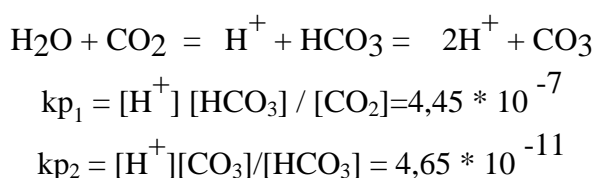


ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ

Водородный показатель воды рН - один из важнейших показателей качества вод. Величина концентрации ионов водорода имеет большое значение для химических и биологических процессов, происходящих в природных водах. От величины рН зависит развитие и жизнедеятельность водных растений, устойчивость различных форм миграции элементов, агрессивное действие воды на металл и бетон. рН воды влияет также на процессы превращения различных форм биогенных элементов, изменяет токсичность загрязняющих веществ.

Питьевая вода должна иметь нейтральную реакцию (рН около 7). Величина рН воды водоемов хозяйственного, питьевого, культурно-бытового назначения регламентируется в пределах 6,5-8,5. В большинстве природных вод водородный показатель соответствует этому значению и зависит от концентраций свободного диоксида углерода и гидрокарбонат-иона. Более низкие значения рН могут наблюдаться в кислых болотных водах за счет повышенного содержания гуминовых и фульвокислот. Летом при интенсивном фотосинтезе рН может повышаться до 9. На величину рН влияет содержание карбонатов, гидроксидов, солей, подверженных гидролизу, гуминовых веществ и др.

Простой расчет позволяет оценить водородный показатель чистых незагрязненных атмосферных выпадений. Вследствие присутствия в незагрязненной атмосфере диоксида углерода CO_2 при поглощении его влагой устанавливается следующее равновесие:



Выразим концентрацию ионов $[\text{H}^+]$ с учетом того, что $k_{p1} \gg k_{p2}$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{k_{p1} C [\text{CO}_2]} = \sqrt{4,45 \cdot 10^{-7} C_{\text{CO}_2}}$$

По закону Генри $C_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2} \cdot k_{\text{CO}_2} = 3/38 \cdot 10^{-2} \cdot 0,034 \cdot 1 = 1,112 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; где k_{CO_2} - постоянная Генри;

$$[\text{H}^+] = \sqrt{4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 1,112 \cdot 10^{-5}} = 2,25 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 5,65$$

Таким образом, для незагрязненных атмосферных осадков характерно значение рН, равное 5,65. Основное влияние на величину талых снеговых вод оказывают выбросы от промышленных производств и сжигания ископаемых топлив, так как при этом в атмосфере образуются такие сильные кислоты как серная, азотная, соляная, фтористоводородная. Значение рН снеговых вод изменяется по мере роста техногенного воздействия. Закисление снежного покрова происходит и за счет дальнего переноса соединений серы и азота. Обсуждая значение рН снежных проб в разных районах города и окрестностей с различной степенью антропогенной нагрузки, следует помнить, что водородный показатель далеко не однозначный показатель качества снежного покрова и окружающей среды.

Многочисленные наблюдения и анализ литературных данных позволяют заключить, что не представляется возможным установить однозначную зависимость между водородным показателем и наличием определенных загрязнителей. Даже

наблюдение явно выраженных кислотных осадков с рН 5,6 не коррелирует с увеличением концентрации сульфат-ионов в снеге, которые, как принято считать, наибольшим образом влияют на закисление атмосферных выпадений. При слабощелочной и нейтральной реакции снега можно предположить выброс в атмосферу аммиака, аммонийных солей, гидролизующихся солей слабых кислот, а также растворимых оксидов основного характера в составе пыли, используемых в технологии промышленных процессов.

Кислотные атмосферные выпадения - снег, дождевые капли, роса - интереснейший объект пристального внимания ученых, которые не единодушны во мнениях относительно их происхождения и влияния на окружающую среду. Выпадение кислотных осадков приводит к закислению почв, и, как следствие, увеличению доступности для растений токсичного алюминия вследствие повышения растворимости его соединений в кислой среде и снижению доступности биогенного фосфора, а значит и снижению урожайности сельскохозяйственных культур. Увеличение концентраций ионов водорода в водоемах отрицательно воздействует на живые организмы в воде, приводит к снижению продуктивности рыбного стада и исчезновению ценных сортов рыб.

В результате происходящих в воде химических и биологических процессов и потерь углекислоты рН воды может быстро изменяться, поэтому ее следует определять сразу же после отбора пробы.

Оценивать величину рН можно разными способами, из которых самым точным является потенциометрический.

Принцип и сущность потенциометрического метода определения рН.

Потенциометрический метод анализа основан на измерении электродного потенциала и нахождении зависимости между его величиной и концентрацией, точнее, активностью потенциалопределяющего компонента в растворе. Возникновение электродного потенциала связано с электрохимическим процессом, происходящим на границе раздела металл-раствор. Практически невозможно измерять потенциалы отдельного электрода. Поэтому необходимо составить гальванический элемент из двух полуэлементов с электродами, между которыми возникает разность потенциалов, при этом потенциал одного из электродов постоянен и заранее известен, и измерит разность потенциалов, т.е. ЭДС.

Метод основан на измерении ЭДС гальванического элемента (т.е. зависимости электродных потенциалов от характера электродных процессов и активностей участвующих в них веществ). Измерение ЭДС гальванических элементов с мембранными электродами можно осуществлять, применяя любые потенциометрические устройства, сконцентрированные на основе токоусилительных схем. Для этой цели служат иономеры и рН-метры различных марок, в том числе отечественного производства (рН 340, рН 673).

Электрохимические метода анализа основаны на использовании электрохимических свойств анализируемых веществ. Потенциометрический метод анализа, в частности, основан на измерении потенциала электрода, погруженного в раствор. Величина потенциала зависит от концентрации соответствующих ионов в растворе. Поэтому, измерив потенциал электрода, погруженного в раствор, содержащий ионы неизвестной концентрации, можно определить их содержание в растворе. При определении рН, т.е. концентрации ионов водорода, используется любой электрод, потенциал которого зависит от активности ионов водорода. К их числу относится стеклянный электрод.

При наличии иономера или рН-метра определение водородного показателя или рН следует проводить методом потенциометрического титрования в системе стеклянного и хлорсеребряного электродов с погрешностью (+-) 0,05 единиц рН.

Величина потенциала стеклянного электрода зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Поэтому, измерив ЭДС цепи, в составе стеклянного и хлорсеребряного электродов (электрода сравнения), погруженных в испытуемый раствор, можно определить содержание H^+ в растворе.

С т е к л я н н ы й э л е к т р о д представляет собой тонкостенный стеклянный шарик, заполненный раствором электролита. Содержащиеся в стекле ионы натрия обмениваются в растворе с ионами водорода, которые с анионным остатком образуют слабодиссоциированные кремниевые кислоты. Этот обмен идет до установления равновесия. На границе стекло-раствор возникает потенциал, величина которого определяется только концентрацией ионов водорода.

Из-за большого омического сопротивления измерительной цепи (стекло-диэлектрик) все подобные рН-метры сконструированы с расчетом усиления тока, протекающего через цепь.

Х л о р с е р е б р я н ы й э л е к т р о д используется в качестве электрода сравнения. Он представляет собой металл серебро, покрытый слоем его малорастворимого хлорида и опущенный в раствор растворимой соли, имеющей общий анион с малорастворимой солью – хлорид калия. Потенциал такого электрода постоянен и заранее известен.

При определении рН оба этих электрода опускаются в исследуемый раствор.

Порядок работы на рН-метре – 340.

1. Подключить прибор к сети 220 В в 50 Гц с помощью сетевого шнура.
2. Включить прибор, для чего повернуть ручку 9 (рис.1) по часовой стрелке.
3. Переключатель «Размах» установить в положение «3рН».
4. Переключатель «Пределы измерения» установить в положение 5-8.
5. Произвести проверку прибора по стандартному буферному раствору с рН =7,3 при комнатной температуре. Electrodes перед погружением в буферный раствор необходимо тщательно промывать дистиллированной водой и удалять с поверхности избыток воды фильтровальной бумагой.
6. Затем поместить электроды в стандартный буферный раствор и потенциометрами «Е_и и Е_н грубо» установить стрелку показывающего прибора на отметку 7,3.
7. Подготовить электроды (см. п.5) и поместить их в исследуемый раствор. Выдержать 2-3 минуты и снять показания прибора с соответствующей шкалы (в диапазоне 5-8).
8. Исследуемые растворы:
 - 1- водные пробы, подготовленные студентами индивидуально из водоемов Томска и его окрестностей;
 - 2- вода водопроводная
 - 3- вода дистиллированная
 - 4- талая снеговая вода
9. Полученные результаты представить в виде таблицы и для природных вод определить группу в зависимости от уровня рН. Сравнить значения рН водных проб различного происхождения

Таблица 1. Измерение водородного показателя

Номер пробы	Наименование пробы, место отбора для природных вод	Значение рН	Характер среды (кислая, нейтральная, щелочная)	Группа (только для природных вод), в соответствии с табл.2	Примечания

Табл.2. Группы природных вод в зависимости от рН		
Группа	рН	Примечание
Сильнокислые воды	<3	результат гидролиза солей тяжелых металлов (шахтные и рудничные воды)
Кислые воды	3-5	поступление в воду угольной кислоты, фульвокислот и других органических кислот в результате разложения органических веществ
Слабокислые воды	5-6,5	присутствие гумусовых кислот в почве и болотных водах (воды лесной зоны)
Нейтральные воды	6,5-7,5	наличие в водах $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2, \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
Слабощелочные воды	7,5-8,5	наличие в водах $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2, \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
Щелочные воды	8,5-9,5	присутствие Na_2CO_3 или NaHCO_3
Сильнощелочные воды	9,5	присутствие Na_2CO_3 или NaHCO_3

При отсутствии рН-метра пользуются колориметрическим методом определения рН. Колориметрический метод определения рН основан на способности некоторых красящих органических веществ менять свой цвет (двухцветные индикаторы) или густоту окраски (одноцветные индикаторы) в зависимости от концентрации ионов водорода в воде. Возникающая при добавлении индикатора окраска испытуемой пробы сравнивается со стандартной шкалой растворов, рН которых известно.

В отчете необходимо ответить на следующие вопросы:

1. Почему рН чистых незагрязненных вод немного ниже значения, характерного для нейтральной среды? Привести расчет рН незагрязненных вод.
2. Что такое электрохимические методы анализа?
3. В чем сущность метода потенциометрического титрования?
4. Какие электроды применяются для измерения рН и с какой целью?
5. Какова роль рН в природе и жизни человека?