканы – для общего наркоза. Из вазелинового масла готовят лекарственные мази.

#### **Отрицательное влияние**

1. Нефть, попадая по различным причинам в водоемы, остается на их поверхности и, препятствуя растворению воздуха в водоемах, приводит к нарушению экологического баланса.
2. Тетраэтилсвинцовая антидетанационная добавка к низкосортным бензинам. Выхлопные газы засоряют свинцом и его оксидами окружающую среду

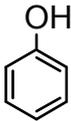
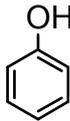
Класс органических веществ	Функциональная группа	Первый представитель класса	Название по ИЮПАК
Алкены,	$-C=C-$	$H_2C=CH_2$	Этен
Алкины (непредельные углеводороды)	$-C\equiv C-$	$H-C\equiv C-H$	Этин
Ароматические углеводороды			Бензол

**Применение некоторых представителей**

1. Алкены являются исходными веществами для получения полимеров (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид и т. д.), а также производства синтетического каучука.
2. К непредельным углеводородам относят терпены, ими богаты смолы хвойных деревьев, каучуконосов, также эфирные масла хмеля, цитрусовые плоды, мята. В медицине используют скипидар, ментол, цитраль, камфору, непредельные связи входят в состав витамина А и др.
3. Бензол и его гомологи являются исходным сырьем в синтезе лекарственных средств, взрывчатых веществ, красителей, синтетических волокон.

**Отрицательное влияние**

При разложении (утилизации) полимерных материалов выделяются токсические вещества

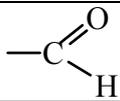
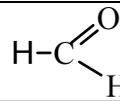
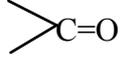
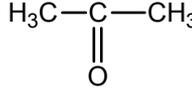
Спирты	$R-OH$	$CH_3-OH$	Метанол
Фенолы			Фенол

**Применение некоторых представителей**

Глицерин применяют в качестве смягчителя в текстильной промышленности и как составную часть косметических препаратов.  
 Этиленгликоль используют в технике для приготовления антифризов, для синтеза полимерных соединений лавсана.  
 Производные фенола применяют для производства лаков, красителей, при производстве фенолформальдегидных смол, в фармацевтической промышленности и как антисептик (карболовая кислота).  
 Гидрохинон (1,4-диоксибензол) – проявитель в фотографии.

**Отрицательное влияние**

Некоторые представители являются ядовитыми веществами (метанол, этиленгликоль, фенол)

Класс органических веществ	Функциональная группа	Первый представитель класса	Название по ИЮПАК
Альдегиды			метаналь
Кетоны	 карбонильная группа		пропанон

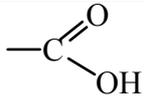
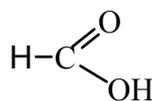
**Применение некоторых представителей**

Формальдегид используется для получения смол, из которых производятся пластмассы, необходимые для нужд электротехники. Растворы формальдегида (формалин) используются в кожевенной промышленности для дубления кож, для дезинфекции зерно- и овощехранилищ, теплиц, парников, для протравливания семян перед посевом, для хранения анатомических препаратов, а также в производстве некоторых лекарственных препаратов. Уксусный альдегид является исходным сырьем для получения уксусной кислоты, уксусного ангидрида, этилового спирта, этилацетата.

Ацетон – растворитель, используется в лакокрасочной промышленности, в производстве искусственного шелка, киноплёнки, бездымного пороха, как исходное сырьё при производстве метакриловой кислоты, метилметакрилата (производство небьющегося органического стекла).

**Отрицательное влияние**

Формальдегид проявляет токсичные свойства, источником его в быту являются формальдегидсодержащие полимеры (например, мебель из древесно-стружечных плит, проклеенных этими полимерами), он также образуется при неполном сгорании топлива и при сжигании многих пластмасс

Карбоновые кислоты	 карбоксильная группа		Метановая кислота
--------------------	---	--	-------------------

**Применение некоторых представителей**

Муравьиная кислота – в медицине, в пчеловодстве, в органическом синтезе, при получении растворителей и консервантов; в качестве сильного восстановителя.

Уксусная кислота – в пищевой и химической промышленности (производство ацетилцеллюлозы, из которой получают ацетатное волокно, органическое стекло, киноплёнку; для синтеза красителей, медикаментов и сложных эфиров).

Масляная кислота – для получения ароматизирующих добавок, пластификаторов.

Щавелевая кислота – в металлургической промышленности (удаление окалины).

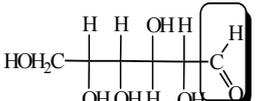
Стеариновая  $C_{17}H_{35}COOH$  и пальмитиновая кислота  $C_{15}H_{31}COOH$  – в качестве поверхностно-активных веществ, смазочных материалов в металлообработке.

Олеиновая кислота  $C_{17}H_{33}COOH$  – реагент и собиратель при обогащении руд цветных металлов.

Салициловая кислота – на ее основе получены лекарственные препараты: аспирин, фенолсалицилат (салол), фолиевая кислота, анестезин, новокаин.

**Отрицательное влияние**

При превышении ПДК многие кислоты проявляют токсические свойства

Класс органических веществ	Функциональная группа	Первый представитель класса	Название по ИЮПАК
Амины	-NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>	аминометан (метиламин)
Нитросоединения	-NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub>	нитрометан
<p><b>Применение некоторых представителей</b> Амины используют при получении лекарственных веществ, красителей и исходных продуктов для органического синтеза. Нитросодержащие органические соединения применяют как сердечно-сосудистые средства.</p> <p><b>Отрицательное влияние</b> Анилин – ядовитое вещество, «кровавый яд»</p>			
Тиолы	R-SH	CH <sub>3</sub> -SH	метиол
<p><b>Применение некоторых представителей</b> Препараты, необходимые для вывода тяжелых металлов из организма, отравляющих веществ, а также при радиоактивном облучении (аминотиол, дитиоглицерин, унитиол). Диметилсульфоксид применяют как растворитель для лекарственного введения препаратов.</p> <p><b>Отрицательное влияние</b> При превышении ПДК многие тиолы проявляют токсические свойства</p>			
Галогенсодержащие соединения	-Br; -I; -F; -Cl	CH <sub>3</sub> -Br	метилбромид
<p><b>Применение некоторых представителей</b> Галогенсодержащие органические соединения применяют в медицине в качестве наркоза (хлороформ, фторотан). Йодоформ применяют в качестве антисептика в виде присыпок и мазей.</p> <p><b>Отрицательное влияние</b> Галогенуглеводороды токсичны при превышении ПДК</p>			
Полифункциональные соединения α-аминокислоты	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{R} \end{array}$	H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -COOH	глицин
Углеводороды	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> O <sub>n</sub>		глюкоза (альдегидоспирт)
<p><b>Применение некоторых представителей</b> Углеводы являются биологически активными соединениями, входят в состав биологических жидкостей (кровь, лимфа), являются основным источником энергии, их применяют в производстве витаминов, лекарственных препаратов, пищевой и текстильной промышленности. α-аминокислота – глицин, лекарственный препарат. Известно 20 незаменимых α-аминокислот, они являются структурными единицами пептидов и белков.</p> <p><b>Отрицательное влияние</b> Многие полифункциональные соединения являются опасными веществами, например тринитротолуол – взрывчатое вещество, известное также под названием тротил, тол, ТНТ. Нитроглицерин – неустойчивое соединение и может взрываться. В силу неустойчивости нитроглицерин обычно применяют после нанесения его на инертный адсорбент; таким способом получают динамит. β, β-дихлордиэтилсульфид – отравляющее вещество, горчичный газ или иприт</p>			

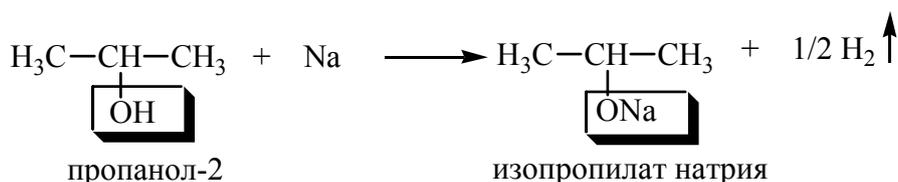
## Экспериментальная часть

**Цель работы:** с помощью качественных реакций определить наличие функциональной группы и принадлежность к определенным классам органических веществ.

### Опыт 1. Кислородсодержащие органические соединения

#### 1. Качественные реакции на спирты

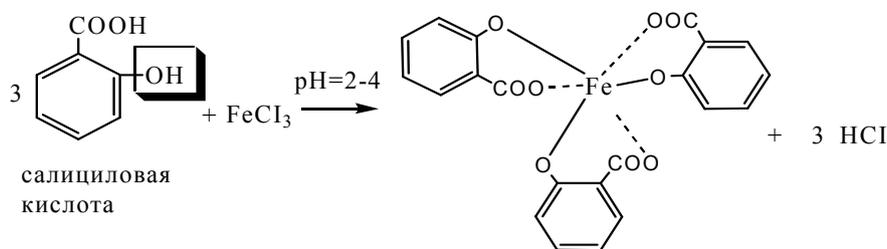
В пробирку поместите маленький кусочек металлического натрия, добавьте 3...5 капель изопропилового спирта и закройте отверстие пробирки пробкой. Начинается выделение водорода. По окончании реакции поднесите к пробирке горящую спичку, уберите пробку, водород воспламеняется, образуя колечко голубого цвета.



К изопропилату натрия добавьте немного воды и 2–3 капли фенолфталеина. Какая среда в полученном растворе?

#### 2. Качественные реакции на фенолы

Поместите в пробирку 1 мл раствора салициловой кислоты ( $\text{ONC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ) и добавьте 1–2 капли 2%-го раствора хлорида железа (III), появляется сине-фиолетовое окрашивание комплексного соединения железа при  $\text{pH} = 2 \dots 4$ .

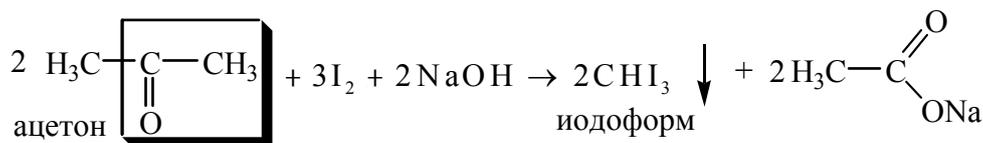


#### 3. Качественные реакции на альдегиды и кетоны

##### а) Обнаружение ацетона

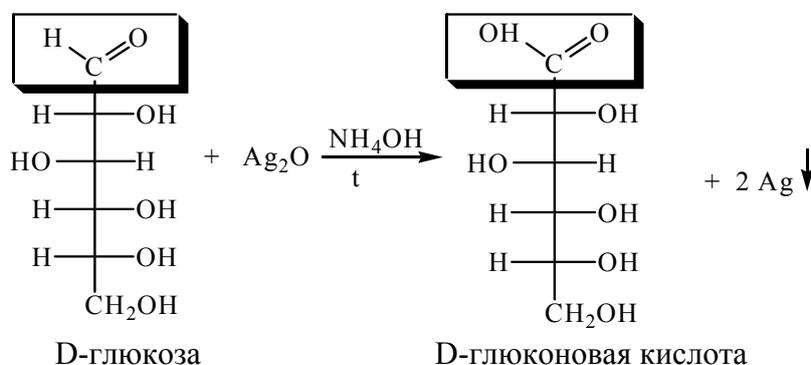
Это реакция обнаружения карбонильной группы, связанной с метильным радикалом ( $-\text{COCH}_3$ ).

Поместите в пробирку 1 каплю йода в растворе йодида калия и 5 капель 10%-го раствора  $\text{NaOH}$ , произойдет обесцвечивание раствора, затем добавьте 1 каплю раствора ацетона, появляется йодоформ – желтовато-белый осадок с характерным запахом.



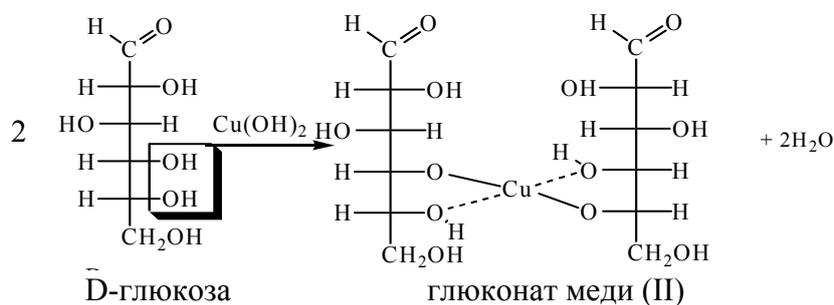
б) Восстановление аммиачного раствора оксида серебра глюкозой (реакция «серебряного зеркала»)

В пробирку поместите 4 капли 0,5%-го раствора глюкозы, добавьте 4–5 капель аммиачного раствора оксида серебра, пробирку слегка нагрейте, далее серебро выделяется на стенках в виде зеркального налета.



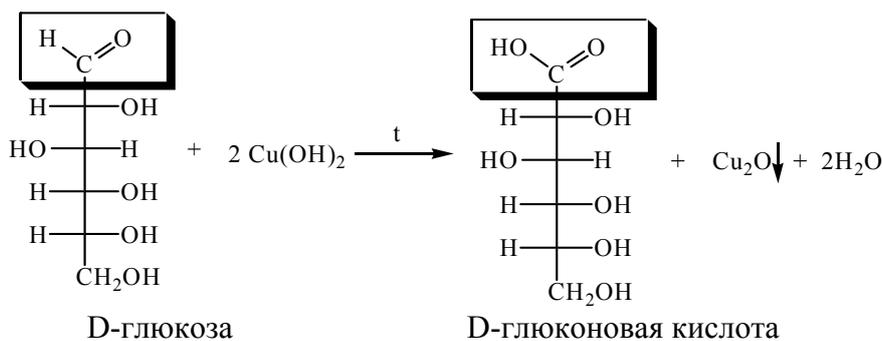
в) Качественное обнаружение гидроксильных групп в глюкозе

Поместите в пробирку 1 каплю 1%-го раствора глюкозы, 6 капель 10%-го раствора NaOH и 1 каплю 2%-го раствора медного купороса. Образующийся в начале осадок гидрата окиси меди (II) немедленно растворяется с образованием прозрачного раствора комплексного соединения синего цвета.



г) Восстановление гидрата окиси меди глюкозой

К полученному в предыдущем опыте раствору синего цвета добавьте несколько капель воды и нагрейте до кипения. Синий цвет раствора меняется на оранжево-красный, так как образуется осадок оксида меди (I).



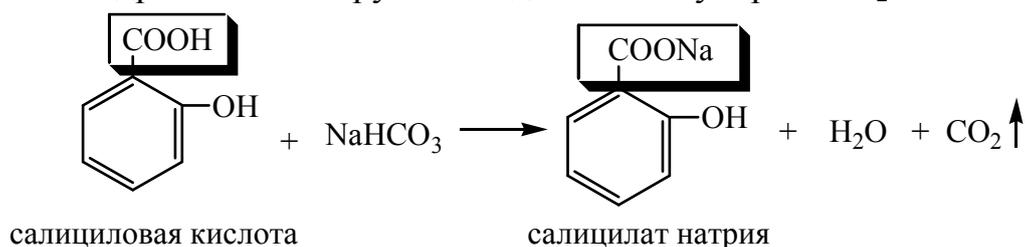
#### 4. Качественные реакции на карбоновые кислоты

##### а) Взаимодействие карбоновых кислот с металлами

В три пробирки приливают по 1 мл уксусной кислоты. В одну пробирку помещают стружки магния, в другую – цинка, в третью – железной или медной проволоки. Что наблюдается в каждой из пробирок? Какой газ выделяется? Напишите уравнения реакции.

##### б) Реакция карбоновых кислот с гидрокарбонатом натрия ( $\text{NaHCO}_3$ )

В пробирку поместите 1 мл раствора салициловой кислоты и добавьте 2 мл насыщенного раствора гидрокарбоната натрия. При наличии гидроксильной группы выделяются пузырьки  $\text{CO}_2$ .



#### Опыт 2. Аминосодержащие органические соединения

К аminosодержащим органическим соединениям относят классы соединений: амины,  $\alpha$ -аминокислоты, пептиды, белки.

Проведем качественные реакции с  $\alpha$ -аминокислотой (глицином) и яичным белком. В табл. 2.12 показано строение некоторых незаменимых  $\alpha$ -аминокислот. Пептиды и белки представляют собой высокомолекулярные органические соединения, построенные из остатков  $\alpha$ -аминокислот, соединенных между собой пептидными связями ( $-\text{CO}-\text{NH}-$ ). Пептиды и белки различают в зависимости от величины молекулярной массы. Условно считают, что пептиды содержат в молекуле до 100 (соответствует молекулярной массе до 10 000), а белки – свыше 100 аминокислотных остатков (молекулярная масса от 10 000 до нескольких миллионов).

Таблица 2.12

Строение некоторых  $\alpha$ -аминокислот  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{COOH}$

Аминокислота	Сокращенное обозначение	-R
Глицин	Gly	-H
Аланин	Ala	$-\text{CH}_3$
Цистеин	Cys	$-\text{CH}_2-\text{SH}$
Серин	Ser	$-\text{CH}_2-\text{OH}$
Фенилаланин	Phe	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
Тирозин	Tyr	$-\text{H}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$
Глутаминовая кислота	Glu	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Лизин	Lys	$-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$



б) Ксантопротеиновая реакция – реакция на присутствие ароматического кольца в  $\alpha$ -аминокислотах.

Поместите в пробирку 5 капель раствора белка, добавьте 3 капли концентрированной  $\text{HNO}_3$ , осторожно нагрейте до кипения, появляется осадок желтого цвета, охладите и добавьте 10–15 капель 20%-го раствора  $\text{NaOH}$ , осадок окрашивается в оранжевый цвет.

Белок +  $\text{HNO}_3 \rightarrow$  желтый осадок +  $\text{NaOH} \rightarrow$  оранжевый осадок

Какие ароматические  $\alpha$ -аминокислоты могут входить в состав этого белка?

## Глава 3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

### Принципы количественного анализа

Количественный анализ осуществляют химическими и физико-химическими методами.

**Химические методы** основаны на проведении реакций между определяемым образцом и специально подобранным реагентом. По количеству затраченных реагентов или по количеству полученных продуктов реакции рассчитывают содержание анализируемого вещества. Различают гравиметрический (весовой) и титриметрический (объемный) методы анализа.

Гравиметрический анализ основан на количественном выделении компонента из анализируемой пробы и его точном взвешивании. Этот анализ дает точные результаты, но он трудоемок и вытесняется другими методами анализа.

Титриметрический анализ заключается в точном измерении объема раствора химического реагента, необходимого для завершения реакции с веществом, содержащимся в изучаемой пробе.

**Физико-химические методы анализа** основаны на изучении количественной зависимости между составом и физическими свойствами объекта. В этих методах применяют сложную и чувствительную аппаратуру, их достоинствами являются объективность, возможность автоматизации и высокая скорость получения результатов. К таким методам относится колориметрия (фотоколориметрия).

### 3.1. Титриметрический анализ

Объемный, или титриметрический, метод анализа относится к химическим методам анализа, основанным на проведении химических реакций и установлении состояния эквивалентности между взаимодействующими веществами.

Объемный (титриметрический) анализ основан на измерении объема раствора реагента (титранта), израсходованного на эквивалентное взаимодействие с определяемым веществом.

Анализ проводится методом титрования.

Титрант (рабочий раствор) – это раствор аналитического реагента с точно известной концентрацией, применяемый для количественного определения веществ.

Растворы с точно известной концентрацией готовят следующими способами:

1. Стандартные растворы готовят по точной навеске вещества (из установочных (стандартных) веществ). Взвешивают рассчитанную по формуле навеску на аналитических весах (с точностью до 4-го знака) и растворяют в определенном объеме дистиллированной воды.

Установочное (стандартное) вещество – это устойчивое, химически чистое соединение точно известного состава, используемое для уточнения концентрации титранта.

2. Растворы из нестандартных веществ готовят приблизительной концентрации методом разведения, а затем с помощью титрования стандартным раствором определяют точную концентрацию по закону эквивалентов.

3. Раствор титранта можно приготовить из фиксаля – стеклянной запаянной ампулы, содержащей 0,1 моль эквивалента вещества.

Титрование – это добавление раствора реагента (титранта или рабочего раствора) известной концентрации к анализируемому раствору с целью установления количественного содержания определяемого вещества.

Состояние эквивалентности называется точкой эквивалентности (ТЭ) – это такое состояние системы, при котором число моль эквивалентов реагента (титранта) равно числу моль эквивалентов анализируемого вещества. ТЭ при титровании обычно определяется с помощью индикатора.

Индикатор – это вещество, присутствующее в системе и вызывающее изменение раствора (изменение цвета, появление осадка и т. д.) в момент наступления состояния эквивалентности.

### **3.1.1. Способы выражения концентрации растворов и расчеты в объемном анализе**

Количественный состав раствора в титриметрическом анализе выражают с помощью молярной концентрации –  $C$ .

Молярная концентрация  $C(B)$  (молярность) – содержание количества растворенного вещества ( $B$ ) в одном литре раствора:

$$C(B) = \frac{n(B)}{V} = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V} \quad [\text{моль/л}],$$

$n(B)$  – количество вещества, моль;  $m(B)$  – масса растворенного вещества, г;  $M(B)$  – молярная масса вещества ( $B$ ), г/моль;  $V$  – объем раствора, л.

Для удобства расчетов в аналитической химии используют вспомогательный способ выражения состава раствора – молярную концентрацию эквивалента  $C_{\text{ЭК}}$  (нормальность) – это содержание количества вещества ( $B$ ) эквивалентов в одном литре раствора:

$$C_{\text{ЭК}} = \frac{n_{\text{ЭК}}(B)}{V} = \frac{m(B)}{M_{\text{ЭК}}(B) \cdot V} \quad [\text{моль/л}],$$

$M_{\text{ЭК}}(B)$  – молярная масса эквивалентов вещества ( $B$ ), г/моль.

Кроме того, в аналитической практике используются:

- массовая доля вещества в растворе  $W$  – масса растворенного вещества в 100 г раствора, выражается в долях или процентах:

$$W(B) = \frac{m(B)}{m} \quad W(B) = \frac{m(B)}{m} \cdot 100 \%,$$

$m$  – масса раствора, можно определить  $m = V \cdot \rho$ , где  $V$  – объем раствора, мл;  $\rho$  – плотность раствора, г/мл;

- титр ( $T$ ) – масса растворенного вещества ( $B$ ) в одном миллилитре раствора:

$$T(B) = \frac{m(B)}{V} \quad [\text{г/мл}].$$

- моляльная концентрация (моляльность)  $C_m$  – содержание количества вещества ( $B$ ) в одном килограмме растворителя:

$$C_m = \frac{n(B)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(B)}{M(B) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} \quad [\text{моль/кг} \cdot \text{H}_2\text{O}],$$

$m(\text{H}_2\text{O})$  – масса растворителя;

- мольная доля  $\chi$  – количество молей растворенного вещества ( $B$ ) к общему количеству молей всех веществ в растворе, выражается в долях или процентах:

$$\chi = \frac{n(B)}{\sum n}, \quad \chi = \frac{n(B)}{\sum n} \cdot 100 \%.$$

Основной закон, применяемый в титриметрическом анализе, – закон эквивалентов. В соответствии с законом эквивалентов – количества веществ эквивалентов реагирующих соединений равны.

Следствие из закона эквивалентов имеет вид:

$$C_{\text{ЭК}}(A) \cdot V(B) = C_{\text{ЭК}}(B) \cdot V(A), \quad (1)$$

$C_{\text{ЭК}}(A)$ ,  $C_{\text{ЭК}}(B)$  – молярные концентрации эквивалентов реагирующих веществ  $A$  и  $B$ , моль/л;  $V(A)$ ,  $V(B)$  – объемы реагирующих веществ  $A$  и  $B$ , мл.

Таблица 3.1

Основные способы выражения состава растворов и связь между ними

$W$ массовая доля	$C$ [моль/л или $M$ ] молярная концентрация	$C_{\text{эк}}$ [моль/л или $n$ ] молярная концентрация эквивалентов	$T(B)$ [г/мл] титр
$W = \frac{m(B)}{m} \cdot 100\%$	$C(B) = \frac{n(B)}{V}$	$C_{\text{эк}}(B) = \frac{n_{\text{эк}}(B)}{V}$	$T(B) = \frac{m(B)}{V}$
$W = \frac{C(B) \cdot M(B)}{1000 \cdot \rho}$	$C(B) = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V}$	$C_{\text{эк}}(B) = \frac{m(B)}{M_{\text{эк}}(B) \cdot V}$	$T(B) = \frac{C(B) \cdot M(B)}{1000}$
$W = \frac{C_{\text{эк}}(B) \cdot M_{\text{эк}}(B)}{1000 \cdot \rho}$	$C(B) = f \cdot C_{\text{эк}}(B)$	$M_{\text{эк}}(B) = M(B) \cdot f$	$T(B) = \frac{C_{\text{эк}}(B) \cdot M_{\text{эк}}(B)}{1000}$

$n(B)$  – количество вещества (В), моль;

$m(B)$  – масса растворенного вещества (В), г;

$m$  – масса раствора, г;

$\rho$  – плотность раствора, г/мл;

$V$  – объем раствора, мл или л;

$f$  – фактор эквивалентности;

$M(B)$  – молярная масса вещества (В), г/моль;

$M_{\text{эк}}(B)$  – молярная масса эквивалента вещества (В), г/моль.

### 3.1.2. Классификация методов объемного анализа по типу реакции, лежащей в основе титрования

#### 1. Метод нейтрализации (кислотно-основное титрование)

В основе метода – кислотно-основные реакции. Метод используют для количественного определения кислот и оснований.

Определение веществ с использованием в качестве титрантов растворов сильных кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) называется *ацидиметрией*, определение веществ с применением растворов в качестве титрантов щелочей (NaOH, KOH) – *алкалиметрией*.

В методе нейтрализации в процессе титрования изменяется среда раствора, т. е. рН. Для установления точки эквивалентности (ТЭ) используют кислотно-основные индикаторы: метилоранж, фенолфталеин и другие, окраска которых зависит от значения рН раствора.

Индикаторы представляют собой органические кислоты и основания сложного строения, характеризующиеся разной окраской молекулярной и ионизированной формы вещества. Равновесие ионизации индикатора  $\text{Hind} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ind}^-$  смещается по мере изменения концентрации  $\text{H}^+$  в ходе титрования. Для каждого индикатора определено значение интервала рН-перехода окраски.

Таблица 3.2

*Переход окраски индикатора в разных средах*

Индикатор	рН перехода	Кислая среда	Нейтральная среда	Щелочная среда
Фенолфталеин	8,2...10,0	бесцветный	бледно-розовая	малиновый
Метилоранж	3,1...4,4	розовый	оранжевый	желтый
Лакмус	4,0...6,0	красный	фиолетовый	синий

#### 2. Окислительно-восстановительное титрование

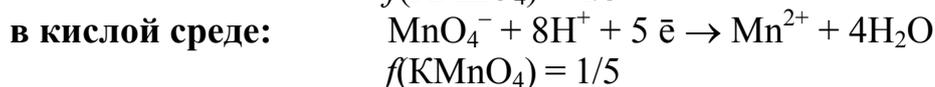
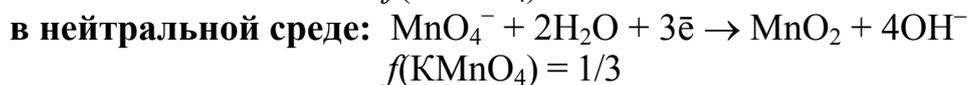
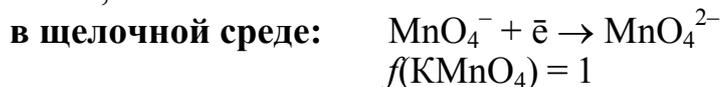
В основе метода – окислительно-восстановительные реакции.

К окислительно-восстановительным методам относят перманганометрию, йодометрию, броматометрию и др. В качестве титрантов в этих методах применяют растворы окислителей (KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KBrO<sub>3</sub>, I<sub>2</sub> и др.) и восстановителей (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaAsO<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub> и др.). Эти методы находят широкое применение, например для анализа воды.

В зависимости от степени загрязнения вода содержит разную концентрацию вредных веществ-восстановителей, например органические вещества – нефтепродукты, ионы железа (II), пероксид водорода и др. Эти восстановители окисляются сильными окислителями, например перманганатом, бихроматом и т. п.

### а) Перманганатометрическое определение

Рабочий раствор (титрант)  $\text{KMnO}_4$  – сильный окислитель. В зависимости от условий реакции молекула может приобрести от 1 до 5 электронов. Так,

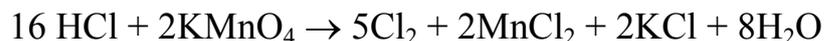


$f$  – фактор эквивалентности, равен  $1/\bar{e}$ , где  $\bar{e}$  – число участвующих электронов в процессе окисления или восстановления.

Последняя реакция имеет наибольшее значение в количественном анализе. Кроме того, ионы  $\text{MnO}_4^-$  окрашены в красно-фиолетовый цвет и восстанавливаются в почти бесцветные  $\text{Mn}^{2+}$ , это позволяет точно зафиксировать точку эквивалентности (безындикаторное титрование). Таким образом,  $\text{KMnO}_4$  является не только раствором титранта, но и индикатором в кислой среде.

Титрование в нейтральной, слабощелочной или слабокислой среде затруднено, т. к. образуется  $\text{MnO}_2$  – осадок коричнево-бурого цвета. Это не позволяет точно установить точку эквивалентности.

Следует иметь в виду, что титрование проводят в сернокислой среде (раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), т. к. в присутствии соляной кислоты реакция между анализируемым веществом ( $\text{Fe}^{2+}$ ) и  $\text{MnO}_4^-$  подавляется реакцией между  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Cl}^-$ :



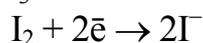
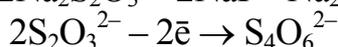
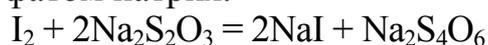
Это вызывает повышенный расход раствора  $\text{KMnO}_4$ , и результат анализа становится неправильным.

Раствор  $\text{HNO}_3$  также нельзя применять, т. к. азотная кислота является сильным окислителем и будет реагировать с анализируемым веществом. Таким образом, расход на титрование  $\text{KMnO}_4$  будет меньше, что также приведет к неправильным результатам.



### б) Йодометрическое определение

Йодометрическое определение основано на титриметрической реакции йода с тиосульфатом натрия.



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1,$$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{I}_2) = 1/2,$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 158 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{I}_2) = 127 \text{ г/моль}$$

Для определения точки эквивалентности используют в качестве индикатора крахмал, образующий с йодом комплексное соединение синего цвета. При исчезновении йода в процессе реакции наблюдается четкий переход от синего раствора к бесцветному. Особенность применения крахмала состоит в том, что его добавляют в конце титрования, когда раствор становится бледно-желтым.

Наибольшее значение йодометрия имеет для определения многих окислителей и восстановителей, например альдегидов, кетонов, углеводов, карбоновых кислот. Также применяют для определения озона. Озон используют для обеззараживания воды и для устранения некоторых ее нежелательных ингредиентов или свойств.

### 3. Метод комплексонометрии

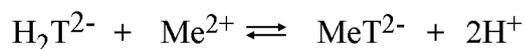
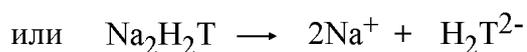
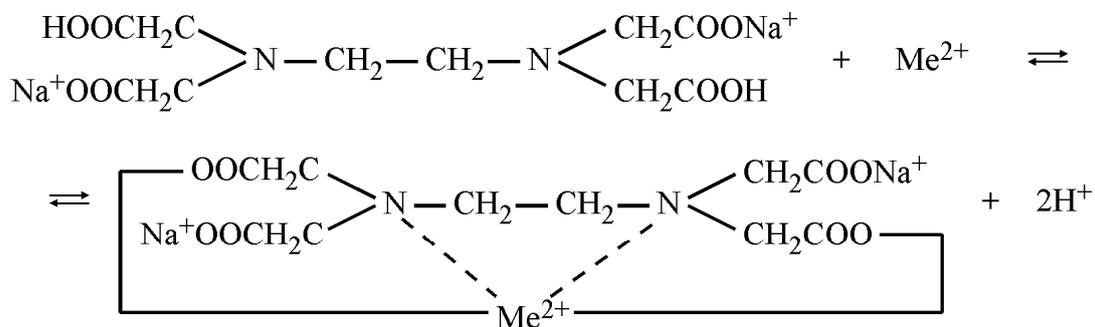
В основе метода – реакции образования комплексных соединений (металлолигандные реакции).

Метод комплексонометрии широко распространен для определения ионов  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и многих микроэлементов.

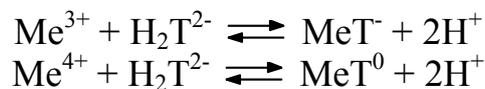
Комплексонометрия – титриметрический метод анализа, в основе которого лежит реакция взаимодействия определяемых ионов металлов с комплексоном. Комплексоны – аминокполикарбоновые кислоты и их соли, способные образовывать сразу несколько связей с ионами металлов: ковалентные –  $Me^{n+}$  с карбоксильными группами, донорно-акцепторные –  $Me^{n+}$  с азотом аминогрупп.

Наибольшее значение из комплексонов имеет этилендиаминтетрауксусная кислота и ее двунариевая соль (комплексон III или трилон Б –  $Na_2H_2T$ ). Комплексоны используют в медицине для лечения лучевой болезни, свинцовых, ртутных и других отравлений металлами-токсикантами.

Взаимодействие катиона двухзарядного металла с трилоном Б можно представить схемой:



При титровании определяемых металлов, имеющих разные степени окисления, они связываются в бесцветные комплексоанаты металлов, например:



Полнота протекания реакции комплексообразования увеличивается по мере связывания ионов  $\text{H}^+$  в щелочной среде. Но в некоторых случаях требуется создание оптимального значения pH раствора, т. к. в избытке гидроксид-ионов могут образовываться нерастворимые гидроксиды определяемых металлов. Поэтому постоянство pH во время анализа поддерживается с помощью аммиачно-амонийного буферного раствора ( $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Рабочим раствором в комплексометрии может служить раствор трилона Б. Его чаще всего готовят приблизительной концентрации, а затем стандартизируют по растворам химически чистых хлорида или сульфата магния ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

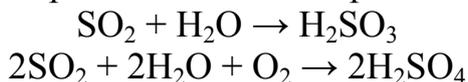
Точка эквивалентности (ТЭ) в комплексометрии устанавливается с помощью металлохромных индикаторов. К ним относят эриохром черный Т, мурексид и др.

Метод применяют для определения жесткости воды.

### **Лабораторная работа 3** **КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ**

**Цель работы:** научиться проводить кислотно-основное титрование и количественно определять концентрации щелочи и кислоты в водных растворах; сравнить полученные значения с ПДК.

Причиной возникновения некоторых чрезвычайных ситуаций могут быть кислоты, реже щелочи. Например, кислота может попасть в воду, почву, а ее испарения в атмосферу в результате разлива ее при перевозке по железной дороге или при выбросе в атмосферу большого количества газообразных веществ. Например, накопление  $\text{SO}_2$  в атмосфере сопровождается образованием серной и сернистой кислот вследствие взаимодействия  $\text{SO}_2$  с парами воды и кислородом:



Образуется так называемый кислотный туман, который очень опасен для здоровья людей, страдающих заболеваниями дыхательных путей. Он оказывает вредное воздействие на растения и животных, вызывает разрушение металлов и строительных материалов.

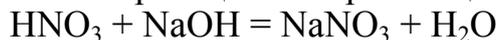
В этом случае необходимо ликвидировать последствия различных аварий, а также контролировать ПДК токсичных веществ (табл. 1.2).

### Опыт 1. Определение концентрации гидроксида натрия в растворе

**Реактивы:** рабочий раствор  $\text{HNO}_3$  0,1 моль/л; анализируемый раствор  $\text{NaOH}$ ; раствор индикатора метилового оранжевого; вода дистиллированная.

**Оборудование:** бюретка; мерные пипетки на 10 мл; мерная колба объемом 50 мл; конические колбы.

В основе титрования – реакция нейтрализации:



**Ход эксперимента.** Получите у преподавателя анализируемый раствор, содержащий щелочь. Разбавьте раствор дистиллированной водой до метки 50 мл, перемешайте. В колбы для титрования отберите пипеткой на 10 мл раствор  $\text{NaOH}$ , добавьте 1–2 капли индикатора и медленно титруйте раствором  $\text{HNO}_3$  0,1 моль/л до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую.

Результаты титрования заносим в таблицу:

№ пробы	V(NaOH)	V( $\text{HNO}_3$ )	$\bar{V}(\text{HNO}_3) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$	Сэк(NaOH)
1				
2				
3				

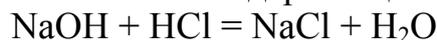
Эквивалентную концентрацию гидроксида натрия определяем по закону эквивалентов (3.1.1).

### Опыт 2. Определение концентрации соляной кислоты в растворе

**Реактивы:** фиксальный рабочий раствор  $\text{NaOH}$  0,1 моль/л; анализируемый раствор, содержащий соляную кислоту ( $\text{HCl}$ ); раствор индикатора метилового оранжевого; вода дистиллированная.

**Оборудование:** бюретка; мерные пипетки на 10 мл; конические колбы.

Реакция, лежащая в основе стандартизации:



**Ход эксперимента.** Получите у преподавателя анализируемый раствор, содержащий кислоту. Разбавьте раствор дистиллированной водой до метки 50 мл, перемешайте. В колбы для титрования отберите пипеткой на 10 мл раствор  $\text{HCl}$ , добавьте 1–2 капли индикатора и медленно титруйте раствором  $\text{NaOH}$  0,1 моль/л до перехода окраски раствора из розовой в оранжевую.

Результаты титрования заносим в таблицу:

№ пробы	V(HCl)	V(NaOH)	$\bar{V}(\text{NaOH}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$	Сэкв(HCl)
1				
2				
3				

Эквивалентную концентрацию кислоты определяем по закону эквивалентов (3.1.1).

## Лабораторная работа 4

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

**Цель работы:** научиться проводить окислительно-восстановительное титрование и определять содержание сероводорода в почве, загрязненной нефтепродуктами; сравнить полученные данные с ПДК.

С участием анаэробных микроорганизмов в почве происходят различные процессы разрушения органических веществ. В этих реакциях окислителями являются сульфаты, в результате взаимодействия выделяется сероводород. Такие процессы наблюдаются на болотах, в устьях рек и при загрязнении водоемов нефтепродуктами.

Выделяющийся сероводород – бесцветный газ, растворим в воде и органических растворителях, является восстановителем, ПДК сероводорода 0,4 мг/кг почвы.

Определение основано на окислении сероводорода йодом, который образуется при взаимодействии йодида калия с  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде. Нижний предел обнаружения – 0,32 мг/кг почвы.

#### Опыт 1. Определение содержания сероводорода в почве, загрязненной нефтепродуктами

**Реактивы:** серная кислота, 30%-й раствор; йодид калия, 10%-й раствор; крахмал растворимый, 1%-й раствор; раствор перманганата калия 0,01 М; раствор тиосульфата натрия 0,005 М; модельный раствор, содержащий сероводород, 1 л.

**Оборудование:** коническая колба на 250 мл; пипетки на 1 мл; бюретки для титрования; цилиндры.

**Ход эксперимента.** В коническую колбу с помощью цилиндра отмеряют 100 мл модельного раствора, содержащего сероводород, затем добавляют несколько капель разбавленной кислоты (30 % раствор)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , приливают 1 мл 10%-го раствора  $\text{KI}$ , взбалтывают и приливают из бюретки раствор  $\text{KMnO}_4$  0,01 М до появления желтой окраски. Избыток йода оттитровывают раствором тиосульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). В конце титрования прибавляют несколько капель 1%-го раствора крахмала (не появляется синее окрашивание).

Разность между объемами прилитого 0,01 М раствора  $\text{KMnO}_4$  ( $V_1$ ) и раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $V_2$ ), израсходованного на титрование, соответствует количеству 0,01 М раствора йода, израсходованного на окисление  $\text{H}_2\text{S}$  в 100 мл модельного раствора.

1 мл 0,01 н раствора йода соответствует 0,17 мг  $\text{H}_2\text{S}$  [1].

Формула расчета:  $C(\text{H}_2\text{S}) = 2 \cdot (V_1 - V_2) \cdot 0,17$  [мг/л].

**Пример расчета.** 100 г почвы помещают в 200 мл дистиллированной воды, через три минуты отфильтровывают и отбирают пробу для анализа 100 мл. С помощью окислительно-восстановительного титрования определяют разность между объемами прилитого 0,01 М раствора  $\text{KMnO}_4$  и раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , которая составляет 3 мл, тогда  $0,17 \cdot 3 = 0,51$  мг в 100 мл модельного раствора. Концентрацию сероводорода в почве (мг/кг) определяем по формуле:

$$C_{(\text{H}_2\text{S})} = 1000 \cdot \frac{2 \cdot 0,51}{100} = 10,2 \text{ [мг/кг]}.$$

## Лабораторная работа 5 КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Термин «жесткая вода» первоначально означал, что в такой воде не пенится мыло. Причиной этого является то, что жесткая вода содержит значительное количество ионов кальция и магния ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ), которые образуют нерастворимые соли с анионами большинства кислот, как органических, так и неорганических. Использование жесткой воды в технических и бытовых целях приводит к осаждению солей кальция и магния на поверхности стенок тех аппаратов, где она применяется (котлы, нагревательные и отопительные приборы, трубы, бойлеры и т. п.), в виде накипи. Поэтому жесткость воды во многих случаях является нежелательным явлением и ее следует устранять. Устранение жесткости воды называется ее умягчением.

Различают жесткость воды двух видов – временную и постоянную. Временная жесткость вызывается растворенными в воде гидрокарбонатами кальция и магния, поэтому ее называют также гидрокарбонатной жесткостью. Временная жесткость может быть устранена кипячением воды; при кипячении растворимые в воде гидрокарбонаты превращаются в малорастворимые карбонаты:



Постоянная жесткость создается главным образом растворенными в воде хлоридами и сульфатами магния и кальция ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ). В отличие от временной, постоянная жесткость при кипячении не исчезает.

### Характеристика жесткости воды

Число ммоль/л ионов $\text{Mg}^{2+}$ и $\text{Ca}^{2+}$	Характеристика жесткости воды
<4	Мягкая
4...8	Умеренно жесткая
8...12	Жесткая
>12	Очень жесткая

Жесткая вода непригодна для многих технических целей, поэтому снижение жесткости (умягчение воды) является важной задачей. Эта задача решается в технике тремя способами: физическим, химическим и физико-химическим. Сущность этих методов заключается в удалении из воды катионов металлов.

**Физический способ** основан на термическом разложении солей:

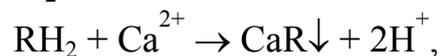
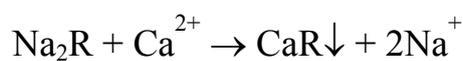


Таким образом, после выпадения осадков содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  в воде уменьшается. Этот способ пригоден лишь для устранения временной жесткости воды, так как сульфаты, нитраты и хлориды этих металлов при нагревании и кипячении воды остаются в растворе. В промышленных масштабах этот метод применяется в тех случаях, когда вода должна подогреваться, согласно технологии, в других аппаратах.

**Химический способ** основан на удалении из воды ионов кальция, магния, железа за счет перевода их в малорастворимые соединения: карбонаты, гидроксиды, тетрабораты и др. Для этого к жесткой воде добавляют реагенты-осадители, например гашеную известь или карбонат натрия.

Химические методы связаны с расходом реагентов, поэтому в последние годы широкое распространение получил физико-химический метод – метод ионного обмена.

**Физико-химический метод** умягчения воды основан на использовании ионообменных смол, в которых ионы натрия или водорода, закрепленные на твердой полимерной матрице, способны замещаться на катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , содержащиеся в воде:



где  $\text{R}^{2-}$  – радикал полимерной цепи.

Через колонку, заполненную гранулами ионообменника, прокачивают жесткую воду, которая, проходя слой гранул, обменивает катионы кальция и магния на катионы водорода, в результате чего снижается как временная, так и постоянная жесткость.

**Цель работы:** научиться проводить комплексометрическое титрование, определять жесткость воды и проводить ее очистку с использованием ионообменных смол.

**Реактивы:** индикаторы эриохром черный с NaCl и мурексид с NaCl; аммиачный буферный раствор pH = 9,8; раствор NaOH 1н; трилон Б 0,1 моль/л; ионообменная смола КУ08; дистиллированная вода.

**Оборудование:** бюретки вместимостью 25 мл; пипетки вместимостью 2, 5, 50 мл; конические колбы вместимостью 250 мл; воронки для бюреток; две колонки, заполненные ионообменной смолой.

### Опыт 1. Определение и устранение жесткости воды

#### 1. Определение общей жесткости методом комплексометрии

В коническую колбу наливают 50 мл воды, приливают 5 мл аммиачного буферного раствора pH = 9,8, прибавляют на кончике шпателя несколько кристалликов индикатора эриохрома черного. Раствор перемешивают и титруют 0,1 н раствором трилона Б до перехода бордовой окраски в синюю. Общую жесткость рассчитывают по формуле:

$$Ж_{\text{общ}} = \frac{0,1 \cdot V_1 \cdot 1000}{V_2} \text{ [ммоль/л]},$$

$V_1$  – объем трилона Б, мл; 0,1 н – эквивалентная концентрация трилона Б, моль/л;  $V_2$  – объем воды, взятый для анализа, мл (50 мл).

#### 2. Комплексометрическое определение ионов $\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Mg}^{2+}$

В коническую колбу наливают 50 мл воды, затем добавляют 2 мл 1 н раствора NaOH и несколько кристалликов индикатора мурексида. Раствор перемешивают и титруют 0,1 н раствором трилона Б до перехода малиновой окраски в фиолетовую. Содержание  $\text{Ca}^{2+}$  в ммоль/л рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{V_1 \cdot 0,1 \text{ н} \cdot 1000}{V_2} \text{ [ммоль/л]}$$

Концентрацию магния вычисляют по формуле:

$$C(\text{Mg}^{2+}) = Ж_{\text{общ}} - C(\text{Ca}^{2+}), \text{ ммоль/л.}$$

По полученным экспериментальным данным сделайте вывод.

#### 3. Устранение жесткости воды ионообменными смолами

В колонку-бюретку, заполненную катионитом ( $\text{H}_2\text{R}$  или  $\text{Na}_2\text{R}$ ) и дистиллированной водой, добавляют 20 мл водопроводной воды. Открывают кран бюретки и по каплям очищенную воду собирают в чистый стакан. Воду спускают до уровня катионита. Осушать катионит нельзя, слой его должен быть в воде. Затем определяют жесткость очищенной воды по методике, указанной выше.

## Лабораторная работа 6

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТНОЙ ОКИСЛЯЕМОСТИ

Количество кислорода, эквивалентное количеству расходуемого окислителя ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), окисляет содержащиеся в воде органические вещества. Различают перманганатную ( $\text{KMnO}_4$ ) и бихроматную ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) окисляемость.

Органические формы в воде представлены низкомолекулярными соединениями (аминокислоты, амины, мочевины). Соли аммония, азотной и азотистой кислоты, хлориды могут находиться в воде водоемов как продукты разложения органических остатков. С ними могут поступать в водоемы возбудители инфекционных заболеваний, поэтому эти вещества являются косвенными показателями эпидемиологической опасности воды.

Методом перманганатометрии в воде могут окисляться не только органические восстановители, но и ионы  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др. При значительном содержании восстановителей их влияние на величину окисляемости учитывается в расчете.

Вода является пригодной для хозяйственных и питьевых целей, если перманганатная окисляемость ее не превышает 3,0 мг/л  $\text{O}_2$ . Точность метода 0,4 мг/л  $\text{O}_2$ .

**Цель работы:** определить перманганатную окисляемость, сравнить полученные значения с ПДК.

**Реактивы:** раствор перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ); раствор щавелевой кислоты, 0,01 н ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ); серная кислота, 30%-й раствор, предварительно ее окисляют на холоде раствором  $\text{KMnO}_4$  до слабо-розовой окраски для удаления возможных восстановителей. Модельный раствор, содержащий мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

**Оборудование:** бюретка для титрования на 50 мл; пипетки 10 мл, 15 мл, 50 мл; колбы конические термостойкие 100 мл, 250 мл; электроплитка; стеклянная воронка.

**Ход эксперимента.** В термостойкую колбу на 100 мл отмеряют пипеткой 50 мл модельного раствора, доводят общий объем до 100 мл дистиллированной водой. В колбу прибавляют 5 мл 30%-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 15 мл 0,01 н раствора  $\text{KMnO}_4$ . Затем нагревают раствор до первых пузырьков пара, и с этого момента содержимое колбы кипятят 10 мин. Во избежание разбрызгивания содержимого колбы при нагревании необходимо в горло колбы вставить стеклянную воронку.

В процессе кипения могут произойти следующие изменения первоначального фиолетового цвета раствора перманганата:

1) жидкость обесцвечивается, что свидетельствует о большом содержании в данном объеме пробы восстанавливающих веществ. В таком случае определение повторяют и берут меньший объем исследуемой пробы;

2) жидкость приобретает коричнево-бурый цвет, что свидетельствует о недостаточном количестве  $H_2SO_4$ . В таком случае в раствор следует добавить еще 5 мл  $H_2SO_4$  и продолжить определение;

3) жидкость приобретает красноватый оттенок или остается после 10-минутного кипячения окрашенной в фиолетовый цвет. Это свидетельствует о том, что определение идет правильно.

В окрашенную жидкость приливают пипеткой 15 мл 0,01 н раствора щавелевой кислоты ( $H_2C_2O_4$ ). Этому объему строго соответствует добавленный в пробу ранее объем перманганата калия ( $KMnO_4$ ). Содержимое колбы при этом обесцвечивается. Частично  $KMnO_4$  расходуется на окисление органических веществ в исследуемой пробе, другая его часть – на окисление щавелевой кислоты, поэтому при добавлении 15 мл  $H_2C_2O_4$  в пробу создается ее избыток. Этот избыток титруют раствором  $KMnO_4$  до устойчивой слабо-розовой окраски. Рассчитываем суммарное количество  $KMnO_4$ , например: 15 мл  $KMnO_4$  плюс объем, соответствующий  $KMnO_4$ , используемый на титрование  $H_2C_2O_4$ , обозначим полученное значение через  $A$ .

Вычисление результатов проводят по формуле:

$$\text{мг/л } O_2 = \frac{8 \cdot N \cdot (A - B) \cdot 1000}{V},$$

где 8 – эквивалентная масса кислорода;  $N$  – нормальность раствора  $KMnO_4$  (0,001 н);  $A$  – количество  $KMnO_4$ , израсходованного на окисление органических веществ и 15 мл щавелевой кислоты, мл;  $B$  – количество  $KMnO_4$ , израсходованного на окисление 15 мл щавелевой кислоты ( $H_2C_2O_4$ ), мл;  $V$  – объем пробы воды, взятой для анализа, мл.

## Лабораторная работа 7

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА В РАСТВОРЕ

Формальдегид – едкий бесцветный газ с удушающим запахом, в высоких концентрациях проявляет канцерогенные свойства. Он содержится в древесном дыме и является одним из агентов, обеспечивающих консервирующее действие при копчении пищевых продуктов. В мебельной промышленности находят широкое применение фенолформальдегидные смолы, ПДК 0,003 мг/м<sup>3</sup>.

**Цель:** научиться проводить йодометрическое титрование, методом обратного титрования определять содержание формальдегида в растворе.

**Реактивы:** йод в растворе KI, раствор тиосульфата натрия 0,005 М, модельный раствор 1 л, содержащий формальдегид, крахмал.

**Оборудование:** бюретка; мерные пипетки на 10 мл; мерная колба объемом 50 мл; конические колбы.

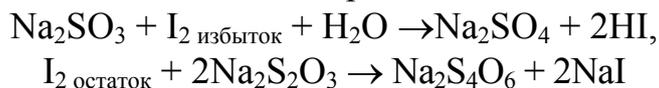
### **Опыт 1. Определение концентрации раствора йода**

Обычно раствор йода готовят приблизительной концентрации и устанавливают точную концентрацию, титруя раствором тиосульфата натрия с известной концентрацией методом прямого титрования. Молярную концентрацию эквивалента йода находят по формуле

$$C_{\text{эк}}(I_2) \cdot V(I_2) = C_{\text{эк}}(Na_2S_2O_3) \cdot \bar{V}(Na_2S_2O_3),$$
$$C_{\text{эк}}(I_2) = \frac{C_{\text{эк}}(Na_2S_2O_3) \cdot \bar{V}(Na_2S_2O_3)}{V(I_2)} \quad [\text{моль/л}]$$

Определяемый восстановитель сначала обрабатывают точно измеренным, в заведомо избыточном объеме, раствором йода известной концентрации (цвет раствора бурый), затем избыток надо оттитровать раствором тиосульфата натрия.

Реакции, лежащие в основе титрования:



### **Опыт 2. Определение содержания формальдегида (НСООН) в исследуемом растворе**

В три колбы для титрования пипеткой на 10 мл отберите исследуемый раствор и прибавьте из бюретки точно измеренный, но заведомо избыточный объем раствора йода известной концентрации. Колбу закройте и оставьте в темноте, а через 5 мин избыточный объем раствора йода оттитруйте раствором тиосульфата натрия 0,005 М, используйте в качестве индикатора раствор крахмала.

Определение концентрации формальдегида проводим по закону эквивалентов, формула (1).

## **3.2. Физико-химические методы анализа**

В этом разделе рассмотрим теоретические основы метода фотоколориметрии и его применение для количественного определения токсичных веществ в сточных водах, воздухе, почве.

### **3.2.1. Фотоколориметрия**

Фотоколориметрией называют методы анализа, основанные на измерении поглощения света окрашенными растворами в видимой области спектра.

Интенсивность окраски раствора находится в прямой зависимости от концентрации растворенного вещества и толщины слоя раствора.

Эта зависимость выражается основным законом колориметрии – законом Бугера–Ламберта–Бера: *растворы одного и того же вещества при одинаковой концентрации этого вещества и толщине слоя раствора всегда поглощают равное количество световой энергии, т. е. светопоглощение таких растворов одинаковое.*

Если пучок лучей белого света пропустить через стеклянную кювету, наполненную окрашенным прозрачным раствором, то интенсивность света будет ослабевать в результате поглощения лучистой энергии окрашенными частицами. Поэтому интенсивность излучения, прошедшего через кювету с окрашенным раствором, будет меньше интенсивности пучка света, входящего в кювету.

Закон Бугера–Ламберта–Бера можно выразить уравнением:

$$I_i = I_0 10^{-\varepsilon cl},$$

где  $I_i$  – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор;  $I_0$  – интенсивность падающего на раствор светового потока;  $\varepsilon$  – коэффициент поглощения света, постоянная величина;  $l$  – толщина слоя раствора, см;  $C$  – концентрация раствора.

Если уравнение прологарифмировать, то оно примет вид

$$\lg \frac{I_i}{I_0} = -\varepsilon cl.$$

Величину  $\lg \frac{I_0}{I_i}$  называют оптической плотностью раствора  $D$ :

$$D = \lg \frac{I_0}{I_i} = \varepsilon cl.$$

Оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации окрашенного раствора и толщине слоя раствора. Если графически изобразить зависимость оптической плотности от концентрации окрашенного раствора, то, откладывая по оси абсцисс концентрацию раствора, а по оси ординат его оптическую плотность, получим прямую, проходящую через начало координат (калибровочный график).

Интенсивность окраски растворов можно измерять визуальным колориметрическим и фотоколориметрическим методами, рассмотрим их.

### **3.2.2. Визуальная колориметрия. Метод стандартных серий**

Визуальные методы в значительной степени субъективны, так как сравнение интенсивности окрашивания растворов проводят невооруженным глазом. К визуальным колориметрическим методам относят метод стандартных серий.

Приготавливают ряд стандартных растворов какого-либо вещества с постепенно изменяющимися концентрациями в определенном объеме растворителя, например 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0 мг/л. Помещают определенный объем каждого стандартного и такой же объем анализируемого раствора в пробирку или цилиндр, добавляют равные объемы необходимых реактивов. Сравнивают интенсивность полученной окраски анализируемого и стандартных растворов. Если окраска анализируемого раствора по интенсивности совпадает с цветом стандартного раствора, имеющего концентрацию, например, 0,4 мг/л данного вещества, то концентрация его в анализируемом растворе равна 0,4 мг/л. Если окраска анализируемого раствора соответствует промежуточной концентрации, например между 0,4 и 0,5 мг/л, то концентрацию анализируемого раствора берут средней между соседними концентрациями стандартных растворов (приблизительно 0,45 мг/л).

### **3.2.3. Фотокolorиметрия с использованием прибора КФК-2МП**

Порядок работы на фотокolorиметре КФК-2МП, снабженном микропроцессором:

1. Включить прибор. Включить тумблер на задней стенке прибора.
2. Открыть кюветное отделение и нажать на клавишу «Пуск» (высвечивается мигающая (,)), выдерживают 15 минут).
3. Ручкой фотоприемника установить длину волны. Длина волны указана в каждой лабораторной работе.
4. В кюветное отделение поместить кюветы с дистиллированной водой в дальний кюветодержатель и исследуемый раствор в ближний кюветодержатель; крышка кюветного отделения остается открытой.
5. Установить нулевую точку – нажать на клавишу «Ш(0)». На цифровом табло справа от мигающей (,) высвечивается значение, которое должно быть не менее 0,01 и не более 1,000, а слева – символ «0».
6. Закрывать крышку кюветного отделения. В световой поток вводится кювета с дистиллированной водой, которая находится в дальнем гнезде кюветодержателя. Нажать на клавишу «К(1)».
7. Ручкой ввести в световой поток кювету с исследуемым раствором и нажать клавишу «D(5)». На цифровом табло, слева от мигающей (,) появляется символ «5», означающий, что произошло измерение оптической плотности. Отсчет на цифровом табло справа от мигающей (,) соответствует оптической плотности исследуемого раствора.
8. Убрать кюветы из кюветодержателя, закрыть крышку кюветного отделения.
9. Отключить прибор, нажав на клавишу «Пуск», выключить тумблер и отсоединить от сети.

Если в лабораторной работе не указана длина волны и номер кюветы, то проводят экспериментально выбор светофильтра и кюветы.

### *1. Выбор кюветы*

Относительная ошибка определения концентрации раствора будет различной при работе на разных участках шкалы и достигает минимума при значении оптической плотности равной 0,2...0,5. Поэтому при работе на колориметре рекомендуется путем соответствующего выбора кювет работать вблизи указанного интервала значений оптической плотности. Предварительный выбор кювет проводится визуально. Если раствор интенсивно окрашен (темный), следует пользоваться кюветами с малой рабочей длиной (1...5 см). В случае слабой окрашенности рекомендуется работать с кюветами с большей рабочей длиной (6...10 см).

### *2. Выбор светофильтра*

Налить раствор в кювету и определить оптическую плотность для всех светофильтров. По полученным данным построить кривую, откладывая по оси абсцисс значения длин волн, по оси ординат соответствующие значения оптической плотности раствора. Светофильтр для работы выбирается тот, при котором значение оптической плотности максимально.

### **3.2.4. Построение калибровочного графика**

Приготовить ряд растворов данного вещества с известными концентрациями. Измерить оптические плотности всех растворов на фотоколориметре КФК-2МП и построить калибровочный график, откладывая по оси абсцисс известные концентрации, а по оси ординат экспериментально полученные значения оптической плотности. По измеренному значению оптической плотности из калибровочного графика определяется неизвестная концентрация вещества в исследуемом растворе. При расчете концентрации необходимо учитывать разбавление или концентрирование объема пробы.

$$C = \frac{C_0 \cdot V}{V_1}, \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация в исследуемом растворе, моль/л;  $C_0$  – концентрация из калибровочного графика, моль/л;  $V$  – объем колбы, мл;  $V_1$  – объем пробы, мл.

## **Лабораторная работа 8**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА ФЕНОЛА В СТОЧНЫХ ВОДАХ**

Фенол – одна из основных вредных примесей производственных сточных вод. Основными химическими производствами, в которых получают такие фенольные воды, являются: коксохимическая промышленность, лесохимическая промышленность, заводы полукоксования углей и угольные газогенераторные станции, анилинокрасочная промышленность, промышленность синтетического фенола, фенолформальдегидных смол и др.

Фенол обладает общетоксическим действием на организм человека. Предельно допустимая концентрация фенола равна 0,001 мг/л.

Очищать сточные воды от фенола можно с помощью адсорбентов, например активированного угля.

Сорбция – гетерогенный процесс самопроизвольного поглощения твердым телом или жидкостью веществ из окружающей среды. Твердые тела или жидкости, способные поглощать вещества из окружающей среды, называются сорбентами, а поглощаемое вещество – сорбатом. Чаще всего сорбция является обратимым процессом, в результате в системе наряду с сорбцией протекает десорбция.

Благодаря десорбции в воздухе над водной поверхностью всегда находятся летучие вещества. Эти вещества обуславливают запах питьевой или сточной воды, пищевых продуктов, т. е. органолептические показатели их качества.

Когда сорбентом является жидкость, то такой вид сорбции называется абсорбцией. Если сорбция протекает на поверхности твердого сорбента, то она называется адсорбцией.

Абсорбция играет важную роль в обмене веществ, включая газообмен с окружающей средой. Процессы абсорбции лежат в основе технологических процессов обработки пищевых продуктов, очистки лекарственных препаратов от примесей, очистки выбросов промышленных предприятий в окружающую среду.

В отличие от абсорбции, при адсорбции поглощаемое вещество концентрируется на поверхности раздела контактирующих фаз. При адсорбции используют термины: адсорбент и адсорбат.

Адсорбент – компонент, на поверхности которого идет адсорбция.

Адсорбат – компонент, который концентрируется на поверхности адсорбента.

**Цель работы:** определить с помощью фотоколориметрического метода концентрацию фенола в сточной воде и провести ее очистку с помощью активированного угля.

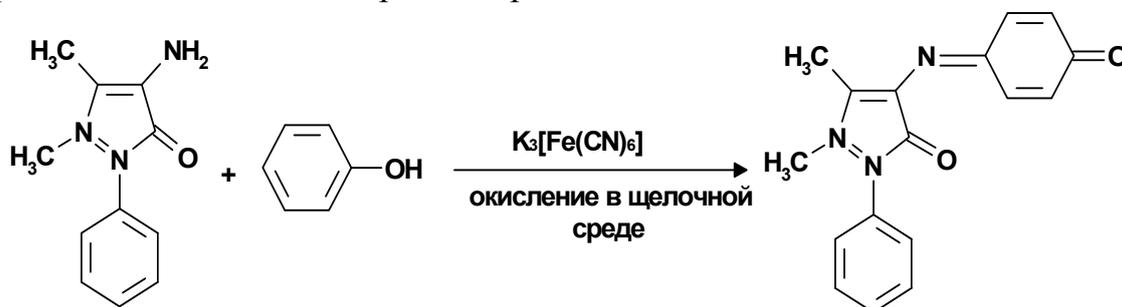
**Реактивы:**

- 1) стандартный раствор фенола: растворяют 1 г фенола в одном литре воды, получают концентрацию фенола 1 г/л;
- 2) рабочий раствор: разбавляют 1 мл стандартного раствора фенола дистиллированной водой до 100 мл, получают концентрацию фенола 1 мг/л;
- 3) водный 2%-й раствор 4-аминоантипирина;
- 4) водный 8%-й раствор гексацианоферрата (III) калия;
- 5) аммиачный буферный раствор с  $\text{pH} = 10,0$  (12,5 г хлорида аммония растворяют в 100 мл 25%-го раствора аммиака).

**Оборудование:** мерные колбы объемом 50 и 100 мл; мерные пипетки на 2, 5, 10 мл; цилиндры; фотоколориметр КФК-2МП, кюветы № 1.

**Фотоколориметрическое определение фенола**

Метод основан на образовании окрашенного соединения фенола с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при  $\text{pH} = 10,0 \pm 2,0$ . Измерение проводят при длине волны 490 нм. Реакция фенола с 4-аминоантипирином протекает по схеме:



**Построение калибровочного графика**

В ряд мерных колб по 50 мл с помощью мерных пипеток наливают 1,0 мл, 2,0 мл, 3,0 мл, 5,0 мл, 10,0 мл, 15,0 мл рабочего раствора фенола. Еще одну колбу наполняют чистой дистиллированной водой. Затем в каждую колбу из цилиндра приливают по 1,0 мл буферного раствора и по 2,0 мл раствора 4-аминоантипирина, перемешивают, приливают по 2,0 мл раствора гексацианоферрата (III) калия, доливают в каждую колбу дистиллированной воды до метки и снова хорошо перемешивают. Полученные растворы содержат в 1 литре 0,2 мг/л, 0,4 мг/л, 0,6 мг/л, 1,0 мг/л, 2,0 мг/л и 3,0 мг/л фенола в соответствии со взятым объемом рабочего раствора.

Через 15 минут после приготовления с помощью фотоколориметра измеряют оптическую плотность ( $D$ ) каждого из полученных растворов для света с длиной волны  $\lambda = 490$  нм. Полученные значения оптической плотности заносятся в таблицу:

№ колбы	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора, мл	0	1,0	2,0	3,0	5,0	10,0	15,0
$C$ , мг/л фенола	0	0,2	0,4	0,6	1,0	2,0	3,0
Оптическая плотность, $D$	$D_0$						
$\Delta D = D_i - D_0$							

По данным таблицы строится калибровочный график, т. е. график зависимости оптической плотности ( $D$ ) от концентрации фенола в растворе.

### Ход определения концентрации фенола в анализируемом растворе

а) В мерную колбу объемом 50 мл отбирают 5 мл исследуемой воды, содержащей фенол ( $V_1$ ). Приливают 1,0 мл буферного раствора и 2,0 мл раствора 4-аминоантипирина, перемешивают, приливают 2,0 мл раствора гексацианоферрата (III) калия, доливают в колбу дистиллированной воды до метки и снова хорошо перемешивают. Через 15 минут с помощью фотоколориметра измеряют оптическую плотность ( $D$ ) полученного окрашенного раствора для света с длиной волны  $\lambda = 490$  нм и с помощью калибровочного графика определяют концентрацию фенола в приготовленном растворе ( $C_0$ ). При расчете концентрации фенола в исследуемой пробе воды ( $C$ ) следует учесть разбавление пробы, произведенное перед измерением оптической плотности. Это делается по формуле (1):

$$C = \frac{C_0 \cdot V}{V_1}, \quad (1)$$

$C_0$  – концентрация фенола в мг/л, полученная по калибровочному графику;  $V$  – объем колбы, в которой готовится раствор для измерений (50 мл);  $V_1$  – объем пробы исследуемой воды, в мл.

б) Очистка сточной воды с помощью активированного угля. К 50 мл раствора, в котором предварительно определено содержание фенола, добавьте 100 мг активированного угля. Через 15 минут отфильтруйте раствор с помощью воронки и бумажного фильтра (рис. 1), затем проведите определение концентрации фенола по методике, указанной выше, и рассчитайте по формуле (1) концентрацию фенола после очистки, сделайте вывод.

в) Определение фенола методом визуальной колориметрии (методом стандартных серий или методом цветовой шкалы). При отсутствии фотоколориметра можно воспользоваться методом визуальной колори-

метрии, в котором интенсивность окрашивания исследуемого раствора сравнивается с интенсивностью окраски стандартных растворов с известной концентрацией.

Готовится ряд стандартных растворов с концентрациями точно такими, как при построении калибровочного графика. Окраска исследуемого раствора сравнивается по очереди с окраской каждого из стандартных растворов. Если интенсивность окраски исследуемого раствора совпадает с интенсивностью окраски одного из стандартных растворов, то концентрации этих растворов одинаковы. Значит, концентрация исследуемого раствора равна концентрации данного стандартного раствора, которая известна. С учетом разбавления рассчитывают концентрацию фенола в исследуемой воде по формуле (1).

## **Лабораторная работа 9**

### **ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НИКЕЛЯ В СТОЧНЫХ ВОДАХ**

Никель не является составной частью природных вод. Его можно обнаружить в местах, где есть никельсодержащие породы, а также в сточных водах металлообрабатывающих и химических заводов.

**Цель работы:** фотоколориметрическим методом определить концентрацию никеля в исследуемом растворе.

#### **Реактивы:**

1) стандартный раствор, содержащий ионы никеля, готовят: растворяют 239 мг  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл воды, получают концентрацию ионов  $\text{Ni(II)}$  500 мг/л;

2) рабочий раствор: разбавляют 1 мл стандартного раствора дистиллированной водой до 100 мл, получают концентрацию ионов  $\text{Ni(II)}$  50 мг/л;

3) 25%-й раствор аммиака;

4) 1%-й спиртовой раствор диметилглиоксима;

5) 3%-й раствор сульфата аммония.

**Оборудование:** мерные колбы объемом 50 и 100 мл; мерные пипетки на 2, 5, 10 мл; цилиндры; фотоколориметр КФК-2МП, кюветы № 1.

#### **Построение калибровочного графика**

Мерной пипеткой отбирают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл рабочего раствора, содержащего ионы  $\text{Ni(II)}$ , в мерные колбы на 50 мл. К объему пробы приливают 5 мл 3%-го раствора сульфата аммония, 3 мл 25%-го раствора аммиака и 1 мл диметилглиоксима. Через 10 минут измеряют

значение оптической плотности при  $\lambda_{\max} = 440$  нм. Результаты заносят в таблицу и строят калибровочный график.

№	1	2	3	4	5	6	7
$V$ , мл	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
$C(\text{Ni}^{2+})$ , мг/л	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
$D_i$	$D_0$						
$\Delta D = D_i - D_0$							

### Ход работы

В мерную колбу 50 мл отбирают мерной пипеткой 10 мл исследуемой воды, содержащей ионы никеля. К объему пробы приливают 5 мл 3%-го раствора сульфата аммония, 3 мл 25%-го раствора аммиака и 1 мл диметилглиоксима. Через 10 минут измеряют значение оптической плотности при  $\lambda_{\max} = 440$  нм. По измеренному значению оптической плотности из калибровочного графика определяют концентрацию ионов Ni(II) и с учетом разбавления рассчитывают концентрацию никеля в исследуемой воде по формуле (1).

## Лабораторная работа 10 ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХРОМА (IV) В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Соединения хрома широко используются в сталелитейной промышленности, при производстве стекла, резины, керамики, кожевенных изделий, при крашении тканей и т. д. Хром является жизненно важным элементом, но при избыточном поступлении в организм он может стать опасным токсикантом. Соединения хрома токсичны для человека. Шестивалентный хром является канцерогеном (I класса опасности). Опухоли легких образуются после длительного (15–20 лет) контакта с повышенными концентрациями хроматов ( $\text{Cr}^{+6}$ ).

Хром (VI) определяют фотоколориметрическим методом по фиолетовой окраске, образующейся при добавлении раствора дифенилкарбазида. Измерение оптической плотности проводят при длине волны 540 нм.

**Цель работы:** фотоколориметрическим методом определить концентрацию ионов хрома (VI) в исследуемом растворе.

### Реактивы:

1) стандартный раствор дихромата калия: растворяют 28,2 мг  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  100 мл воды, что соответствует концентрации ионов  $\text{Cr}^{6+}$  – 100 мг/л;

2) рабочий раствор: 10 мл стандартного раствора, содержащего ионы хрома (VI), разбавляют на 100 мл воды, что соответствует концентрации  $\text{Cr}^{6+}$  – 10 мг/л;

3) 0,1%-й спиртовой раствор дифенилкарбазида;

4) раствор серной кислоты (2 н), раствор NaOH или KOH (0,1 н).

**Оборудование:** мерные колбы объемом 50 и 100 мл; мерные пипетки на 2, 5, 10 мл; цилиндры; фотоколориметр КФК-2МП, кюветы № 1.

### Построение калибровочного графика

Мерной пипеткой отбирают 0,2; 0,4; 0,6; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мл рабочего раствора, содержащего ионы хрома (VI), в мерные колбы на 50 мл. К объему пробы приливают 0,5 мл 2 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,4 мл раствора дифенилкарбазида, и через 10...15 минут измеряют оптическую плотность раствора при длине волны  $\lambda = 540$  нм. Результаты эксперимента заносят в таблицу и строят калибровочный график.

№	1	2	3	4	5	6	7	8
$V$ , мл	0	0,2	0,4	0,6	1,0	1,5	2,0	3,0
$C(\text{Cr}^{6+})$ , мг/л	0	0,04	0,08	0,12	0,2	0,3	0,4	0,6
$D_i$	$D_0$							
$\Delta D = D_i - D_0$								

### Ход работы

В мерную колбу 50 мл отбирают мерной пипеткой 10 мл исследуемой воды, содержащей ионы хрома. К объему пробы приливают 0,5 мл 2 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,4 мл раствора дифенилкарбазида и через 10...15 мин измеряют оптическую плотность раствора при  $\lambda = 540$  нм. По измеренному значению оптической плотности из калибровочного графика определяют концентрацию ионов Cr (VI) и с учетом разбавления рассчитывают концентрацию ионов хрома в исследуемой воде по формуле (1).

## Лабораторная работа 11

### ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА (II) И (III) В ВОДЕ

Железо постоянно присутствует в поверхностных и подземных водах; его концентрация зависит от геологического строения и гидрологических условий бассейна. Высокое содержание железа в поверхностных водах указывает на загрязнение их шахтными или промышленными сточными водами.

**Цель работы:** фотоколориметрическое суммарное определение концентрации ионов железа (II) или (III) в исследуемой воде.

### Реактивы:

1) стандартный раствор  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (растворяют 49,6 мг  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 0,2 мл концентрированной  $\text{HCl}$  и доводят объем в колбе до 100 мл, концентрация ионов железа (II) составит 100 мг/л);

2) рабочий раствор  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  разбавляют 10 мл стандартного раствора и дистиллированной водой в мерной колбе на 100 мл, концентрация ионов железа (II) 10 мг/л;

3) стандартный раствор  $\text{NH}_4 \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (растворяют 86 мг  $\text{NH}_4 \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в дистиллированной воде, добавляют 0,2 мл концентрированной  $\text{HCl}$  и доводят объем до 100 мл, концентрация ионов железа (III) 100 мг/л);

4) рабочий раствор  $\text{NH}_4 \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  разбавляют 10 мл стандартного раствора и дистиллированной водой в мерной колбе на 100 мл, концентрация ионов железа (II) 10 мг/л;

5) 10%-й водный раствор сульфосалициловой кислоты;

6) 25%-й раствор аммиака;

7) железоаммонийные квасцы  $\text{NH}_4 \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и сульфат железа  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

**Оборудование:** мерные колбы объемом 50 и 100 мл; мерные пипетки на 2, 5, 10 мл; цилиндры; фотоколориметр КФК-2МП, кюветы № 1.

### Построение калибровочного графика

Мерной пипеткой отбирают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,5; 10 мл рабочего раствора железа (II) или (III) в мерные колбы на 50 мл. К объему пробы приливают 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты и 5 мл аммиака, объем колбы доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Через 5 минут измеряют оптическую плотность при длине волны  $\lambda = 400$  нм. Результаты заносят в таблицу, по результатам таблицы строят калибровочный график.

№	1	2	3	4	5	6	7	8
$V$ , мл	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,5	10
$C(\text{Fe}^{2+})$ или $C(\text{Fe}^{3+})$ , мг/л	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0
$D_i$	$D_0$							
$\Delta D = D_i - D_0$								

### Ход работы

В мерную колбу на 50 мл помещают 5 мл анализируемой пробы, содержащей ионы железа, затем добавляют 5 мл водного раствора сульфосалициловой кислоты и 5 мл аммиака, объем колбы доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Через

5 мин измеряют оптическую плотность при длине волны  $\lambda = 400$  нм. Из найденной величины вычитают значение оптической плотности «холостого определения». «Холостое определение» проводится аналогично, только вместо анализируемого раствора берем дистиллированную воду. По калибровочному графику определяем концентрацию железа в мг/л и с учетом разбавления рассчитываем концентрацию ионов железа в исследуемой воде по формуле (1).

## Лабораторная работа 12 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ АММОНИЯ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Ионы аммония и аммиак появляются в грунтовых водах в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Так же объясняется присутствие их в питьевых водах, если эти вещества не прибавляли в смеси с хлором при водоподготовке. В поверхностных водах аммиак появляется в небольших количествах в период вегетации в результате разложения белковых веществ. Повышенное содержание аммиака объясняется спуском в них бытовых сточных вод и некоторых промышленных вод (отходы производства).

**Цель работы:** определение концентрации аммиака в воде.

**Реактивы:**

1) стандартный раствор аммиака: растворяют 0,0743 г соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  дистиллированной водой в мерной колбе на 250 мл и получают ионов аммония 100 мг/л;

2) рабочий раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : разбавляют 5 мл стандартного раствора в колбе на 100 мл, концентрация ионов аммония составляет 5 мг/л;

3) реактив Несслера.

**Оборудование:** мерные колбы объемом 50 и 100 мл; мерные пипетки на 2, 5, 10 мл; цилиндры; фотоколориметр КФК-2МП и кюветы № 1.

### Построение калибровочного графика

В мерные колбы на 50 мл наливают 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10 мл рабочего раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  концентрацией 5 мг/л и 2 мл реактива Несслера, содержимое доводят до метки дистиллированной водой, хорошо перемешивают и измеряют оптическую плотность при длине волны  $\lambda = 400$  нм. Результаты заносят в таблицу и по полученным значениям строят график.

№	1	2	3	4	5	6	7
$V$ рабочего раствора, мл	0	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0	10
$C$ , $\text{NH}_4^+$ , мг/л	0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1,0
$D_i$	$D_0$						
$\Delta D = D_i - D_0$							

### Ход работы

В мерную колбу на 50 мл помещают 5 мл анализируемого раствора и приливают 2 мл реактива Несслера, содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой, хорошо перемешивают и измеряют оптическую плотность при длине волны  $\lambda = 400$  нм. Из калибровочного графика определяют концентрацию аммиака. С учетом разбавления рассчитывают концентрацию аммиака в исследуемой воде по формуле (1).

## Лабораторная работа 13 НЕФЕЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИД-ИОНОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Обнаружение большого количества хлоридов является показателем загрязнения воды бытовыми или некоторыми промышленными сточными водами.

**Цель работы:** определение концентрации хлорид-ионов в воде.

**Реактивы:**

1) хлорид натрия – стандартный раствор (растворяют 58,5 мг NaCl в дистиллированной воде и доводят объем до 100 мл, концентрация хлорид-ионов составляет 355 мг/л);

2) рабочий раствор (разбавляют 10 мл стандартного раствора дистиллированной водой в мерной колбе на 100 мл, концентрация хлорид-ионов составляет 35,5 мг/л);

3) раствор серной кислоты ( $H_2SO_4$ ), 2 н;

4) 0,05 М раствор нитрата серебра.

**Оборудование:** мерные колбы объемом 50 и 100 мл; мерные пипетки на 2, 5, 10 мл; цилиндры; фотоколориметр КФК-2МП; кюветы № 1.

Определение хлорид-ионов основано на реакции осаждения хлоридов нитратом серебра:  $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$

При малых концентрациях хлорид-ионов выпадение осадка не происходит, а возникает помутнение раствора.

### Построение калибровочного графика

В мерные колбы на 50 мл наливают 1,0; 2,0; 5,0; 7,0; 10 мл рабочего раствора, содержащего хлорид-ионы. К нему добавляют 5 мл 2н  $H_2SO_4$  и 5 мл 0,05 М  $AgNO_3$ , через 10 минут измеряют значение оптической плотности при длине волны  $\lambda = 400$  нм. Данные заносят в таблицу, строят калибровочный график.

№	1	2	3	4	5	6
$V$ , мл	0	1	2	5	7	10
$Cl^-$ , мг/л	0	0,7	1,4	3,5	5,0	7,0
$D_i$	$D_0$					
$\Delta D = D_i - D_0$						

### **Ход работы**

В мерную колбу на 50 мл приливают 5 мл анализируемого раствора, затем 5 мл 2 н  $H_2SO_4$  и 5 мл 0,05 М  $AgNO_3$ , через 10 мин измеряют значение оптической плотности при  $\lambda = 400$  нм. По значению оптической плотности из калибровочного графика находят концентрацию хлорид-ионов  $Cl^-$ , мг/л. С учетом разбавления рассчитывают концентрацию хлорид-ионов в исследуемой воде по формуле (1).

## **Лабораторная работа 14**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (ПАВ) В СТОЧНОЙ ВОДЕ**

К ПАВ относят различные моющие средства, которые загрязняют воду. ПАВ могут быть катионоактивными, анионоактивными и неионогенными. Скорость их разложения низкая, поэтому снижается эффективность работы биологических фильтров и отстойников. ПДК анионоактивных веществ 0,5 мг/л.

Метод определения основан на образовании растворимого в хлороформе окрашенного соединения при взаимодействии анионоактивных веществ с метиленовым синим. Это соединение экстрагируют в щелочной среде, промывают кислым раствором метиленового синего, чем устраняется мешающее влияние хлоридов, нитратов, роданидов, белков. Определению мешают катионоактивные ПАВ, сульфиды, восстанавливающие метиленовый синий. Их влияние устраняется добавлением к пробе пероксида водорода.

**Цель работы:** определить концентрацию ПАВ в исследуемом растворе.

#### **Реактивы:**

- 1) пероксид водорода, 3%-й раствор;
- 2) фосфатный буфер, рН = 7. Приготовление: 1 г гидроортофосфата натрия (безводного) разводят в дистиллированной воде, доводят рН до 10 добавлением гидроксида натрия, затем разбавляют в колбе на 100 мл;
- 3) нейтральный раствор метиленового синего. Приготовление: 175 мг растворяют в 1 л дистиллированной воды;
- 4) хлороформ;
- 5) серная кислота, 0,3%-й раствор. Приготовление: 3 мл концентрированной серной кислоты разбавляют в 1 л дистиллированной воды;
- 6) стандартные растворы ПАВ (лаурилсульфат натрия, сульфатол и др.). Основной стандартный раствор: 0,1 г чистого вещества растворяют в 1 л дистиллированной воды (в 1 мл 0,1 г анионоактивного вещества);

7) рабочий раствор: 10 мл основного стандартного раствора разбавляют до 100 мл дистиллированной водой (в 1 мл 0,01 мг активного вещества).

**Оборудование:** фотоколориметр КФК-2МП; кюветы № 1; пробирки, пипетки на 1 и 10 мл; мерные колбы на 100 мл; делительная воронка.

### Построение калибровочного графика

В мерные колбы на 50 мл наливают 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0 мл рабочего раствора, содержащего ПАВ, разбавляют отмеренный объем до 10 мл дистиллированной водой. К нему добавляют 1 мл 3%-го раствора пероксида водорода ( $H_2O_2$ ), 1 мл фосфатного буферного раствора, 1 мл метиленового синего. После добавления каждого реактива раствор перемешивают. Затем добавляют 3 мл хлороформа, осторожно перемешивают и приливают 1 мл 0,3%-го раствора серной кислоты, перемешивают. После разделения в делительной воронке колориметрируют хлороформный слой. Данные заносят в таблицу, строят калибровочный график.

№		1	2	3	4	5	6	7
$V$ , мл	0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,6	0,8	1
ПАВ, мг/л	0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,6	0,8	1
$D_i$	$D_0$							
$\Delta D = D_i - D_0$								

### Ход работы

В колбу на 50 мл вносят 10 мл исследуемой воды и добавляют 1 мл 3%-го раствора пероксида водорода, 1 мл фосфатного буферного раствора, 1 мл метиленового синего. После добавления каждого реактива раствор перемешивают. Затем добавляют 3 мл хлороформа, осторожно перемешивают и приливают 1 мл 0,3%-го раствора серной кислоты, перемешивают. После разделения слоев раствора хлороформный слой колориметрируют на приборе КФК-2МП или определяют концентрацию ПАВ методом стандартных серий (гл. 3).

## Лабораторная работа 15 ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ В ПОЧВЕ

Основная причина высокой концентрации нитрат-ионов в почве – это введение большого количества азотистых удобрений. При чрезмерном увлечении азотными подкормками в кочанах, плодах и корнеплодах накапливается азот, снижается количество сахаров, резко повышается содержание нитратов, вредных для здоровья людей. Сами нитраты

высокой токсичностью не обладают, но под воздействием микрофлоры кишечника они переходят в нитриты, которые взаимодействуют с гемоглобином крови и лишают его возможности транспортировать кислород. Избыточные нитраты в организме преобразуются в сильные канцерогены – нитрозамины. Поэтому внесение удобрений следует проводить только после анализа почвы, только тогда будет получен положительный эффект как для растений, так и для здоровья человека.

**Цель работы:** определение нитрат-ионов из водной вытяжки почвы.

**Реактивы:**

- 1) стандартный раствор нитрата калия: растворяют 163 мг  $KNO_3$  (предварительно высушенного при  $105\text{ }^\circ\text{C}$ ) в мерной колбе на 100 мл дистиллированной водой, концентрация нитрат-ионов составляет 1 г/л;
- 2) рабочий раствор: разбавляют 1 мл стандартного раствора дистиллированной водой до 100 мл, получают концентрацию  $NO_3^-$  10 мг/л;
- 3) гидроксид натрия, 10 н раствор: растворяют 400 г NaOH в дистиллированной воде и после охлаждения объем доводят до 1 л;
- 4) свежеприготовленный 0,5%-й водный раствор салицилата натрия;
- 5) концентрированная 96%-я серная кислота.

**Оборудование:** фарфоровая чашка (водяная баня); мерные колбы объемом 50 и 100 мл; мерные пипетки на 2, 5, 10 мл; цилиндры; фотоколориметр КФК-2МП; кюветы № 1.

Водную вытяжку из почвы готовят по методике, описанной в лабораторной работе 1. Затем проводят фотоколориметрическое определение, оно основано на реакции нитратов с салицилатом натрия в среде серной кислоты, сопровождающейся образованием окрашенной в желтый цвет соли нитросалициловой кислоты. Оптическую плотность определяют при длине волны  $\lambda = 400$  нм.

**Построение калибровочного графика**

В мерные колбы на 50 мл наливают 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл рабочего раствора, содержащего нитрат-ионы, затем прибавляют 1 мл раствора салицилата натрия и выпаривают на водяной бане досуха. После охлаждения к сухому остатку прибавляют 1 мл серной кислоты и оставляют на 10 мин. Разбавляют дистиллированной водой и все содержимое переносят в мерную колбу объемом 50 мл. Затем прибавляют 7 мл 10 н раствора NaOH и доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Окрашенный раствор колориметрируют при длине волны  $\lambda_{\min} = 400$  нм. Данные заносят в таблицу и строят калибровочный график.

№	1	2	3	4	5	6	7	8
$V$ , мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0
$C(\text{NO}_3^-)$ , мг/л	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0
$D_i$	$D_0$							
$\Delta D = D_i - D_0$								

### Ход работы

В фарфоровую чашку помещают 10 мл пробы, затем прибавляют 1 мл раствора салицилата натрия и выпаривают на водяной бане досуха. После охлаждения к сухому остатку прибавляют 1 мл серной кислоты и оставляют на 10 мин. Разбавляют дистиллированной водой и все содержимое переносят в мерную колбу объемом 50 мл. Затем прибавляют 7 мл 10 н раствора NaOH и доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Окрашенный раствор колориметрируют при длине волны  $\lambda_{\text{min}} = 400$  нм. По значению оптической плотности из калибровочного графика находят концентрацию нитрат-иона. Расчет проводят по формуле (2), в формуле подставлены данные задачи из примера 2.

Пример 2: готовят водную вытяжку из почвы массой 30 г в 150 мл воды, для анализа берут 25 мл раствора.

Расчет концентрации азота проводят по формуле (2):

$$C(\text{N}) = \frac{C \frac{V}{V_1} \cdot 0,15 \cdot \text{Ar}(\text{N})}{0,03 \cdot \text{Mr}(\text{NO}_3^-)} \text{ [мг/кг]}, \quad (2)$$

где  $C$  – концентрация нитрат-иона, взятая из калибровочного графика, мг/л;  $\frac{V}{V_1}$  – отношение объема колбы к объему водной вытяжки, взятой для анализа; 0,15 – объем водной вытяжки, л; 0,03 – навеска почвы, используемой для приготовления водной вытяжки, кг;  $\text{Ar}(\text{N})$  – относительная атомная масса азота, 14;  $\text{Mr}(\text{NO}_3^-)$  – относительная молекулярная масса нитрат-иона, 62 г/моль.

Сравнивают полученные значения в исследуемой почве с данными таблицы, приведенной ниже. Плодородие почвы определяют по содержанию азота.

Содержание	N, мг/кг
Хорошее	60
Среднее	40...60
Малое	<40

## Лабораторная работа 16

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЭРОЗОЛЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И РАСТВОРИМЫХ СУЛЬФАТОВ

Максимальный антропогенный вклад в загрязнение атмосферы взвешенными частицами приходится на сульфаты и серную кислоту.

Метод определения аэрозоля серной кислоты и растворимых сульфатов основан на взаимодействии сульфатов с хлористым барием. Количество сульфатов определяется по интенсивности помутнения растворов. ПДК для серной кислоты – 0,3 мг/м<sup>3</sup>.

Этот метод применим и для определения содержания сульфатов в поверхностных и грунтовых водах. Содержание сульфатов в водоемах может быть повышенным вследствие сброса в них сточных вод с неорганическими и органическими соединениями серы.

**Цель работы:** определение концентрации сульфат-ионов в анализируемом растворе.

#### **Реактивы:**

1) сульфат калия, стандартный раствор: растворяют 177,6 мг K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в дистиллированной воде и доводят объем до 100 мл, концентрация сульфат-ионов (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) – 1 г/л;

2) рабочий раствор: разбавляют 10 мл стандартного раствора дистиллированной водой до 100 мл, концентрация сульфат-ионов (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) – 100 мг/л;

3) 30%-й раствор соляной кислоты;

4) 10%-й раствор хлористого бария (BaCl<sub>2</sub>).

**Оборудование:** мерные колбы объемом 50 и 100 мл; мерные пипетки на 2, 5, 10 мл; цилиндры; фотоколориметр КФК-2МП; кюветы № 1.

Определение сульфат-ионов основано на реакции осаждения их хлоридом бария:  $SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$ .

В определенных пределах концентраций сульфатов образуется белая муть. Измеряют значение оптической плотности при длине волны  $\lambda = 400$  нм.

#### **Построение калибровочного графика**

В мерные колбы на 50 мл наливают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,0; 10 мл рабочего раствора, содержащего сульфат-ионы, затем приливают 0,5 мл HCl и 5 мл BaCl<sub>2</sub>, через 10 мин измеряют значение оптической плотности при  $\lambda = 400$  нм, данные заносят в таблицу:

№	1	2	3	4	5	6	7
V рабочего раствора, мл	0	1	2	3	5	7	10
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	0	2	4	6	10	14	20
D <sub>i</sub>	D <sub>0</sub>						
$\Delta D = D_i - D_0$							

### Ход определения

В мерную колбу на 50 мл приливаем 5 мл анализируемого раствора, затем 0,5 мл HCl и 5 мл BaCl<sub>2</sub>, через 10 мин измеряем значение оптической плотности при длине волны  $\lambda = 400$  нм. По значению оптической плотности из калибровочного графика находим концентрацию сульфат-ионов (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), мг/л. С учетом разбавления рассчитывают концентрацию хлорид-ионов в исследуемой воде по формуле (1).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основная мера борьбы с загрязнением биосферы – строгий контроль выбросов вредных веществ.

Для того чтобы уменьшить загрязнения атмосферы, необходимо заменять в производственной деятельности человека токсичные исходные продукты на нетоксичные, переходить на замкнутые циклы, совершенствовать методы газоочистки и пылеулавливания.

Необходимо проводить мероприятия, предупреждающие попадание загрязняющих веществ в водоемы, которые включают в себя установление прибрежных защитных полос и водоохраных зон, отказ от ядовитых хлорсодержащих пестицидов, уменьшение сбросов промышленных предприятий за счет применения замкнутых циклов. Снизить попадание нефти в водоемы возможно путем повышения надежности танкеров.

Для предотвращения загрязнения поверхности Земли нужны предупредительные меры – не допускать засорения почв промышленными и бытовыми сточными водами, твердыми бытовыми и промышленными отходами, нужна санитарная очистка почвы и территории населенных мест, где такие нарушения были выявлены.

Наилучшим решением проблемы загрязнения окружающей среды были бы безотходные производства, не имеющие сточных вод, газовых выбросов и твердых отходов. Однако безотходное производство сегодня и в обозримом будущем принципиально невозможно, для его реализации нужно создать единую для всей планеты циклическую систему потоков вещества и энергии. Если потери вещества, хотя бы теоретически,

все же можно предотвратить, то экологические проблемы энергетики все равно останутся, теплового загрязнения нельзя избежать.

В настоящее время единственным путем существенного уменьшения загрязнения окружающей среды являются малоотходные технологии. Создаются малоотходные производства, в которых выбросы вредных веществ не превышают предельно допустимых концентраций (ПДК), а отходы не приводят к необратимым изменениям природы. Используется комплексная переработка сырья, совмещение нескольких производств, применение твердых отходов для изготовления строительных материалов.

Создаются новые технологии и материалы, экологически чистые виды топлива, новые источники энергии, снижающие загрязнение окружающей среды. Большую роль в защите окружающей среды играет международное сотрудничество, необходимо обмениваться информацией и проводить совместные исследования, изучать изменения состояния биосферы.

Горячие воды в реки и озера сбрасывают заводы, использующие охлаждающие системы, и электростанции, охлаждающие водой турбины. Повышение температуры воды в озере ведет к ускорению его эвтрофикации и изменениям в балансе питательных элементов. Вследствие этого может произойти даже смена флоры и фауны (появление теплолюбивых видов). На реках в зоне сбросов горячих вод ценные местные виды рыб гибнут или откочевывают, а появляются малоценные виды, в том числе даже аквариумные – гуппи и цихлиды. Кроме того, повышение температуры воды в водоемах вследствие теплового загрязнения способствует усилению токсичности, ксенобиотиков, а также их более активной трансформации.

## ГЛОССАРИЙ

**Анализ** – метод исследования, состоящий в мысленном или фактическом разложении целого на составные части; всесторонний разбор чего-либо путем рассмотрения его отдельных свойств и составных частей; синоним научного исследования вообще («подвергнуть анализу» означает «изучить»). Познание не сводится только к анализу; в сочетании, переплетении, единстве с синтезом становится возможным познание реальности.

**Анализ риска** – систематическое использование информации для определения источников и количественной оценки риска. Анализ риска обеспечивает базу для оценивания риска, мероприятий по снижению риска и принятию риска. Информация может включать в себя исторические данные, результаты теоретического анализа, информированное мнение и касаться причастных сторон.

**Анализ риска для здоровья** – процесс сбора, анализа и сравнения прогнозируемых параметров состояния здоровья отдельного лица с параметрами стандартной возрастной группы, позволяющий предсказать вероятность того, что у этого лица может преждевременно появиться какая-либо проблема со здоровьем, связанная с высоким уровнем заболеваемости и смертности в группе.

**Антропогенное воздействие** – любой вид хозяйственной деятельности человека в его отношении к природе.

**Антропогенные факторы** – факторы, обязанные своим происхождением деятельности человека.

**Биосфера** – область активной жизни, охватывающая нижнюю часть атмосферы, гидросферу и верхнюю часть литосферы.

**Вероятность** – мера того, что событие может произойти.

**Вещество опасное химическое** – химическое вещество, прямое или опосредованное воздействие которого может вызвать острые и хронические заболевания людей.

**Воздействие на окружающую среду** – любые потоки вещества, энергии и информации, непосредственно образующиеся в окружающей среде или планируемые в результате антропогенной деятельности и приводящие к изменениям окружающей среды.

**Воздействие экологическое** – человеческая деятельность, а также стихийные природные бедствия и катастрофы, в результате которых изменяется окружающая среда и вследствие этого условия существования человека и общества.

**Добавочная доза популяционного риска** – доля заболеваемости, смертности или инвалидности в популяции, связанная с воздействием данного фактора риска, рассчитываемая путем деления добавочного популяционного риска на показатели здоровья в исследуемой популяции.

**Добавочный или атрибутивный риск** – дополнительные случаи развития патологии, обусловленные воздействием факторов риска.

**Допустимая суточная доза (ДСД)** – дневная доза какого-либо химического вещества, которая не дает ощутимо вредных воздействий по всем известным критериям за все время жизни животного или человека. Она выражается в миллиграммах химического вещества на 1 кг массы тела.

**Загрязнение** – привнесение в природную среду или возникновение новых, обычно не характерных для нее физических, химических или биологических веществ и агентов, оказывающих вредное воздействие на человека, флору, фауну и на материалы.

**Загрязнитель** – субъект воздействия на окружающую среду, любое юридическое или физическое лицо, несущее эколого-правовую и эколого-экономическую ответственность за конкретное воздействие на окружающую среду.

**Загрязняющее вещество** – вещество, способное нанести вред здоровью людей или окружающей среде, присутствующее в тех или иных объектах природной или окружающей среды в количествах, превышающих его естественные (фоновые) содержания.

**Зона экологического риска** – зона, где наблюдаются достоверные изменения свойств природных комплексов, приводящие к негативным для природы и человека последствиям.

**Идентификация риска** – процесс нахождения, составления перечня и описания элементов риска. Элементы риска могут включать в себя источники и/или опасности, события, последствия и вероятность. Идентификация риска может также отражать интересы причастных сторон.

**Идентификация источников** – процесс нахождения, составления перечня и описания источников. Применительно к безопасности идентификация источников представляет собой идентификацию опасностей.

**Источник** – объект или деятельность с потенциальными последствиями.

**Канцероген** – фактор, воздействие которого достоверно увеличивает частоту возникновения опухолей (доброкачественных и/или злокачественных) в популяциях человека и/или животных и/или сокращает период развития этих опухолей.

**Канцерогенная опасность (риск)** – вероятность значительного повышения частоты возникновения опухолей у людей, подвергшихся или подвергающихся воздействию определенных канцерогенных факторов в быту и/или на производстве, и коррелирующая с индивидуальными способностями «образа жизни», эндогенными факторами («факторами организма»), загрязнениями окружающей среды или профессиональными вредностями.

**Количественная оценка риска** – процесс присвоения значений вероятности и последствий риска.

**Коммуникация риска** – обмен информацией о риске или совместное использование этой информации между лицом, принимающим решение, и другими причастными сторонами.

**Ксенобиотик** – чужеродное химическое вещество, не присутствующее в норме в окружающей среде, например пестициды или диоксины.

**Мониторинг окружающей среды** – система регулярных длительных наблюдений в пространстве и времени, дающая информацию о состоянии окружающей среды с целью оценки прошлого, настоящего и прогнозов будущего состояния окружающей среды; организационно и технически оформленная государственная (или ведомственная) информационно-измерительная система наблюдений, оценки состояния окружающей природной среды и прогнозирования ее изменений под влиянием природных или техногенных факторов.

**Неопределенность** – неясное, нечетко выраженное положение, ситуация, тенденция; носит как объективный, так и субъективный характер.

**Неопределенность стохастическая** – это неопределенность, описываемая распределением вероятностей на множестве возможных состояний рассматриваемого объекта; случайность.

**Нормирование санитарно-гигиеническое** – система оценки и контроля допустимых уровней воздействия загрязняющих веществ на человека с целью непосредственной его защиты от вредного влияния этих веществ. Обеспечивается нормативами санитарно-гигиенических ПДК загрязняющих веществ с учетом возможного синергизма их действия.

**Менеджмент риска** – скоординированные действия по руководству и управлению организацией в отношении риска. Обычно менеджмент риска включает в себя оценку риска, обработку риска, принятие риска и коммуникацию риска.

**Окружающая среда** – совокупность абиотической, биотической и социальной сред, способных совместно и непосредственно оказывать прямое или косвенное, немедленное или отдаленное воздействие на людей и их хозяйство, на животные, растительные и другие организмы.

**Опасность техногенная** – состояние, внутренне присущее технической системе, промышленному или транспортному объекту, реализуемое в виде поражающих воздействий источника техногенной опасности на человека и окружающую среду при его возникновении, либо в виде прямого или косвенного ущерба для человека и окружающей среды в процессе нормальной эксплуатации этих объектов.

**Оптимизация риска** – процесс, связанный с риском, направленный на минимизацию негативных и максимальное использование позитивных последствий и, соответственно, их вероятности.

**Остаточный риск** – риск, остающийся после обработки риска.

**Оценивание риска** – процесс сравнения количественно оцененного риска с данными критериями риска для определения значимости риска.

**Охрана окружающей среды** – предотвращение, ограничение и уменьшение негативного воздействия последствий стихийных бедствий, аварий или катастроф, либо хозяйственной и производственной деятельности людей на здоровье и благосостояние человека и окружающую его природную среду.

**Показатель смертности** является отношением числа умерших среди данного населения в течение года к численности этого населения по состоянию на середину года. Смертность выражается как число умерших на 1000 или 100 000 жителей. Показатель также рассчитывается для отдельных возрастных групп, рас, по полу, географическим областям или причинам смерти (специфический показатель), а также для всего населения (общий показатель).

**Порог** – доза или уровень экспозиции, ниже которой не обнаруживается значительного неблагоприятного эффекта. Канцерогены являются беспороговыми химическими веществами, для которых не существует такового воздействия, которое могло бы рассматриваться как не обладающее некоторым риском развития неблагоприятных эффектов.

**Последствие** – результат события. Результатом события может быть одно или более последствий. Последствия могут быть ранжированы от позитивных до негативных. Однако применительно к аспектам безопасности последствия всегда негативные. Последствия могут быть выражены качественно или количественно.

**Предельно допустимая концентрация (ПДК)** – экологический норматив, максимальная концентрация загрязняющего вещества в компонентах природной среды, которая при повседневном влиянии в течение длительного времени не оказывает негативных воздействий на организм человека или другого рецептора.

**Предотвращение риска** – решение не быть вовлеченным в рискованную ситуацию или действие, предупреждающее вовлечение в нее. Решение может быть принято на основе результатов оценивания риска.

**Принятие риска** – решение принять риск. Зависит от критериев риска.

**Природная среда** – часть природы, не испытывающая непосредственного воздействия со стороны человека. Характеристики ее определяются биотическими и естественными абиотическими факторами, к которым относятся климат, свет, атмосферные осадки, географическая цикличность и т. п.

**Риск** – сочетание вероятности события и его последствий. Термин «риск» обычно используют только тогда, когда существует возможность негативных последствий. В некоторых ситуациях риск обусловлен возможностью отклонения от ожидаемого результата или события.

**Риск индивидуальный** – вероятность (частота возникновения) поражающих воздействий определенного вида (смерть, травма, заболевание) для индивидуума, возникающая при реализации определенных опасностей в определенной точке пространства (где находится индивидуум).

**Риск социальный** – зависимость вероятности нежелательных событий (или частоты их возникновения), состоящих в поражении определенного числа людей, подвергающихся негативным воздействиям определенного вида при реализации определенных опасностей, от этого числа людей.

**Риск относительный (или отношение рисков)** – отношение заболеваемости среди лиц, подвергшихся и не подвергшихся воздействию факторов риска. Этот показатель не несет информации о величине абсолютного риска. Даже при высоком значении относительного риска абсолютный риск может быть совсем небольшим, если заболевание редкое. Относительный риск показывает связь между воздействием и заболеванием.

**Риск экологический** – вероятность деградации окружающей среды или перехода ее в неустойчивое состояние в результате текущей или планируемой хозяйственной деятельности; возможность потери контроля над происходящими экологическими событиями.

**Под допустимым экологическим риском** принято понимать сознательное допущение вероятности причинения вреда окружающей среде ради достижения экономического или экологического эффекта.

**Риска анализ** – процесс определения угроз безопасности системы и отдельных ее компонентов, определения их характеристик и потенциального ущерба, а также разработка мер защиты.

**Риска восприятие** – отношение людей и общества к риску, которое должно учитываться при выработке мероприятий по снижению риска, с тем чтобы они были правильно восприняты и адекватно реализованы.

**Риска методы оценки.** После выявления принципиально возможных рисков необходимо оценить их уровень и последствия, к которым они могут привести, то есть вероятность соответствующих событий и связанный с ними потенциальный ущерб. Разработаны различные методы оценки риска; возможно также использование их сочетаний.

**Системный подход** – один из общенаучных подходов, направленный на познание механизма интеграции систем как целостных образований-единств, состоящих из взаимосвязанных и взаимодействующих, нередко разнородных, элементов. При этом учитывается, что каждая система выступает как элемент более высокой системы.

**Снижение риска** – действия, предпринятые для уменьшения вероятности, негативных последствий или того и другого вместе, связанных с риском.

**Событие** – возникновение специфического набора обстоятельств, при которых происходит явление. Событие может быть определенным или неопределенным. Событие может быть единичным или многократным. Вероятность, связанная с событием, может быть оценена для данного интервала времени.

**Стресс** – неспецифическая (общая) реакция живого организма на любое сильное воздействие, оказываемое на него. Антропогенный стресс возникает у живых организмов под влиянием человеческой деятельности. При стрессе появляется комплекс защитных реакций организма (адаптационный синдром).

**Стрессор** – фактор, оказывающий сильное воздействие на организм и приводящий к стрессу.

**Сценарий** – воображаемая, но правдоподобная последовательность действий и вытекающих из них событий, которые могут произойти в будущем с исследуемой системой; модель будущего после принятия решения, представленная до его принятия.

**Уменьшение последствия события** – ограничение любого негативного последствия конкретного события.

**Управление риском** – действия, осуществляемые для выполнения решений в рамках менеджмента риска. Управление риском может включать в себя мониторинг, переоценивание и действия, направленные на обеспечение соответствия принятым решениям.

**Устойчивость экологическая** – способность экосистем сохранять свою структуру и функциональные особенности при воздействии внешних факторов.

**Ущерб** – результат изменения состояния объектов, выражающийся в нарушении их целостности или ухудшении других свойств.

**Уязвимость** – степень возможных потерь, ущерба для данного объекта или совокупности, которые могут произойти при воздействии какого-либо негативного процесса или явления определенной величины.

**Факторы риска** – факторы, которые повышают вероятность возникновения различных нарушений здоровья, в частности развития заболеваний.

**Фоновый уровень** – уровень концентраций химического вещества, характерный для районов, не подверженных непосредственному влиянию человеческой деятельности, и обусловленный деятельностью местных природных источников загрязнения.

**Химическая безопасность** – это совокупность определенных свойств объектов окружающей среды и создаваемых регламентируемых условий, при которых, с учетом экономических, социальных факторов и научно-обоснованных допустимых дозовых нагрузок химических вредных веществ, удерживаются на разумно низком, минимально-возможном уровне риск возникновения аварий на химически опасных объектах, риск прямого или косвенного воздействия этих веществ на окружающую среду и человека и исключаются отдаленные последствия воздействия химических вредных веществ для настоящего и последующего поколений.

**Экосистема** – единый природный комплекс, образованный живыми организмами и средой их обитания, в котором живые и косные компоненты связаны обменом веществ, энергии и информации. Экосистема является саморазвивающейся, термодинамически открытой системой.

**Экология** – наука, изучающая взаимоотношения организмов и окружающей среды.

**Экологическая химия** – наука, изучающая химические основы экологических явлений и проблем.

**Экспозиция** – количество химиката, приходящееся на одну мишень (организм, орган, ткань и т. п.).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. – М.: Мир, 2004. – 215 с.
2. Федорова А.И., Никольская А.Н. Практикум по экологии и охране окружающей среды. – М.: Владос, 2001. – 285 с.
3. Слесарев В.И. Химия. Основы химии живого. – СПб.: Химиздат, 2001. – 782 с.
4. Унифицированные методы анализа / под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 446 с.
6. Голдовская Л.Ф. Химия окружающей среды. – М.: Мир, 2005. – 294 с.
7. Зайцев О.С. Исследовательский практикум по общей химии: учебное пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 480 с.
8. Стажев А.Н. Медицинская экология. – Минск: Вышэйшая школа, 2007. – 368 с.
9. Шустов С.Б., Шустова Л.В. Химические основы экологии. – М.: Просвещение, 1995. – 238 с.
10. Давыдова С.Л. О токсичности ионов металлов. – М.: Знание, 1991. – 248 с.
11. Икрин В.М., Кашкан Г.В. и др. Лабораторный практикум по неорганической химии. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 138 с.
12. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. – М.: ДеЛи-принт, 2004. – 326 с.
13. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / под ред. В.А. Попкова, А.В. Бабкова. – М.: Высшая школа, 2001. – 237 с.
14. Бабков А.В., Горшкова Г.Н., Кононов А.М. Практикум по общей химии с элементами количественного анализа. – М.: Высшая школа, 1978. – 239 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....	<b>3</b>
<b>Глава 1. ВРЕДНЫЕ ВЕЩЕСТВА БИОСФЕРЫ</b> .....	<b>4</b>
1.1. Загрязнение воздуха .....	5
1.1.1. Методы анализа и методы снижения поступления в атмосферу токсичных веществ .....	7
1.2. Загрязнение воды.....	11
1.2.1. Методы очистки и контроль сточных вод .....	15
1.3. Загрязнение почв .....	19
1.3.1. Твердые отходы. Безотходное производство .....	22
1.4. Химические элементы и их влияние на организм человека .....	25
<b>Глава 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ</b> .....	<b>28</b>
Лабораторная работа 1. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ И АНИОНОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	28
Лабораторная работа 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	37
<b>Глава 3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ</b> .....	<b>46</b>
3.1. Титриметрический анализ .....	46
3.1.1. Способы выражения концентрации растворов и расчеты в объемном анализе .....	47
3.1.2. Классификация методов объемного анализа по типу реакции, лежащей в основе титрования.....	50
Лабораторная работа 3. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ .....	53
Лабораторная работа 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ .....	55
Лабораторная работа 5. КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ.....	56
Лабораторная работа 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТНОЙ ОКИСЛЯЕМОСТИ.....	59
Лабораторная работа 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА В РАСТВОРЕ .....	60
3.2. Физико-химические методы анализа .....	61
3.2.1. Фотоколориметрия .....	61
3.2.2. Визуальная колориметрия. Метод стандартных серий .....	62
3.2.3. Фотоколориметрия с использованием прибора КФК-2МП .....	63
3.2.4. Построение калибровочного графика .....	64
Лабораторная работа 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА ФЕНОЛА В СТОЧНЫХ ВОДАХ .....	65
Лабораторная работа 9. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НИКЕЛЯ В СТОЧНЫХ ВОДАХ .....	68
Лабораторная работа 10. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХРОМА (IV) В СТОЧНЫХ ВОДАХ .....	69

Лабораторная работа 11. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА (II) И (III) В ВОДЕ .....	70
Лабораторная работа 12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ АММОНИЯ В СТОЧНЫХ ВОДАХ .....	72
Лабораторная работа 13. НЕФЕЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИД-ИОНОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ .....	73
Лабораторная работа 14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (ПАВ) В СТОЧНОЙ ВОДЕ.....	74
Лабораторная работа 15. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ В ПОЧВЕ .....	75
Лабораторная работа 16. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЭРОЗОЛЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И РАСТВОРИМЫХ СУЛЬФАТОВ .....	78
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>79</b>
<b>ГЛОССАРИЙ .....</b>	<b>81</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>88</b>

Учебное издание

МИРОШНИЧЕНКО Юлия Юрьевна  
ЮРМАЗОВА Татьяна Александровна  
ШАХОВА Нина Борисовна

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В БИОСФЕРЕ

Учебное пособие

Научный редактор  
*доктор химических наук,  
профессор С.В. Романенко*

Выпускающий редактор *Т.С. Савенкова*  
Редактор *О.Н. Свинцова, Тетерина Е.А.*  
Компьютерная верстка *В.П. Аршинова*  
Дизайн обложки *Т.А. Фатеева*

Подписано к печати 10.09.2012. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать XEROX. Усл. печ. л. 4,88. Уч.-изд. л. 4,42.

Заказ 1000-12. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
Тел/факс: +7 (3822) 56-35-35, [www.tpu.ru](http://www.tpu.ru)