

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
к проведению лабораторных работ по дисциплине
«Основы инженерной экологии»**

Донецк
2021

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

КАФЕДРА «ПРИКЛАДНАЯ ЭКОЛОГИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
к проведению лабораторных работ по дисциплине
«Основы инженерной экологии»**

для обучающихся по направлению подготовки
18.03.01 «Химическая технология»
профиль «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных
материалов»
всех форм обучения

РАССМОТРЕНО
на заседании кафедры
прикладной экологии и охраны
окружающей среды
Протокол № 6 от 21.01.2021 г.

УТВЕРЖДЕНО
на заседании учебно-издательского
совета ДОННТУ
Протокол № 2 от 24.02.2021 г.

Донецк
2021

УДК 504(076)
М54

Составители:

Ганнова Юлия Николаевна - кандидат химических наук, доцент кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ»;
Горбатко Сергей Витальевич – кандидат технических наук, доцент кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ».

М54 Методические рекомендации к проведению лабораторных работ по дисциплине «Основы инженерной экологии» : для обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» профиль «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» всех форм обучения / ГОУВПО «ДОННТУ», каф. прикладной экологии и охраны окружающей среды; сост.: Ю.Н. Ганнова, С.В. Горбатко. — Донецк : ДОННТУ, 2021. – Систем. требования: Acrobat Reader. – Загл. с титул. экрана.

Методические рекомендации разработаны с целью оказания помощи обучающимся в усвоении теоретического материала и получении практических навыков по дисциплине «Основы инженерной экологии», которые содержат описание лабораторных работ.

УДК 504(076)

Содержание

Порядок выполнения лабораторных работ.....	5
Лабораторная работа № 1 Определение гигроскопической влаги и потери при прокаливании	5
Лабораторная работа № 2 Определение подвижных форм тяжелых металлов.....	12
Лабораторная работа № 3 Идентификация веществ методом ИК – спектроскопии.....	19
Лабораторная работа № 4 Определение ртути в водных растворах.	31
Лабораторная работа 5 Приготовление солевой вытяжки из почвы и определение ее рН.....	38
Лабораторная работа № 6 Определение содержания сероводорода	45
Рекомендуемая литература.....	50

Порядок выполнения лабораторных работ

Перед выполнением конкретной лабораторной работы студент должен изучить методические указания по ее выполнению и получить допуск у преподавателя.

В процессе выполнения лабораторной работы составляется отчет, в котором должны быть приведены:

- краткое описание теоретической части с указанием физико-химических основ используемых методов исследования, сформулирована цель и задачи работы;

- краткое описание экспериментально-методической части, схемы установок, используемые формулы и т. д.

- результаты опытов и их обсуждение, необходимые расчеты, оформленные в виде таблиц, графиков и т. п.

- анализ результатов с формулировкой выводов, в которых должны найти отражение качественные и количественные оценки полученных результатов.

Все отчеты об отдельных лабораторных работах брошюруются, оформляется титульный лист, и защищается перед руководителем лабораторных работ.

Лабораторная работа № 1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВЛАГИ И ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Химическая характеристика почв имеет особое значение в решении практически любых проблем экологии, почвоведения, агрохимии, мелиорации. Изменение свойств почв в процессе их естественного развития, сельскохозяйственного использования, мелиорации, антропогенного загрязнения делает необходимым контроль химического состояния почв и прогнозирование его изменения, основу которых составляют результаты химических анализов.

Отбор проб почвы в поле – очень ответственная часть исследований, а методика отбора зависит от поставленных целей. Отобранные пробы высушивают в хорошо проветриваемых помещениях, в специальных сушильных камерах с подогревом воздуха не выше 40° или в тени на воздухе, прикрыв их бумагой. Данная операция в значительной мере препятствует изменению состава проб под влиянием биохимических процессов. В состоянии естественной влажности почвы анализируют в тех случаях, когда оценивают свойства, меняющиеся в зависимости от влажности. Например, при высыхании почвы и увеличении окислительно-восстановительного потенциала нитриды и Fe (II) окисляются и переходят в нитраты и в Fe (III) соответственно. Элементы, не меняющие степень окисления при высушивании, безразличны к уровню влажности почвы. В некоторых почвах при высушивании увеличивается подвижность и доступность для растений калия, меняется величина рН, гидролитической кислотности, подвижности фосфора и азота. В некоторых странах вместо высушивания пробы почвы замораживают и сохраняют при

температуре – 20 °С. Состав отдельных подготовленных к анализу проб почвы и навесок должен отвечать среднему составу первичной пробы, то есть лабораторные пробы и навески должны быть представительными или репрезентативными. Анализ бессмысленный, если состав навески не отвечает составу пробы почвы в целом. Неправильное составление лабораторной пробы может обесценить любой, даже выполненный самым тщательным образом, анализ. Чтобы навески были представительными, из первичной пробы почвы берут среднюю лабораторную пробу и аналитические пробы для конкретных видов анализа. Аналитические пробы составляют с большого числа порций средней лабораторной пробы почвы, взятых произвольно с разных ее участков. Однако, даже в тех случаях, когда аналитические пробы составляются грамотно, то есть с большого количества порций средней лабораторной пробы, они никогда не имеют точно такой же состав, как проба почвы в целом. Ошибки, обусловленные отбором аналитических проб и навесок, называют ошибками представительности или репрезентативности. Эти ошибки могут быть оценены статистически.

Статистические методы позволяют рассчитать минимальное количество частичек, которое должно содержаться во взятой для анализа навеске, чтобы состав навески в надлежащей мере отвечал составу всей пробы. Однако, если объект анализа составляется из частичек разного диаметра с разной концентрацией определяемого компонента расчет количества частичек или минимальной навески для достижения заданной точности анализа требует знания настолько многих предыдущих данных, что проведение этого строгого расчета становится практически нецелесообразным. Именно к таким объектам анализа принадлежит почва. Однако, ошибка представительности возрастает с ростом размера частиц и с уменьшением массы навески.

Высокая степень измельчения почвы необходима, если анализируемая навеска мала. Например, гумус определяют в навесках, массы которых отвечают десятым частям грамма. Это связано с условиями проведения анализа. В то же время для определения обменной и гидролитической кислотности используют навески, масса которых составляет десятки граммов. Поэтому при определении гумуса аналитическую пробу почвы принято измельчать таким образом, чтобы диаметр частиц не превышал 0,25 мм. А размер частичек почвы в аналитической пробе для определения кислотности может быть большим, но не должен превышать 1-2 мм. При анализе навесок массой меньше 5 г рекомендуется измельчать почву таким образом, чтобы диаметр частиц не превышал 0,5 мм, при навесках 5 г и более можно анализировать пробы с диаметром частичек до 2 мм.

Приготовление генеральной пробы.

Генеральная (первичная) проба, как и проба после сокращения должна отвечать по содержанию компонентов всей анализируемой партии материала. Для отбора генеральной пробы исходный твердый материал (руда, почва, твердые

породы) измельчают, перемешивают, а затем отбирают пробу.

Для предыдущего расчета массы генеральной пробы существуют формулы, в которых учтены: диаметр максимальных частиц (кусков); плотность частичек материала; содержание определяемого компонента в минерале; количество самых больших частичек; допустимая погрешность испытания, соответствует погрешности химического анализа. Эти формулы применяют с учетом свойств анализируемого материала.

Средняя лабораторная проба. Отбор средней лабораторной пробы проводят методом квартования (конверта). При большом объеме первичной пробы почвы квартование может быть проведено несколько раз. При квартовании первичную пробу почвы помещают на лист чистой бумаги и удаляют большие корни, включения, новообразования. Чтобы средняя проба была более представительной, большие почвенные агрегаты измельчают пестиком с резиновым наконечником непосредственно на бумаге или в фарфоровой ступке до размера 5-7 мм. Потом почву перемешивают, распределяют на бумаге равномерным пластом или предоставляют ему форму усеченного конуса и делят шпателем по диагонали на четыре равные части. Две противоположно расположенные части высыпаются в картонную коробку для хранения, а с остатка на бумаге средней лабораторной пробы почвы берут аналитические пробы для разных видов анализа.

Влажность взятых в поле проб почвы зависит от их свойств, их водного режима, погодных условий. Анализируют же, как правило, воздушно-сухие пробы почвы. Однако они содержат влагу, которая может быть удалена высушиванием при более высокой температуре, чем температура воздуха. Влагу, удаляемую из воздушно-сухой почвы при температуре 100 - 105°C, называют гигроскопической. Наличие ее связано со способностью почвы, как всякого мелкодисперсного тела, впитывать парообразную влагу из окружающего воздуха.

Массовая доля гигроскопической влаги различна в разных почвах и зависит от гранулометрического, химического, минералогического составов почв и состояния окружающего воздуха, то есть массовая доля гигроскопической влаги может быть разной не только в различных по составу почв, но и в одной и той же почве в зависимости от состояния воздуха, соприкасающегося с почвой, и от степени измельчения пробы. Чтобы исключить влияние гигроскопической влаги на результаты анализа почв, их выражают на высушенную при 100-105°C почву, не содержащую гигроскопическую влагу. Для этого определяют массовую долю гигроскопической влаги (%) в каждой почве, а в некоторых случаях и в каждой аналитической пробе.

Зная содержимое гигроскопической влаги можно: 1) по массе воздушно-сухой почвы рассчитать соответствующую ей массу высушенной почвы; 2) по массовой доле (%) компонента в воздушно-сухой почве рассчитать его массовую долю (%) в высушенной почве.

Для проведения этих расчетов могут быть использованы соответствующие множители K_w , $K_{w/l}$

При расчете множителей необходимо помнить, что при вычислении массовой доли (%) гигроскопической влаги за 100 % принимают массу высушенной, а не воздушно-сухой почвы.

Чтобы найти массу высушенной почвы, известную величину навески воздушно-сухой почвы умножают на множитель K_w . Для расчета множителя K_w , позволяющего по массе воздушно-сухой почвы определить соответствующую ему массу высушенной почвы, составим пропорцию. Обозначим массовую частицу гигроскопической влаги через W (%), массу воздушно-сухой почвы - через m , а массу высушенной почвы через m^1 . Приняв за 100 % массу высушенной почвы, получим:

$$\frac{m^1 - 100}{m - 100 + W} \quad (1)$$

Тогда $m^1 = \frac{m \cdot 100}{100 + W}$, а множитель K_w расчета массы высушенной почвы по известной массе воздушно-сухой почвы будет иметь вид:

$$K_w = \frac{100}{100 + W}, \quad (2)$$

Этот множитель удобно использовать в тех случаях, когда в одной навеске почвы определяют несколько компонентов, например при валовом анализе почвы. В тех случаях, когда навеску почвы используют для определения только одного компонента (например, углерода или азота), вычисляют множитель, с помощью которого результат анализа, рассчитанный на воздушно-сухую почву, пересчитывают на высушенную почву.

$$K_w^{-1} = \frac{1}{K_w} = \frac{100 + W}{100}, \quad (3)$$

В процессе высушивания почвы при температуре 100-105°C из почвы удаляется не только гигроскопическая влага, а и адсорбированные почвой газы (CO_2 , NH_3 и др.) и кристаллизационная (гидратная) вода, присутствующих в почве солей. Поэтому при анализе некоторых почв результаты определения гигроскопической влаги могут быть завышенными. В то же время, присутствие в почвах веществ, способных к окислению, может привести к получению заниженных результатов из-за окисления в процессе высушивания восстановленных соединений. В связи с тем, что кристаллизационная вода, входящая в состав гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), выделяется при температуре 100-105°C, определение гигроскопической влаги в почве, содержащей гипс, рекомендуется проводить, высушивая почву при температуре 60 - 65°C, а не 100-105°C. Полученный результат умножают на эмпирический коэффициент (1,23), который учитывает неполное удаление из почвы гигроскопической влаги.

Методика определения гигроскопической влаги

Навеску почвы 2-5 г берут на аналитических весах в предварительно высушенных при температуре 100-105°C и взвешенных стеклянных бюксах (бюксы взвешивают с крышками). Бюксы с почвой на протяжении 5 ч. выдерживают в сушильном шкафу при температуре 100-105°C. С помощью щипцов с резиновыми наконечниками бюксы вынимают из сушильного шкафа, закрывают крышками, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Выдержка почвы на протяжении 5 ч. при температуре 100-105°C приводит к полной потере гигроскопической влаги. Если необходимо проверить полноту удаления гигроскопической влаги, бюксы с грунтом снова ставят в сушильный шкаф на 1,5-3 ч. и взвешивают. Высушивание прекращают, если масса равняется или больше результата предыдущего взвешивания (увеличение массы может состояться за счет окисления некоторых компонентов почвы). Расчеты массовой доли гигроскопической влаги (%) проводят по уравнению:

$$W\% = \frac{(m - m^1) \cdot 100}{m^1}, \quad (4)$$

где m - масса воздушно-сухой почвы, г; m^1 - масса высушенной почвы, обратите внимание, что при расчете за 100 % почвоведы принимают массу высушенной, а не воздушно-сухой почвы.

Потери при прокаливании и выражение результатов анализа на прокаленную почву

Для эколога важно не только получить правильные результаты анализа, а и уметь грамотно читать или интерпретировать их. В процессе почвообразования происходит дифференциация почвенного профиля на генетические горизонты. Она обусловлена перераспределением химических соединений. Оценить процессы перемещения веществ, в пределах почвенной толщи, помогает валовый анализ почв. При его проведении определяют общее или валовое содержание элемента в почве. Результаты валового анализа могут быть выражены в процентах на высушенную почву, но часто их представляют в процентах на прокаленную почву. Для того, чтобы выразить результаты анализа на прокаленную почву, ее выдерживают при 750-800°C и находят массовую долю летучих компонентов, которую принимают за потерю при прокаливании (m). Результаты определения потерь при прокаливании выражают в процентах на высушенную почву. Потери при прокаливании некарбонатных почв включает гумус и химически связанную воду, то есть группу OH^- , входящую в состав молекул и при прокаливании выделяется в виде H_2O . Содержание химически связанной воды может дать ценные сведения о минералогическом составе почв, особенно при анализе илистой и коллоидной фракции. Содержание химически связанной воды вычисляют, вычитая от потерь при прокаливании (%) массовую

долю (%) гумуса. При анализе карбонатных почв в потери при прокаливании входит также CO_2 карбонатов, при анализе засоленных почв- хлориды.

Чтобы осуществить перерасчет на прокаленную почву, результаты анализа, выраженные на высушенную почву, умножают на коэффициент

$$K = \frac{100}{100 - nn}, \quad (5)$$

где nn - потери при прокаливании, выраженные в процентах на высушенную почву.

Результаты анализа на безгумусную и безкарбонатную почву умножают на коэффициент:

$$K = \frac{100}{100 - [\text{гумус}] - [\text{CaCO}_3]}, \quad (6)$$

где $[\text{гумус}]$ и $[\text{CaCO}_3]$ массовые доли гумуса и CaCO_3 , выраженные в процентах к высушенной почве. На этот коэффициент умножают результаты определения всех химических элементов, кроме кальция, так как результат определения валового содержимого кальция представляет собой сумму кальция карбонатов и кальция, входящего в состав силикатов и других соединений. На коэффициент K умножают массовую долю (%) некарбонатного кальция, которую вычисляют по разнице между общим количеством кальция в почве и кальцием, входящем в состав карбонатов.

Методика определения потерь при прокаливании

Навеску (около 1 г) почвы, растертую до состояния пудры, берут на аналитических весах в доведенному до постоянной массы фарфоровом тигле. Тигель ставят в слабо нагретую муфельную печь и прокаливают при температуре $750-800^\circ\text{C}$ на протяжении 2-3 ч. Тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Затем тигель с почвой снова прокаливают 0,5-1 часа, охлаждают и взвешивают. Так как прокаленная почва гигроскопична, взвешивание после второго прокаливания проводят быстро, предварительно поставив на чашку весов гири на основе результатов первого взвешивания. Потерю при прокаливании выражают в процентах к высушенной почве. Поскольку при прокаливании воздушно-сухой навески удаляется и гигроскопическая влага, необходимо из массовой доли улетучивающихся компонентов, в процентах на высушенную почву, вычесть массовую долю (%) гигроскопической влаги. Тогда для вычисления nn можно использовать уравнение

$$nn\% = \frac{m^1 \cdot 100}{m} \cdot \frac{100 + W}{100} - W = \frac{m^1 \cdot (100 + W)}{m} - W, \quad (7)$$

где m^1 – масса летучих компонентов из почвы при прокаливании, г; m – навеска воздушно-сухой почвы, г; W – массовая доля (%) гигроскопической

влаги; $100+W/100$ – коэффициент пересчета результатов на высушенную почву.

Контрольные вопросы

1. Особенности отбора проб почвы.
2. Роль процесса измельчения проб почвы во время проведения химического анализа.
3. Что такое генеральная проба?
4. Отличие лабораторной пробы от генеральной.
5. Что такое гигроскопическая влага?
6. Порядок расчетов количества гигроскопической влаги.
7. Опишите особенности процесса высушивания почвы.
8. Приведите методику определения гигроскопической влаги.
9. Для чего используется валовый анализ почв?
10. Сущность методики определения потерь при высушивании.

Лабораторная работа № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Термин «тяжелые металлы» связан с высокой относительной атомной массой. Эта характеристика, по обыкновению, отождествляется с представлением о высокой токсичности. Одним из признаков, позволяющим относить металлы к тяжелым, является их плотность. В современной цветной металлургии различают тяжелые цветные металлы - плотность 7,14-21,4 г/см³ (цинк, олово, медь, свинец, хром и др.) и легкие цветные металлы - 0,53-3,5 г/см³ (литий, бериллий и т.п.).

Согласно одной классификации, к группе тяжелых металлов принадлежит больше 40 элементов с высокой относительной атомной массой и относительной плотностью более 6. По другой классификации, в эту группу включают цветные металлы с плотностью большей, чем у железа (свинец, медь, цинк, никель, кадмий, кобальт, олово, сурьма, висмут, ртуть).

Прежде всего, представляют интерес те металлы, которые наиболее широко и в значительных объемах используются в производственной деятельности и в результате накопления во внешней среде представляют серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсичных свойств. К ним относят свинец, ртуть, кадмий, цинк, висмут, кобальт, никель, медь, олово, сурьму, ванадий, марганец, хром, молибден и мышьяк.

Формы нахождения в окружающей среде. В атмосферном воздухе тяжелые металлы присутствуют в форме органических и неорганических соединений в виде пыли и аэрозолей, а также в газообразной элементной форме (ртуть). При этом аэрозоли свинца, кадмия, меди и цинка состоят преимущественно из субмикронных частичек диаметром 0,5-1 мкм, а аэрозоли никеля и кобальта - из крупнодисперсных частичек (более 1 мкм), которые образуются в основном при сжигании дизельного топлива.

В водных средах металлы присутствуют в трех формах: взвешенные частички, коллоидные частички и растворенные соединения. Последние представлены свободными ионами и растворимыми комплексными соединениями с органическими (гуминовые и сульвокислоты) и неорганическими (галогениды, сульфаты, фосфаты, карбонаты) лигандами. Большое влияние на содержание этих элементов в воде оказывает гидролиз, во многом определяющий форму нахождения элемента в водной среде. Значительная часть тяжелых металлов переносится поверхностными водами во взвешенном состоянии.

Сорбция тяжелых металлов донными отложениями зависит от особенностей состава последних и содержания органических веществ. В конце концов, тяжелые металлы в водных экосистемах концентрируются в донных отложениях и биоте.

В почвах тяжелые металлы содержатся в водорастворимой, ионообменной

и непрочной адсорбированной формах. Водорастворимые формы, как правило, представлены хлоридами, нитратами, сульфатами и органическими комплексными соединениями. Кроме того, ионы тяжелых металлов могут быть связаны с минералами как часть кристаллической решетки.

Источники. Добыча и переработка не является мощнейшим источником загрязнения среды металлами. Валовые выбросы от этих предприятий значительно меньше выбросов от предприятий теплоэнергетики. Процесс сжигания угля является главным источником поступления в биосферу многих металлов. В угле и нефти присутствуют все металлы. Значительно больше, чем в почве, токсичных химических элементов, включая тяжелые металлы, содержится в золе электростанций, промышленных и бытовых топках. Особое значение при сжигании топлива имеют выбросы в атмосферу. Например, количество ртути, кадмия, кобальта, мышьяка в них в 3-8 раз превышает количество добытых металлов. Известны данные о том, что только один котлоагрегат современной ТЭЦ, работающий на угле, за год выбрасывает в атмосферу в среднем 1-1,5 т паров ртути. Тяжелые металлы содержатся и в минеральных удобрениях.

Наряду со сжиганием минерального топлива самым важным путем техногенного рассеивания металлов является их выброс в атмосферу при высокотемпературных технологических процессах (металлургия, обжиг цементного сырья и т.п.), а также транспортировка, обогащение и сортировка руды.

Техногенное поступление тяжелых металлов в окружающую среду происходит в виде газов и аэрозолей (возгонка металлов и пылевидных частичек) и в составе сточных вод.

Металлы сравнительно быстро скапливаются в почве и крайне медленно выводятся из нее: период полувыведения цинка - до 500 лет, кадмия - до 1100 лет, меди - до 1500 лет, свинца - до нескольких тысяч лет.

Существенный источник загрязнения почвы металлами - применение удобрений из шламов, полученных из промышленных и канализационных очистительных сооружений.

В выбросах металлургических производств тяжелые металлы находятся, в основном, в нерастворимой форме. По мере удаления от источника загрязнения наиболее большие частицы оседают, часть растворимых соединений металлов увеличиваются и устанавливаются соотношения между растворимой и нерастворимой формами.

Аэрозольные загрязнения, поступающие в атмосферу, удаляются из нее путем естественных процессов самоочищения. Важную роль при этом играют атмосферные осадки.

Дальность распространения и уровня загрязнения атмосферы зависят от мощности источника, условий выбросов и метеорологической обстановки. По мере удаления от источников загрязнения уменьшение концентраций аэрозолей металлов в атмосферном воздухе чаще происходит по экспоненте, вследствие чего зона их интенсивного влияния, в которой имеет место превышение ПДК, сравнительно небольшая.

В условиях урбанизированных зон суммарный эффект от регистрируемого загрязнения воздуха является результирующей составляющей множества полей рассеивания и обусловлен удалением от источников выброса, градостроительной структурой и наличием необходимых санитарно-защитных зон вокруг предприятий.

Естественное (фоновое) содержание тяжелых металлов в незагрязненной атмосфере представляет тысячные и десятитысячные доли микрограмма на кубический метр и ниже. Такие уровни в современных условиях на сколь угодно обжитых территориях практически не наблюдаются. Фоновое содержание свинца принято равным $0,006 \text{ мкг/м}^3$, ртути – $0,001-0,8 \text{ мкг/м}^3$ (в городах на несколько порядков выше). К основным отраслям, с которыми связано загрязнение окружающей среды ртутью, относят горнодобывающую, металлургическую, химическую, приборостроительную, электровакуумную и фармацевтическую.

Наиболее интенсивные источники загрязнения окружающей среды кадмием - металлургия и гальванопокрытия, а также сжигание твердого и жидкого топлива. В незагрязненном воздухе над океаном средняя концентрация кадмия составляет $0,005 \text{ мкг/м}^3$, в сельских местностях – до $0,05 \text{ мкг/м}^3$, а в районах размещения предприятий, в выбросах которых он содержится (цветная металлургия, ТЭЦ, что работают на угле и нефти, производство пластмасс и т.п.), и промышленных городах - до $0,3-0,6 \text{ мкг/м}^3$.

Атмосферный путь поступления химических элементов в окружающую среду городов является ведущим. Однако уже на небольшом удалении, в частности, в зонах пригородного сельского хозяйства, относительная роль источников загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами может измениться и самую большую опасность будут представлять сточные воды и отходы, которые скапливаются на свалках и применяются в качестве удобрений.

Максимальную способность концентрировать тяжелые металлы имеют зависшие вещества и донные отложения, затем планктоны, бентос и рыбы.

Осадки. Зона максимальных концентраций металлов в воздухе распространяется до 2 км от источника. В ней содержимое металлов в приземном пласте атмосферы в 100-1000 раз выше местного геохимического фона, а в снеге - в 500-1000 раз. На удалении 2-4 км располагается вторая зона, где содержимое металлов в воздухе приблизительно в 10 раз ниже, чем в первой. Намечается третья зона протяженностью 4-10 км, где лишь отдельные пробы показывают повышенное содержание металлов. По мере удаления от источника соотношения разных форм рассеивающихся металлов изменяются. В первой зоне водорастворимые соединения составляют всего 5-10 %, а основную массу выпадений образуют мелкие пылевидные частицы сульфидов и оксидов. Относительное содержание водорастворимых соединений возрастает с расстоянием. Поэтому большую роль играет метод отбора проб.

Отбор проб из гомогенных газов и жидкостей.

При отборе пробы из жидкостей необходимо предварительно перемешать анализируемый материал. В тех случаях когда это невозможно, необходимо отобрать несколько проб на разной глубине. Нужно иметь в виду, что содержание газов (кислорода) в водных растворах, которые соприкасаются с воздухом (естественных водах) очень сильно зависит от глубины отбора пробы и часто отличается в тысячи раз при изменении глубины отбора пробы всего на 1,0 - 1,5 м.

Промышленные газы можно отбирать по ходу потока для дальнейшего анализа химическими и другими методами.

Отбор проб твердых веществ, металлов и сплавов.

Представительную пробу твердых веществ можно приготовить, отобрав 10 или 2 или 1 % массы анализируемого материала. При транспортировке пробы удобно отбирать с каждой десятой, пятидесятой или сотой емкости.

Представительную пробу металлов и сплавов отбирают путем дробления, распиливания или высверливания.

Самую большую сложность представляет отбор пробы при анализе чугуна, который содержит большое количество углерода, в том числе графита. При распиливании собирают опилки на определенной толщине распиливаемого слитка и распиливание проводят через всю толщину слитка.

При высверливании собирают стружку, пройдя сверлом также через всю толщину слитка, или до половины с одной стороны слитка, а потом до половины с другой стороны слитка (необязательно в том же месте). Потом стружку измельчают, перемешивают и отбирают лабораторную пробу для анализа.

Подготовка лабораторной пробы для анализа.

Отобранная первичная проба может весить десятки и даже сотни килограмм. Лабораторную пробу готовят последовательно измельчая и сокращая первичную. С целью уменьшения размера частиц и увеличения однородности пробы образец сокращают и передают в лабораторию для проведения дальнейшего анализа.

Твердые материалы дробят и растирают. Растирание и перемешивание приводит к гомогенизации лабораторной пробы. Чрезмерное растирание пробы может привести к загрязнению анализируемой пробы материалом ступки. При растирании могут происходить и другие процессы (изменение степени окисления железа, марганца и других элементов). В то же время чем меньше «тонина» растирания, тем легче материал перевести в раствор растворением в кислотах или путем щелочного сплавления с последующим растворением.

Для дробления и измельчения материала лабораторной пробы применяют стальные и чугунные ступки. Растирания проводят обычно в ступках из кварца, яшмы. Мягкие материалы (мел и т.п.) растирают в фарфоровых ступках или шаровых мельницах.

После растирания пробу тщательно перемешивают вручную на листах глянцевого бумаги или на больших фарфоровых пластинах.

Для проведения анализа берут высушенную или воздушно-сухую пробу. В последнем случае необходимо точно определить содержание воды в пробе, иначе нельзя будет рассчитать содержание компонентов в пробе. Если анализируют высушенную или воздушно-сухую пробу, то содержание компонентов рассчитывают на сухую пробу или указывают содержание влаги в ней.

Особенности подготовки пробы при анализе объектов окружающей среды на содержание микроэлементов:

К микроэлементам относятся соединения металлов и некоторых неметаллов, содержание которых в объектах окружающей среды находится в пределах нескольких десятков и менее мкг/л. Некоторые из них относятся к так называемым «биоэлементам» и являются катализаторами или составными частями биохимических процессов в организме людей, животных и растений, и без которых живые организмы развиваться не могут.

В естественных водах микроэлементы находятся в разных формах (гидраты, гидроксо- ионы, комплексы с разными органическими и неорганическими лигандами).

Для анализа микроэлементов в данном случае необходимо перевести все эти формы в единую аналитическую форму.

В почве и донных осадках по обыкновению определяют общее (валовое) содержание микроэлементов и лабильные (подвижные) формы микроэлементов. Иногда отдельно определяют обменные формы и водорастворимые соединения.

При валовом анализе подготовка почвы состоит в сплавлении или кислотной обработке.

Разложение сплавлением проводят следующим образом.

В качестве сплава используется тетраборат стронция (SrB_4O_7). Сплав получают смешиванием тонко измельченных карбоната стронция и борной кислоты и нагреванием в муфельной печи до $300\text{ }^\circ\text{C}$; потом смесь выдерживают при $700\text{ }^\circ\text{C}$ на протяжении 1 часа. Тонко измельченную пробу почвы массой 0,1 г и 0,5 г сплава смешивают и помещают в графитовый тигель, который нагревают в муфельной печи при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ на протяжении 15 минут до получения полностью прозрачного сплава. Затем сплав выливают в разбавленную азотную кислоту (20-30 мл) концентрацией (1:100). В тигель помещают 5-10 мл разбавленной азотной кислоты для растворения остатков сплава и после растворения прибавляют к первому раствору. Все растворы перемешивают и разбавляют до объема 200 мл. Этот раствор используют для определения элементов.

При кислотном разложении предварительно растертую пробу прокаливают на протяжении 2-3 часов при температуре $450\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ в муфельной печи. Определяют потерю массы при прокалке. Затем пробу обрабатывают 5-ю мл «царской водки» и 15-ю мл 40 % плавиковой кислоты и выпаривают до образования сухого остатка. Сухой остаток растворяют в разбавленной соляной кислоте и определяют отдельные элементы.

Для определения подвижных форм тяжелых металлов используют

кислотные, солевые и водные вытяжки из почв.

Вместо сплавления или полного разложения почв для определения некоторых металлов используют вытяжку 1 М соляной или азотной кислот. В сильно загрязненных почвах вытяжка 1 М азотной кислоты вытягивает 90-95 % тяжелых металлов. Вытяжку готовят при соотношении почва - раствор = 1:10, смесь выдерживается сутки или взбалтывают на протяжении 1,5 часа.

Подвижные, доступные растениям элементы определяют в вытяжках ацетатно-аммонийного буферного раствора с $\text{pH} = 4,8$ при соотношении почва: раствор = 1:10.

Водорастворимые соединения элементов определяют в водных вытяжках из почв.

Ход работы

Взвесить рассчитанную навеску почвы для приготовления кислотной вытяжки 1 М соляной кислоты (объем кислоты 50 мл).

Растворить навеску почвы в кислоте в 0,5 л пластиковой бутылке и поставить в взбалтыватель на 1,5 часа.

После отстаивания пробу отфильтровать в специальный стакан через бумажный фильтр.

Налить по 15 мл исследуемой пробы в три фарфоровые чашки для выпаривания.

В четвертой чашке приготовить холостую пробу. Для этого налить в чашку 15 мл дистиллированной воды.

В пятой чашке приготовить контрольную пробу. Для этого налить в нее рассчитанное количество стандартного раствора анализируемого элемента и добавить 15 мл дистиллированной воды к общему объему.

В каждую чашку добавить по 2 мл концентрированной серной и азотной кислот и поставить на водяную баню для испарения (под вытяжкой!) до появления белых паров серной кислоты.

Добавить еще в каждую чашку по 2 мл концентрированной азотной кислоты и 30 % пероксида водорода.

Смочить сухой остаток 1 мл концентрированной соляной кислоты и испарять насухо.

Остаток растворить в дистиллированной воде, количественно перенести в соответствующую мерную колбу на 25 мл. Для этого не менее 8 раз ополаскивают чашку 1-2 мл дистиллированной воды и потом доводят до метки. Полученные 5 растворов анализируют.

Контрольные вопросы

1. Какие элементы принадлежат к понятию «тяжелые металлы».
2. Формы нахождения «тяжелых металлов» в воздухе.
3. Формы нахождения «тяжелых металлов» в воде.
4. Формы нахождения «тяжелых металлов» в донных отложениях и почве.

5. Источника загрязнения атмосферного воздуха.
6. Источника загрязнения почв.
7. Особенности загрязнения окружающей среды через осадки.
8. Сущность процесса отбора проб из гомогенных газов и жидкостей.
9. Особенности отбора проб твердых веществ, металлов и сплавов.
10. Порядок подготовку лабораторной пробы для анализа.
11. Особенности подготовки пробы при анализе объектов окружающей среды на содержание микроэлементов.
12. Приведите последовательность операций при подготовке почвы для валового анализа с помощью сплавления.
13. Опишите подготовку почвы при валовом анализе с помощью кислотного разложения.
14. Перечислите особенности определения некоторых металлов с помощью кислотной обработки.
15. Какие существуют методы подготовки проб для анализа, кроме кислотной обработки.
16. Опишите методику определения «тяжелых металлов»

Лабораторная работа № 3 **ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ** **ИК – СПЕКТРОСКОПИИ**

Инфракрасная спектроскопия. Общие понятия

Спектроскопия — это наука о взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, которое дает информацию о самом веществе, атомах и молекулах, составных вещества, о его строение и свойствах. Спектроскопия использует весь диапазон электромагнитного излучения, включая гамма-лучи, рентгеновские лучи, инфракрасные лучи, видимые и ультрафиолетовые лучи, микроволновое излучение и радиочастоты. Метод абсорбционной спектроскопии основан на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

В зависимости от объекта исследования спектроскопия подразделяется на атомную и молекулярную. Атомная спектроскопия изучает строение и свойства атомов, молекулярная - строение и свойства молекул. Методом спектроскопии является спектральный анализ. В спектральных методах анализа используется способность атомов и молекул поглощать и излучать электромагнитное излучение.

Инфракрасная спектроскопия - раздел спектроскопии, который включает в себя получение и изучение инфракрасных спектров. Инфракрасная спектроскопия занимается, главным образом, изучением молекулярных спектров излучения, поглощения и отражения, так как в инфракрасной области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул. Инфракрасная спектроскопия является такой же специфической характеристикой, как «отпечатки пальцев человека». По спектрам вещество может быть идентифицировано, если известен его спектр. Метод инфракрасной спектроскопии позволяет определить состояние воды в минерале, характер изоморфных примесей, степень структурной упорядоченности, отношение минералов к определенному структурному типу и др.

Колебательные переходы и соответствующие им колебательные спектры молекул можно получить как при непосредственном поглощении веществом инфракрасного излучения (диапазон волн 2,5-25 мкм; по обыкновению используют не длину волны, а величину ей обратную - волновое число (приведенному интервалу длин волн отвечает диапазон волновых чисел 4000 -400 см⁻¹), так и при поглощении видимого и ультрафиолетового излучения. В последних случаях лишь часть поглощенной энергии тратится на возбуждение молекул, большая часть реемитируется веществом. Согласно этому колебательная спектроскопия делится на инфракрасную (ИК) и спектроскопию комбинационного рассеивания (КР).

Вследствие упрощения получения спектров и технического совершенства приборов самое большое распространение приобрел методы ИК - спектроскопии. Однако часто необходимым оказывается общее применение обеих методов. На рисунке 1 представлена схема энергетических уровней в

атоме (молекуле).

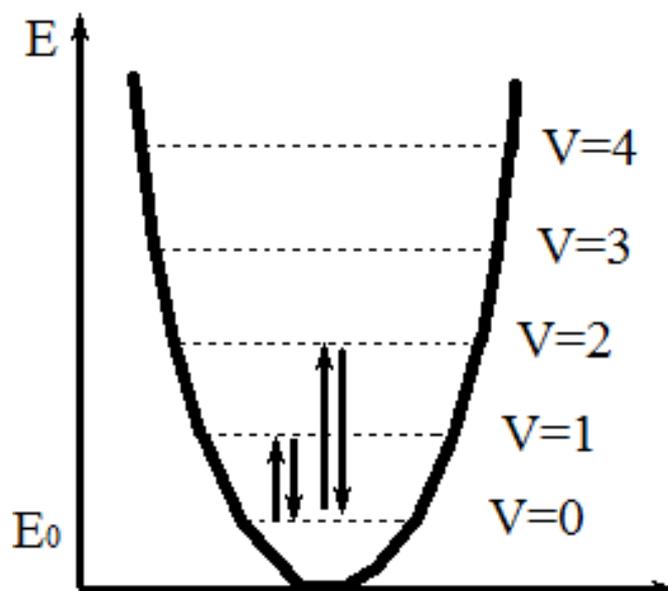


Рисунок 1 - Энергетические уровни в атоме

Находясь на нулевом колебательном уровне V_0 молекула не излучает и не поглощает энергию.

При поглощении кванта излучения молекула переходит на более высокий колебательный уровень. Большинство регистрируемых спектрометром полос поглощения обусловлено переходом $V_0 \rightarrow V_1$.

Не всякое колебание молекул, приводит к появлению полосы поглощения в ИК спектре. Если при этом меняется распределение электрического заряда и молекула представляет собой колеблющийся диполь, то такое колебание активно в ИК спектре.

Чем больше атомов в молекуле, тем сложнее перераспределение энергии по связям, вовлеченным в колебание.

Точная интерпретация спектров сложных молекул требует трудоемкого анализа колебаний и сложных расчетов. Поэтому ИК - спектры часто интерпретируются на основе привлечения некоторых эмпирических закономерностей. При такой интерпретации спектров молекул самым важным понятием является понятие характеристичности колебаний. При сравнении большого числа спектров разных молекул обнаружено, что колебательные полосы определенных групп атомов имеют приблизительно одинаковые частоты и мало зависят от характера окружающих их групп. Такие полосы поглощения называются характеристическими. Энергия характеристического колебания сосредоточена в основном на одной определенной связи, так что ковалентная связь некоторых атомов А-В в молекуле можно рассматривать как некоторую независимую молекулу и ее частоту можно рассчитать, не учитывая того, что и другие атомы входят в молекулу, а энергия колебаний обусловлена другими, кроме А и В, атомами. Характеристическими являются колебания при участии атомов водорода и дейтерия, а также при участии группировок,

содержащих двойные и тройные связи - OH, NH, SH, CH, C = C, C = O, C = N, C = C = O, N = O, S = O, P = O и др. Наборы частот характеристических колебаний сведены в корреляционные таблицы.

Колебания делятся на валентные, при которых преимущественно меняются длины связей, и деформационные, при которых самое большое изменение характерно для величин валентных углов. Валентные колебания подразделяется на симметричные и асимметричные, а деформационные на крутильные, маятниковые и др. Самыми важными характеристиками полосы поглощения являются следующие:

- 1) частота колебания (более точно - волновое число) в максимуме поглощения ν_{max} ;
- 2) пиковая интенсивность в максимуме поглощения и связанные с ней величины - оптическая плотность D и мнимый коэффициент экстинкции ϵ ;

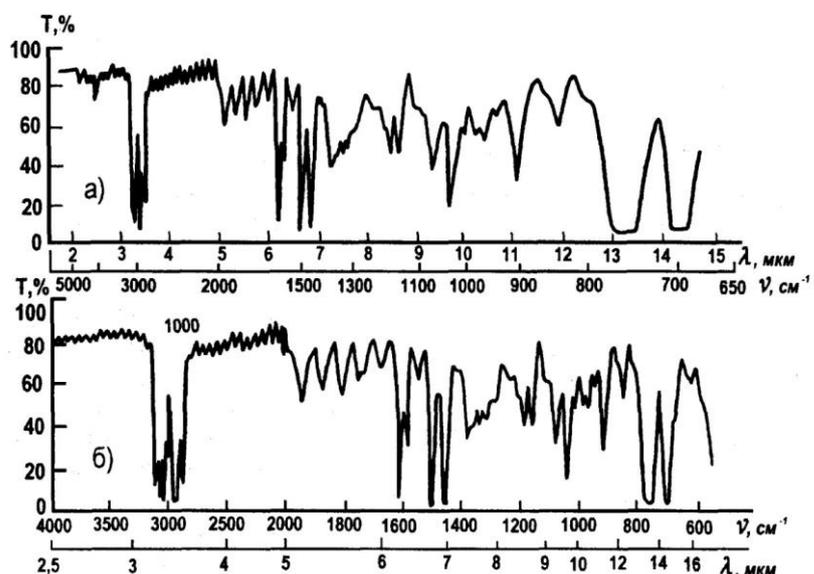
$$D = \lg(I_0/I) \quad (1)$$

$$D = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2)$$

где c - концентрация, l - длина поглощающего пласта.

- 3) ширина полос поглощения (иногда называют полуширокой), выраженная в см^{-1} на середине ее высоты, когда последняя выражена в единицах относительной плотности, то есть когда $D = 0,5D_{max}$

На рисунке 2 представлены примеры спектров поглощения веществ.



а – в шкале длин волн; б – в шкале частот

Рисунок 2 – Примеры спектров поглощения веществ

Основные характеристики электромагнитного излучения

Электромагнитное излучение имеет такие основные параметры: длина волны, частота или волновое число и соответствующая им энергия излучения E .

Длина волны - расстояние, которое проходит волна за время одного периода. Основными единицами измерения длин волн в УФ и видимой области являются нанометры ($1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м}$), в ИК-области микрометры ($1\text{ мкм} = 10^{-6}$). Длина волны зависит от показателя преломления среды, в которой распространяется излучение. Скорость распространения излучения в разных средах разная, поэтому для характеристики определенного участка спектра используют частоты или волновые числа, не зависящие от среды.

Частота излучения - число колебаний в одну секунду. Частота измеряется в обратных секундах с^{-1} или герцах ($1\text{ Гц} = \text{с}^{-1}$).

Волновое число показывает, какое число длин волн приходится на 1 см пути излучения в вакууме. Размерность волновых чисел – см^{-1} .

Энергия излучения - $E = h \cdot \nu$, где h - постоянная Планка ($h = 6,62 \times 10^{-31}\text{ Дж}\cdot\text{с}$).

Набор длин волн (или частот) представляет собой спектр излучения. Деление электромагнитного спектра на ряд областей (табл. 1) не является резким и связано, главным образом, со способом получения и регистрации излучения разных длин волн (или частот) и с использованием различных оптических материалов.

Таблица 1 Длины волн электромагнитного излучения

Вид излучения	Диапазон длины волн
Гамма-излучение	10^{-2} нм
Рентгеновское	$10^{-2} - 1\text{ нм}$
Ультрафиолетовое	$5-400\text{ нм}$
Видимое	$400-750\text{ нм}$
Инфракрасное	$760\text{ нм} - 300\text{ мкм}$
Микроволновое	$300\text{ мкм} - 300\text{ мм}$
Радиоволны	от 300 мм до нескольких километров

Молекулярные спектры. Метод ИК - спектроскопии

Оптические спектры молекул формируются при изменении трех видов внутренней энергии молекул: энергии электронов; энергии колебания атомов в молекуле относительно некоторого положения равновесия; энергии вращения всей молекулы, подобно волчку, вокруг своей собственной оси, то есть

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{к}} + E_{\text{вр}} \quad (3)$$

Каждому из этих видов внутренней энергии для молекул данного вещества отвечает свой набор энергетических уровней. Расстояние между уровнями, их количество и относительное расположение полностью определяется строением молекул вещества.

Возбуждая тот или другой вид внутренней энергии молекул, получают молекулярные спектры: вращательные; колебательные; электронные.

Для возбуждения вращательного спектра нужна небольшая энергия 0,005-0,025 эВ, для колебания атомов в молекуле - 0,05-0,5 эВ, для возбуждения электронных спектров - 5-10 эВ. Однако в чистом виде не удастся получить электронные и колебательные спектры. Одновременно с возбуждением колебаний атомов меняется и скорость обращения всей молекулы. Поэтому спектр выходит колебательно-вращательным.

Анализ по молекулярным спектрам поглощения основан на использовании закона Бугера-Ламберта-Бэра.

Для получения спектров поглощения нужно на вещество направить излучение, необходимое для нарушения того или другого вида внутренней энергии. Возбуждение электронных спектров осуществляется ультрафиолетовым и видимым излучениями, колебательные спектры требуют квантов ИК-излучения, вращательные - квантов микроволнового излучения или дальнего ИК-излучения.

В методе ИК-спектроскопии наиболее широкое распространение приобрело исследование ИК-спектров поглощения, которые возникают при прохождении ИК-излучения через вещество. Каждое вещество имеет свой колебательный спектр. Число полос поглощения в спектре, ширина, форма, интенсивность определяются структурой и химическим составом вещества. Это дает возможность по ИК-спектрам проводить качественный и количественный анализы вещества во всех агрегатных состояниях.

Качественный анализ

Для проведения качественного анализа проб по инфракрасным спектрам необходимо провести интерпретацию инфракрасного спектра. При этом необходимо объединение экспериментальных данных с теоретическим расчетом. Изучение инфракрасных спектров веществ в данное время проводится двумя методами: выявлением характеристических частот и сравнением спектров сложных веществ со спектрами индивидуальных соединений.

Метод характеристических частот. Молекулы, которые имеют одни и те же химические группы, часто имеют одинаковые частоты в спектре. Эти частоты называют характеристическими.

Расшифровка инфракрасного спектра проводится таким образом: идентификацию полос поглощения начинают с наиболее сильных и высокочастотных полос в области валентных колебаний OH^- связи. По таблицам характеристических частот полосу поглощения относят к колебанию конкретной связи. Наличие той или другой связи подтверждают деформационной полосой поглощения, которая относится к данной связи.

Метод сравнения. Идентификация неизвестного соединения по инфракрасному спектру осуществляется сравнением его спектра с эталонными спектрами. Для этого необходима обширная картотека эталонных спектров; при этом самым важным фактором является стандартность условий их регистрации. В данное время есть многочисленные атласы органических и неорганических соединений.

Идентификация веществ по инфракрасному спектру является полностью достоверной только при точном совпадении исследуемого спектра со спектром эталона по положению (частоте), формой и относительной интенсивности всех полос, то есть всей спектральной кривой.

Используемые приборы

Спектральные приборы предназначены для проведения исследований излучения, которое выпускается разными веществами или трансформированного в результате взаимодействия этого излучения с веществом.

Яркий пучок света от источника со сплошным спектром излучения пропускают через исследуемое вещество. При этом часть световой энергии пучка поглощается электронами, атомами, ионами или молекулами вещества; в результате в сплошном спектре состоятся характерные изменения, появятся линии и полосы поглощения. По положению, строению и интенсивности линий поглощения можно узнать о составе и строении вещества.

Принципиальная схема любого спектрального прибора (рис. 3) состоит из трех основных частей: осветительной I, спектральной (оптической) II, и приемно-регистрирующей III.

В осветительную часть входят источник света 1 и конденсорные линзы или зеркала 2, равномерно освещающие входную щель прибора 4. В кювете 3 устанавливается исследуемый и эталонный образец.

Спектральная часть (монохроматор) содержит входной объектив 5 и диспергирующую систему 6. Исходный объектив 7. В фокальной плоскости 8 устанавливается регистрирующее устройство 9.

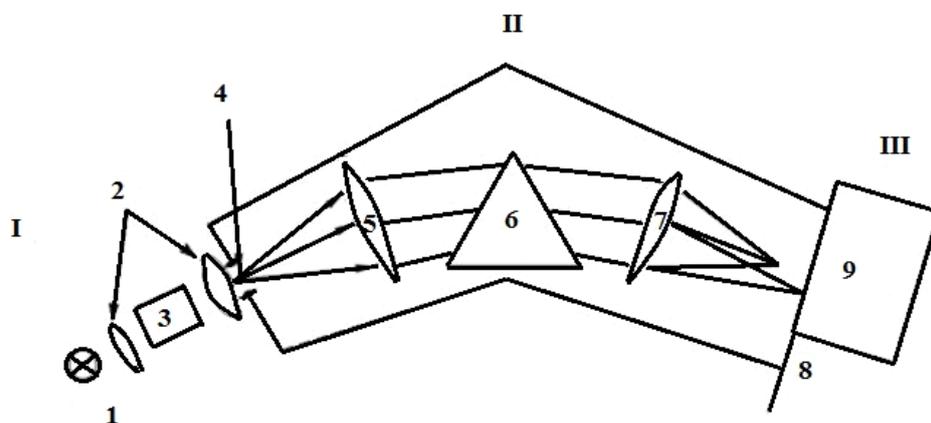


Рисунок 3 – Принципиальная схема спектрального прибора

Конструкция спектрального прибора определяется его оптической схемой, методом регистрации спектра и видом спектрального анализа.

Спектр может регистрироваться визуально, фотографически и фотоэлектрически.

Источники излучения. В молекулярной спектроскопии используются два типа источников излучения - тепловые и газоразрядные. Тепловые имеют

бесперывный спектр, газонаполненные - линейчатый. В видимой и близкой ИК-областях применяются газонаполненные лампы с вольфрамовой нитью, в коротковолновом и среднем областях - штифт Нерста, силитовый стержень (глобар). Изготавливается он из карбида кремния, диаметр его равен 4-6 мм.; рабочее напряжение 35-50 В, сила тока 3-5 А, мощность излучения 150-250 Вт, температура 1200°С.

Монохроматор - оптический прибор, позволяющий проводить измерение в широкой спектральной области и в очень узком интервале длин волн. Основным элементом монохроматора является диспергирующая система в виде призмы или дифракционных решеток. Фокусирующими элементами служат зеркала, потому что невозможно изготовить линзы, которые были бы прозрачны в обычно используемом инфракрасном диапазоне частот.

Приемники излучения делятся на тепловые и фотоэлектрические. В ИК-областях спектра в качестве приемника применяются фотоэлементы, болометры. Принцип действия болометра состоит в изменении электрического сопротивления термочувствительного элемента при нагревании. Инфракрасное излучение, которое попадает на болометр, вызывает слабый ток малого напряжения, который усиливается с помощью усилителя переменного тока с дальнейшей записью спектральной кривой.

Регистрация спектров поглощения. По обыкновению спектр записывается с помощью самописца в координатах $k = f(\lambda)$ или $k = f(\nu)$. Спектрофотометры по способу записи делятся на однолучевые и двухлучевые. Современные двухлучевые спектрофотометры позволяют автоматически зарегистрировать инфракрасные спектры поглощения твердых, жидких веществ в процентах пропускания в разном диапазоне частот.

Градуирование по обыкновению проводится по эталонным спектрам (нормалях), волновые числа, максимумы, полосы поглощения которых точно известны (например, полистирол).

Спектрофотометр SPECORD 75IR автоматически регистрирует инфракрасные спектры пропускания исследуемых проб в диапазоне волновых чисел $4000 \div 400 \text{ см}^{-1}$.

В спектрофотометре используется двухлучевая схема по принципу оптического дифференцирования. Принципиальная схема данного спектрофотометра приведена на рис. 4.

Исходные с источника излучения (1) лучи, которые направляются цилиндрическими зеркалами (2,3,4,5) в виде двух взаимно параллельных пучков в отверстие диафрагмы корректирования (6) и измерительной диафрагмы (7) перед самыми входными окошками кюветного отсека, дают в исходных окошках этого отсека два идентичных изображения излучаемой площади. В кюветном отделении луч проходит через образец 9 и ослабитель потока 8. Зеркала (10,11,12) направляют эти изображения на зеркальный модулятор (13), представляющий собой плоское полукруглое зеркало, вращающееся вокруг перпендикулярной к отображению плоскости оси со скоростью 750 об/мин. Сложный монохроматор

выделяет из сплошного спектра, исходящего из источника излучения, монохроматический компонент. Вогнутое зеркало (18) направляет прошедшие через апертурную диафрагму (15), бромисто-калиевую линзу (16) и входную щель (17) лучи в виде параллельного пучка на дифракционную решетку (19). В диапазоне волновых чисел работает решетка с 162 штрихами на 1 мм, а в диапазоне 1200-400 см^{-1} - 54 штриха на 1 мм.

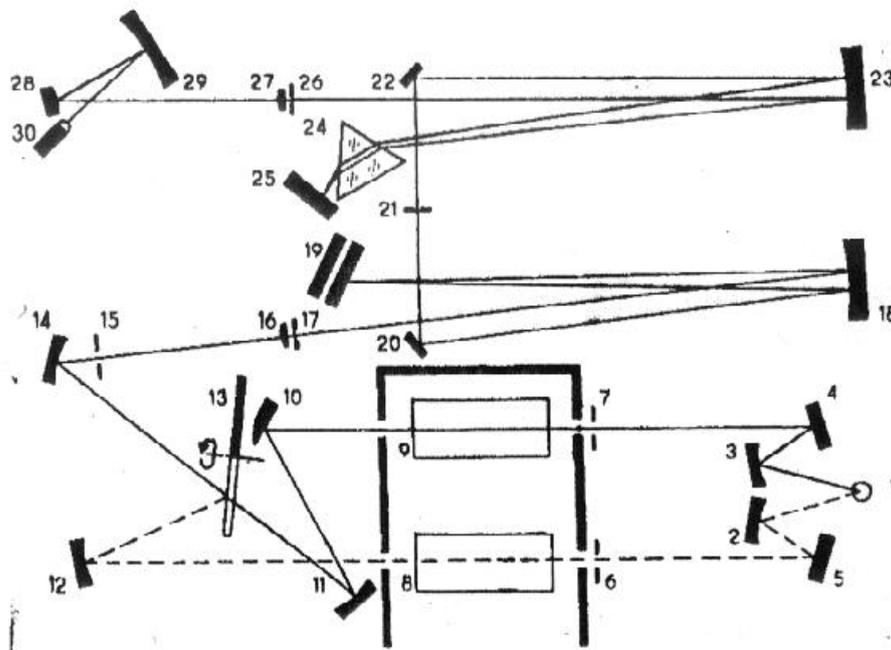


Рисунок 4 - Схема спектрофотометра SPECORD 75IR

Прошедшие через промежуточную щель (21) в призмную часть монохроматора лучи направляются зеркалом (22) на вогнутое зеркало (23). Потом они в виде параллельного пучка пронизывают дважды бромисто-калиевую призму (24). В плоскости исходной щели образовывается входное изображение.

Приемник в виде вакуумного термоэлемента превращает выделенный монохроматором компонент модулированного излучения в электрический сигнал. После усиления и преобразования сигнал приводит в движение перо самописца и на ленте самописца вычерчивается кривая зависимости пропускания от длины волны (волнового числа) (рис. 3.3).

Величина оптической плотности линейно зависит от толщины поглощающего пласта, коэффициента поглощения и концентрации вещества в пробе.

Управление спектрофотометром

Панель управления спектрофотометром (рис. 5) включает такие основные органы управления:

- 1 - кнопка включения прибора;
- 2,3 - кнопка ускоренного движения каретки самописца «вправо-влево»;

- 4 - выключатель автоматического возвращения каретки самописца;
- 5- кнопка пуска развертки спектра;
- 6- кнопка остановки развертки спектра;
- 7- индикатор контроля энергии (при нормальной работе стрелки должны находиться в пределах диапазона, указанного синим цветом);
- 8- регулятор ширины спектральной щели (положение 3 – широкая щель, 1 - узкая);
- 9– переключатель установки коэффициента усиления (выбирается с необходимого соотношения сигнал-шум);
- 10- переключатель режима усиления «ручное-автоматическое» (целесообразно работать в режиме автоматического регулирования усиления, то есть поставить переключатель у положения 1);
- 11- переключатель установки постоянной времени пера самописца (выбор постоянной времени проводится в зависимости от времени записи спектра);
- 12-переключатель замедления записи спектра (позволяет согласовывать скорость регистрации с содержанием спектров, области спектра с большим количеством полос записываются медленнее, чем области с меньшим количеством полос), это позволяет регистрировать спектры без существенных искажений.

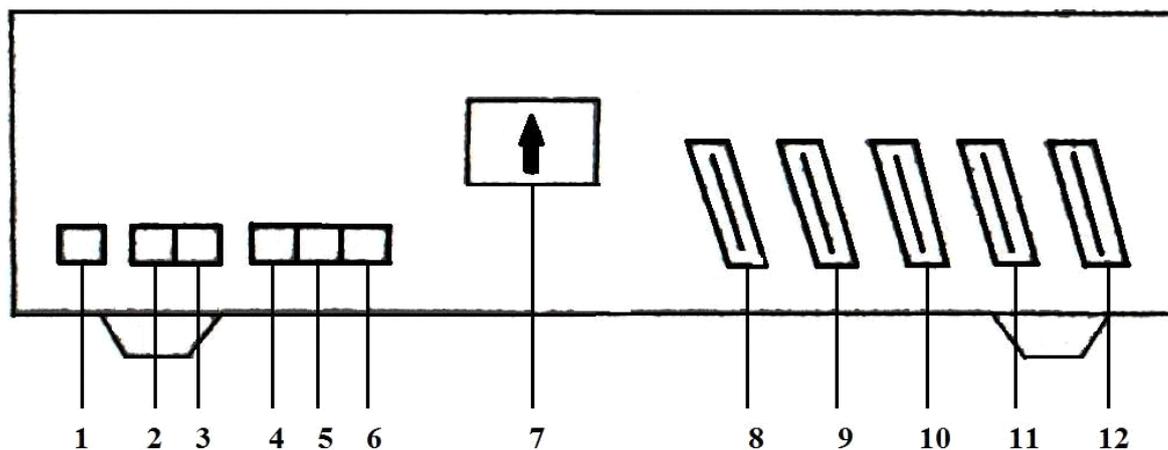


Рисунок 5- Панель управления спектрофотометром

Подготовка к использованию

- кнопкой «Питание» включить спектрофотометр;
- окошко кюветного отделения освободить от сушильных патронов;
- на каретке абсцисс самописца укрепить лист бумаги;
- выбрать ширину щели монохроматора, коэффициент и режим усиления сигналов, постоянную времени пера самописца, коэффициент автоматического замедления;
- установить масштаб записи по оси абсцисс и время записи спектра;
- кнопкой «Быстро назад» довести каретку самописца к ее правому упору, проверяя исходное показание лимба;

- в кюветном отделении в задний держатель вставить эталонную пробу или ослабитель потока излучения;
- совместить перо с началом координатной бумаги;
- кнопкой "Пуск" начать развертывание спектра.

Подготовка проб к анализу

Современные методы препарирования позволяют приготовить образцы твердых, жидких, газообразных веществ, обеспечивающих получение целиком надежных, с высокой точностью воспроизводимых спектров. При записи спектров твердых веществ оптимальной является толщина пласта образца в пределах от десятых долей до нескольких микрон.

При приготовлении порошковых проб необходимо, чтобы части пробы были соизмеримы с длиной волны падающего излучения (2,5-25 мкм), иначе возможно сильное рассеивание инфракрасного излучения частичками порошка. Такой препарат можно получить путем выпаривания препарата на специальной подложке (получение пленок); возможно применение суспензии в вазелиновом масле или прессование таблеток с КВг. Для легколетучих жидкостей используются герметично закрытые кюветы. Газообразные пробы анализируют, заполняя ими газовый кювет.

Дополнительные приспособления: в ИК-спектроскопии в зависимости от поставленных задач и объектов исследования применяется множество дополнительных разных устройств и приспособлений. Для изучения температурной зависимости спектров разных агрегатных состояний вещества и полиморфизма используются печи разных конструкций и систем. Высокотемпературные исследования ИК-спектров требуют очень сложных конструкций печей, изоляций от спектрофотометра во избежание его нагревания.

Для проведения поляризованных измерений в ИК-спектроскопии при исследовании ориентированных образцов используют поляризаторы ИК-излучения.

Объектом анализа по ИК-спектрам могут быть органическое и неорганическое вещество в твердом, жидком и газообразном состоянии. Для записи ИК-спектра пробы необходимо 0,5-3 мг исследуемого вещества.

Приборы, материалы и реактивы: спектрофотометр, агатовая ступка, стекло из бромистого калия, шпатель, вата хлопчатобумажная, вазелиновое масло, тетрагидрид углерода.

Приготовление образцов для спектрометрии

Для изучения спектральных характеристик твердых веществ применяют в основном методику регистрации ИК-спектров поглощения. Поэтому успех спектрометрического исследования в решающей мере зависит от качества и способа приготовления пробы.

При использовании всех методик исследуемые образцы необходимо растереть.

Приготовление суспензии с вазелиновым маслом

Навеску образца (не больше 10-20 мг) растирают в агатовой ступке пестиком сначала медленно, а потом быстрее, превращая ее в мелкий порошок. Дальше образец собирают на дне ступки в плотную лепешечку, прибавляя каплю вазелинового масла. Растирание продолжают до получения однородной полупрозрачной пасты. Последняя наносится тонким слоем на стекло из бромистого калия с помощью шпателя. Паста должна покрывать участок стекла размером 15x 25 мм.

Стекло помещают в кюветодержатель, размещенный в кюветном отделении спектрофотометра.

Недостатком данной методики есть то, что в спектре вазелинового масла наблюдаются полосы поглощения при частотах 3000 см^{-1} и $1400\text{-}1500\text{ см}^{-1}$. Этот факт необходимо учитывать при интерпретации спектров неизвестных веществ.

ВНИМАНИЕ! КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ ПРОМЫВАТЬ КЮВЕТЫ И СОЛЕВЫЕ ПЛАСТИНКИ ВОДОЙ! ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОБРАЗЦА С ПЛАСТИНОК НУЖНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ ВАТУ, СМОЧЕННУЮ ТЕТРАХЛОРИДОМ УГЛЕРОДА

Ход выполнения работы.

Подготовить к работе спектрофотометр согласно п.п. 3.2.

Подготовить образец согласно п.п. 3.4.1, закрепить его в держателе и ввести в канал образцов спектрофотометра.

В канал сравнения поместить ослабитель потока и с помощью специального винта компенсировать потери излучения на образце. Перо самописца при этом необходимо установить на шкале пропуска на уровне приблизительно 70-80 %.

Установить органы управления спектрофотометра:

- регулятор ширины спектральной щели в положение 3;
- переключатель установки коэффициента усиления в положение 1;
- переключатель режимов усиления в положение 1;
- переключатель установки постоянной времени пера самописца в положение 3;
- переключатель замедления записи спектра в положение 0,8 или 1,0.

Записать спектр излучаемого вещества. В том случае, если самые интенсивные полосы образца выходят за диапазон пропуска, который равняется 5-80%, образец нужно подготовить повторно, снова записать спектр.

Составить таблицу, в которую занести значение волновых чисел, соответствующих максимумов полос поглощения (в см^{-1}).

При работе с суспензией в вазелиновом масле отметить на спектре звездочками максимумы полос поглощения вазелинового масла.

Идентифицировать исследуемое вещество, используя таблицу 2.

Таблица 2 Положение полос поглощения некоторых неорганических ионов

Вещество	Волновое число, см ⁻¹
ОН ⁻ (в т. ч. Н ₂ О)	3200 – 3700 (оч. с)
NH ₄ ⁺	3300 – 3030 (оч. с)
CN ⁻ , SCN ⁻ , NCO ⁻	1430 – 1390 (с)
CO ₃ ⁻²	2200 – 2000 (с)
	1450 – 1410 (с)
NO ₂ ⁻¹	880 – 860 (ср)
	1250 – 1230 (оч. с)
NO ₃ ⁻¹	840 – 800 (с)
	1380 – 1350 (оч. с)
SiO ₃ ⁻²	840 – 815 (ср)
	1100 – 900 (ср)
	680 – 610 (с)
HSO ₄ ⁻¹	1200–1050 (ср, две полосы)
	870 – 850 (ср)
PO ₄ ⁻³	600 – 570 (с)
	1025 – 1000 (с, две полосы)
HPO ₄ ⁻² , H ₂ PO ₄ ⁻¹	1100 – 1000 (с)
	1000 – 800 (ср)

Контрольные вопросы

1. Что такое спектроскопия?
2. На какие виды делится спектроскопия в зависимости от объекта исследования.
Что такое ИК – спектроскопия?
Какой диапазон длин волн и волновых чисел метода ИК- спектроскопии?
5. На каком свойстве атомов и молекул основан метод ИК- спектроскопия?
6. Опишите особенности определения веществ методом ИК- спектроскопии.
7. Охарактеризуйте самые важные характеристики полосы поглощения в методе ИК - спектроскопии.
8. Опишите особенности метода характеристических частот при идентификации веществ.
9. Охарактеризуйте принципиальную схему спектрального прибора и его составные части.
10. Приведите схему спектрального прибора SPECORD и опишите ее.
11. Опишите методику подготовки образца для анализа, преимущества и недостатки. Существующие методы подготовки проб.
12. Перечислите последовательность проведения операций при работе на ИК- спектрометре.

Лабораторная работа № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В естественных условиях ртуть мигрирует в трех наиболее распространенных состояниях – Hg^0 (элементарная ртуть), Hg^{2+} (ион ртути), CH_3Hg^+ (ион метилртути). Химические соединения Hg (II) встречаются в природе однозначно чаще, чем Hg (I). В водах между Hg^0 и Hg^{2+} устанавливается равновесие, которое определяется окислительно-восстановительным потенциалом растворов и концентрацией разных веществ, формирующие комплексы с Hg^{2+} . Ионы Hg (II) образуют стойкие комплексы с биологически важными молекулами. Именно высокая химическая родственность ртути (II) и ее метиллированных соединений к биомолекулам в существенной мере определяет токсикологическую опасность ртути в условиях окружающей среды.

Поступающая в окружающую среду с естественных и техногенных источников ртуть и ее соединения подвергаются в ней разным преобразованиям. Неорганические формы ртути (элементарная ртуть Hg^0 и неорганический ион Hg^{2+}) претерпевают превращения в результате окислительно-восстановительных процессов. Пары ртути окисляются в воде в присутствии кислорода в неорганическую ртуть (Hg^{2+}), чему значительной мерой способствуют присутствующие в водной среде органические вещества, которых особенно много в зонах загрязнения. В свою очередь, ионная ртуть, попадающая или образующаяся в воде, способна формировать комплексные соединения с органическим веществом. Наряду с окислением паров ртути, образование Hg^{2+} может происходить при разрушении ртутьорганических соединений.

Неорганическая ртуть Hg^{2+} испытывает два важных преобразования в окружающей среде. Первое – это восстановление из паров ртути. Этот процесс является ключевым в глобальном круговороте ртути. Известно, что некоторые бактерии способны осуществлять это преобразование. Второй важной реакцией, которой подвергается Hg^{2+} в природе, является ее преобразование на метил- и диметилпроизводные и их следующие взаимопревращения один в одного. Эта реакция играет ключевую роль в локальном круговороте ртути. Метиллирование ртути происходит в самых разных условиях: в присутствии и отсутствии кислорода, разными бактериями, в разных водоемах, в почвах и в атмосферном воздухе. Особенно интенсивно процессы метиллирования протекают в верхних слоях более богатых органическим веществом донных отложениях водоемов, в взвешенных в воде веществах, а также в слизи, которая покрывает рыбу. Метиллирование приводит к образованию монометил- и диметилртутных соединений. Монометилртуть (CH_3Hg) чрезвычайно активно накапливается живыми организмами. Факторы биоконцентрирования, то есть отношение содержимого метилртути в тканях рыб к ее концентрации в воде, могут достигать 10000-100000.

Типовые естественные (фоновые) концентрации паров ртути в приземном пласте в атмосферном воздухе по обыкновению составляют 10-15 нг/м³ при

колебаниях от 0,5-1 до 20-25 нг/м³. В зонах загрязнения концентрации возрастают в десятки и сотни раз, а в производственных или загрязненных ртутью помещениях могут достигать экстремально высоких значений (до 1-5 мг/м³).

Главной формой ртути в атмосфере являются пары металла (Hg⁰), меньшее значение имеет ионная форма, органические и неорганические (хлориды, йодиды) вещества. Она также связывается с аэрозолями. В зонах загрязнения концентрации ртути в дождевой воде достигают 0,3-0,5 мкг/л и даже более (при фоне не более 0,1 мкг/л). В городах наблюдается увеличение количества ртути, которую переносят аэрозоли и атмосферная пыль.

Фоновые уровни ртути в естественных почвах зависят от их типа, но в большинстве случаев находятся в пределах 0,01-0,1 мг/кг. Нижние границы характерны для песчаных почв, верхние – для почв, богатых органическими веществами. В зонах загрязнения уровни ртути, особенно в верхних горизонтах почв, увеличиваются в десятки-сотни раз, иногда даже в тысячи раз. В почвах ртуть активно аккумулируется гумусом, глинистыми частичками, может мигрировать вниз по почвенному профилю и поступать в почвенные воды, поглощаться растительностью, в том числе сельскохозяйственной, а также выделяться в виде пара и в составе пыли в атмосферу. При сильном загрязнении почв концентрации ртути в воздухе могут достигать опасных для человека величин.

В поверхностных водах ртуть мигрирует в двух основных фазовых состояниях – в растворе вод (растворенные формы) и в составе суспензии (взвешенные формы). В свою очередь, в растворе вод она может находиться в виде двухвалентного иона, гидроксида ртути, комплексных соединений (с хлором, органическим веществом и др.).

Наиболее высокими концентрациями ртути характеризуются техногенные мулы, активно скапливаются в реках и водоемах, куда поступают сточные воды промышленности. Уровни содержимого ртути в них достигают 100-300 мг/кг и более (при фоне до 0,1 мг/кг). Известны случаи, когда количество ртути, поступающей со сточными водами и накопленное в таких мулах, составляло десятки и сотни тонн. Нормальное функционирование таких рек и водоемов, их практическое использование возможно только при удалении загрязненных отложений. Использование загрязненных ртутью вод для орошения сельскохозяйственных угодий приводит к ее накоплению в сельхозпродукции к уровням, превышающим ПДК.

Типовые фоновые уровни валовой ртути (растворенные формы) в природных пресных водах составляют 0,03-0,07 мкг/л; в донных отложениях рек и пресноводных озер – 0,05-0,1 мг/кг; в пресноводных растениях -0,04-0,06 мг/кг сухой массы. Обычно там, где нет указаний на загрязнение ртутью, ее уровни в питьевых водах редко превышают 0,1 мкг/л.

Определение ртути в водных растворах осуществляется при помощи непламенного атомно – абсорбционного метода анализа, основанного на измерении поглощения излучения с длиной волны $\lambda = 253,7$ нм атомами ртути, которые выделяются из анализируемой пробы после восстановления ртути до элементного состояния.

4.1 Принцип работы анализатора ртути «Юлия -2»

В основу работы анализатора положен непламенный атомно-абсорбционный метод анализа, основанный на измерении поглощения излучения атомами ртути в ультрафиолетовой области спектра.

При подаче питания на лампу-излучатель (рис. 4.1) и фотоэлемент при отключенной газодинамической системе преобразователя (то есть при прохождении через кювету полной энергии излучения лампы) величина фототока, проходящего через измерительный прибор, максимальная. При наличии ртути в анализируемой пробе и после восстановления ее до элементного состояния, микрокомпрессором подается поток воздуха, и ртуть из барботера направляется в кювету, где атомы ртути поглощают излучение лампы, вследствие чего величина электрического тока в цепи фотоэлемента меняется пропорционально концентрации ртути в воздухе, проходящего через кювету. Постепенно по мере выдувания паров ртути из анализируемой пробы, показание измерительного прибора приходят в начальное состояние.

Данный метод позволяет получить только относительные данные, поэтому необходимо предварительное градуирование прибора.

Градуирование проводится путем измерения концентрации ртути в нескольких растворах с известной концентрацией элемента.

4.2 Приготовление калибровочных растворов для построения градуировочных графиков

Все растворы готовят при $20 \pm 2^\circ\text{C}$. После разведения растворы тщательно перемешивают.

4.2.1 Раствор бихромата калия с массовой концентрацией 40 г/л готовят в мерной колбе $V = 25$ мл, тщательно перемешивают и переливают в соответствующий сосуд.

4.2.2. Раствор перманганата калия с массовой концентрацией 5 % готовят в мерной колбе $V = 25$ мл с добавлением 0,1 мл концентрированной соляной кислоты и переливают в соответствующий сосуд.

4.2.3 Для приготовления раствора хлорида олова (готовится непосредственно перед измерением) 0,3 г хлорида олова растворяют в 1 мл дистиллированной воды в мерной колбе на 5 мл, прибавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты и доводят дистиллированной водой до метки.

4.2.4. Раствор для разведения калибровочных растворов готовят, наливая в мерную колбу, вместительностью 1 л, 50 мл концентрированной азотной кислоты, 5 мл раствора бихромата калия с массовой концентрацией 40 г/л и затем доводят до метки дистиллированной водой.

4.2.5 Первый калибровочный раствор (I) с массовой концентрацией 21,6 мг/л готовят из раствора ДСО 3497-86.

4.2.6. Второй калибровочный раствор (II) с массовой концентрацией 1 мг/л готовят из первого калибровочного раствора, несколько мл которого наливают в колбу вместимостью 100 мл и затем доводят до метки раствором для разбавления.

4.2.7. Третий калибровочный раствор (III) с массовой концентрацией 0,005 мг/л готовят со второго калибровочного раствора, 0,5 мл которого наливают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки раствором для разбавления.

4.2.8. Четвертый калибровочный раствор (IV) с массовой концентрацией 0,0075 мг/л готовят со второго калибровочного раствора, 0,75 мл которого наливают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки раствором для разбавления.

4.2.9. Пятый калибровочный раствор (V) с массовой концентрацией 0,01 мг/л готовят со второго калибровочного раствора, 1 мл которого наливают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки раствором для разбавления.

4.2.10. Шестой калибровочный раствор (VI) с массовой концентрацией 0,012 мг/л готовят со второго калибровочного раствора, 1,2 мл которого наливают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки раствором для разбавления.

4.2.11. Седьмой калибровочный раствор (VII) с массовой концентрацией 0,015 мг/л готовят со второго калибровочного раствора, 1,5 мл которого наливают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки раствором для разбавления.

4.3 Проведение измерений

Общая схема прибора приведена на рис. 4.1.

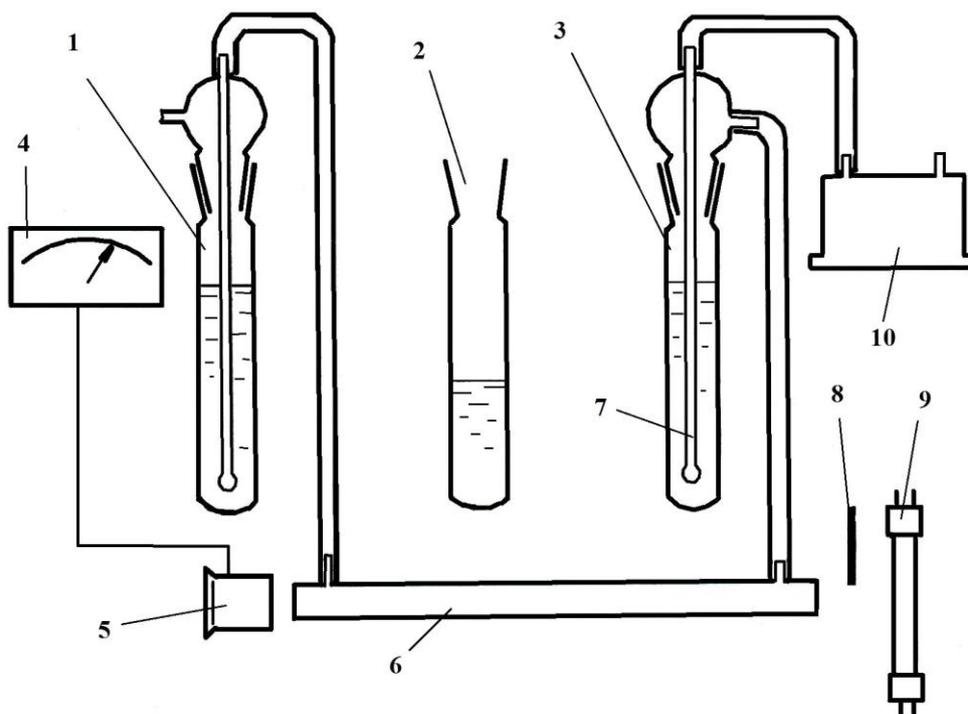
4.3.1 Нажать кнопку включения сети на анализаторе, при этом должен засветиться индикатор включения прибора. Включить измерительный блок.

4.3.2 Зажечь лампу анализатора. Открыть шторку и за свечением в кювете убедиться в загорании лампы.

4.3.3. Закрыть шторку и проверить на измерительном блоке установку нуля.

4.3.4. Открыть шторку и поворотом ручки «Грубо» анализатора установить на цифровом табло измерительного блока цифру в интервале 50,0 - 60,0, после чего дать прогреться прибору на протяжении 30 минут.

4.3.5. Собрать газодинамическую схему анализатора (рис. 4.1)



1 – пробирка для поглощения отработанной ртути с барботером; 2 – пробирка для продувки системы; 3 – пробирка с пробой и барботером; 4 – индикатор; 5 – фотоэлемент; 6 – стеклянный кювет; 7 – барботер; 8 - «шторка» УФ- лампы; 9 – УФ лампа; 10 – микрокомпрессор.

Рисунок 4.1 – Общая схема прибора анализатора ртути «Юлия -2»

4.3.6. Включить микрокомпрессор соответствующей кнопкой, при этом должен засветиться индикатор включения микрокомпрессора.

4.3.7. Проверить герметичность газодинамической схемы анализатора. Для этого ручку «Миним.-Макс.» на передней панели анализатора установить в крайнее левое положение, в пробирке с барботерами налить 2-3 мл воды. Пережать воздухопровод в точке «А», который идет к барботеру для поглощения отработанной ртути. После передавливания воздуховода должно полностью прекратиться барботирование в пробирке с барботером для пробы, что свидетельствует о герметичности газодинамической системы газоанализатора.

4.3.8. Выключить микрокомпрессор, при этом должен погаснуть индикатор включения микрокомпрессора.

4.3.9. Вылить воду из пробирок с барботерами.

4.3.10. Ручками «Грубо» и «Точно» анализатора установить на табло измерительного блока цифру «90», что отвечает 90 относительным единицам пропускания через стеклянный кювет спектральной линии ртути

4.3.11. Ручку «Миним. – макс.» установить в среднее положение и включить микрокомпрессор.

4.3.12. Поместить в пробирку с барботером «1» - 5 мл раствора перманганата калия с массовой концентрацией 5 %.

4.3.13. Поместить в пробирку с барботером «3» - 2 мл анализируемой пробы, 0,3 мл хлорида олова.

4.3.14. Записать показание на цифровом табло при максимальном значении измеренной величины пропуска.

4.3.15. Записать показание на цифровом табло при минимальном значении измеренной величины пропуска.

4.3.16. Занести снятые данные в таблицу 4.1.

4.3.17. После окончания измерения поместить барботер с пробирки «1» в пустую пробирку «2» и продуть газодинамическую систему анализатора до установления показания на цифровом табло измерительного блока цифры «90». Время дополнительного продува 5-7 минут.

4.3.18. Повторить вышеперечисленные операции для всех приготовленных исследуемых растворов.

4.4 Ход выполнения лабораторной работы

4.4.1. Приготовить растворы, как описано ранее.

4.4.2. Приготовить холостую и контрольную пробы согласно общепринятым положением.

4.4.3. Выполнить измерения на анализаторе.

4.4.4. Построить калибровочный график согласно данным таблице 4.1 (столбцы 2 и 5) и определить концентрацию ртути в исследуемом растворе.

Пример калибровочного графика приведен на рисунке 4.2. Калибровочный график позволяет устанавливать концентрацию C_x определяемого компонента по измеренному значению ΔI_x для исследуемого раствора, не вдаваясь к вычислению, то есть находить значение концентрации по точке на оси абсцисс, отвечающей вымеренным значениям величины.

Таблица 4.1 Данные измерений сигналов измерительного прибора

№ п/п	Концентрация раствора, мг/л	Показатели прибора при максимальном значении измерительной величины прохода (max)	Показания прибора при минимальном значении измерительной величины пропуска (min)	$\Delta I = \max - \min$
1	2	3	4	5

ΔI

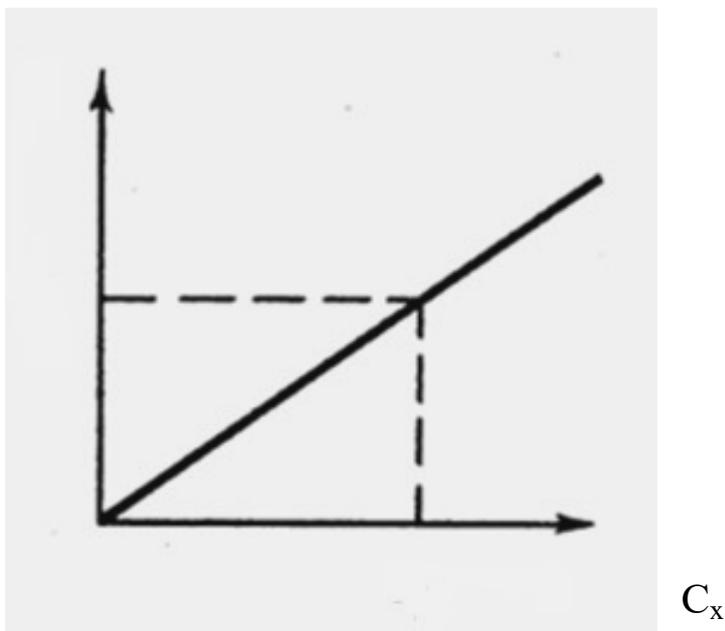


Рисунок 4.2 – Пример калибровочного графика

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте наиболее распространенные соединения ртути в естественной среде.
2. Особенности трансформации неорганических форм ртути.
3. Охарактеризуйте два важных вида преобразований иона Hg^{2+} в окружающей среде.
4. Охарактеризуйте процесс метиллирования ртути в окружающей среде.
5. Приведите фоновые концентрации паров ртути в приземном пласте атмосферного воздуха.
6. Охарактеризуйте фоновые уровни ртути в естественных почвах.
7. Охарактеризуйте основные фазовые состояния миграции ртути в поверхностных водах.
8. На чем основан метод определения ртути в водных растворах.
9. Охарактеризуйте принцип работы анализатора ртути «Юлия-2».
10. Опишите методики приготовления калибровочных растворов.
11. Сущность методики измерения содержания ртути в растворах.
12. Порядок построения калибровочного графика.

Лабораторная работа 5

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СОЛЕВОЙ ВЫТЯЖКИ ИЗ ПОЧВЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕЕ pH

Водородный показатель (pH) является одной из характеристик загрязнения почвы.

В основном почва состоит из породы (около 45%), влаги (около 25%), органических соединений (от 0% до 5%) и воздуха (около 25%).

Катионный обмен может происходить на коллоидных частицах глинозема или на частицах гумуса. Наиболее важными для питания растений катионами являются кальций (Ca^{2+}), магний (Mg^{2+}), калий (K^+), менее важные ионы водорода (H^+), алюминия (Al^{3+}) и натрия (Na^+).

Пример простой реакции обмена кальция на ионы водорода, происходящей в почвах богатых кальцием, :



В регионах с большим количеством осадков, кальций вымывается из почв, и их pH представляет обычно менее 7. В засушливых районах почвы, как правило, щелочные с pH 7 и более.

5.1 Процент щелочных катионов (% BS)

Коллоиды могут содержать катионы двух групп, которые отличаются влиянием на кислотность почвы. К первой группе принадлежат ионы водорода и алюминия (H^+ , Al^{3+}), поставляющие ионы водорода в раствор. Ко второй группе относятся все другие катионы: кальций, магний, натрий и калий (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+). Они являются щелочными катионами и нейтрализуют кислотность. Часть полной катионообменной емкости, которая приходится на катионы щелочных и щелочноземельных металлов (кальция, магния, натрия, калия), выражается величиной «процент щелочных катионов» (% BS). Увеличение pH почвы отвечает повышению процента щелочных катионов. Почвы со значительным содержанием гумуса являются кислее, поскольку хуже связывают кальций. Процент щелочных катионов в таких почвах может быть ниже 66%. В такие почвы вносят известь для повышения процента кальция и увеличения pH. Почвы в засушливых регионах имеют pH около 7 и процент щелочных катионов близок к 100%.

Реакция почвы (pH), мера ее кислотности (нейтральности, щелочности) - одна из важнейших характеристик почвы, влияющей на ее плодородие. Регулирование pH к оптимальной величине приводит к значительному росту экономической эффективности земледелия.

Кислые почвы имеют pH менее 7.0. Такие почвы быстро теряют производительность в связи с низким содержанием питательных веществ и наличием токсичных ионов, например алюминия.

Щелочные почвы имеют pH выше 7.5, их можно разделить на известняковые и засоленные.

Известняковые почвы содержат большее количество свободного известняка (CaCO_3). Обычный уровень pH в таких почвах составляет от 7.5 до 8.5.

Засоленные почвы содержат большие концентрации растворимых солей, в том числе в форме способного к обмену натрия (натриевая почва).

Песчаные почвы разделяются на сплошные песчаные и суглинки. Они поддаются ветровой эрозии, засухе и имеют низкое плодородие.

Глинистые почвы имеют плотные текстуры, поскольку состоят из мелких фракций. Для таких почв характерны проблемы дренирования, повышенного содержания влаги и аэрации.

При анализе плодородия оценивают катионообменную емкость почвы, кислотно-щелочной баланс (pH) и часть растворимых питательных веществ органической и минеральной природы для установления следующих факторов:

- способность почвы удерживать те или иные составляющие удобрений;
- соотношение питательных веществ в почве;
- процентное содержание органических веществ;
- способность поставлять необходимые количества естественных питательных веществ.

pH почвы и ее измерения

Значение pH отображает кислотно-щелочной баланс, отношение «кислотных» ионов водорода (H^+) к «основным» ионам (OH^-) гидроксида. Водные среды, в которых преобладают ионы водорода, называются кислыми, а те, в которых преобладают ионы гидроксида, называются щелочными (или основными). Равные количества ионов водорода и ионов гидроксида отвечают условиям нейтральных сред.

Шкала pH является мерой концентрации ионов водорода в водном растворе. При pH 7 раствор нейтрален, при pH более 7 - щелочной, при pH менее 7 - кислый.

Каждая единица шкалы, от 0 до 14, показывает 10-кратное отличие концентрации ионов водорода. Так, отношение кислота/щелочь для среды с pH 6 составляет 10:1, для среды с pH 7 - 1:1, для среды с pH 8 - 1:10. Так как pH 4 отличается от pH 7 на три единицы, то среда с pH 4 является в $10^3 = 1000$ раз кислее, чем среда с pH 7, и в 10000 раз кислее, чем среда с pH 8.

pH является важным параметром для контроля, поскольку он влияет на:

- 1) доступность питательных веществ, макро- и микроэлементов;
- 2) растворимость токсичных веществ;
- 3) микробиологическую активность почвы;
- 4) развитие и функционирование клеток корней растений;
- 5) катионообменную емкость почв, содержащих глину и гумус - материалы, обменная емкость которых зависит от pH.

Ранний мониторинг pH необходим для правильной обработки почвы. Тенденции изменения pH особенно важно отслеживать в случаях кислых почв и почв песчаных. Диапазон pH 6.5-7.0 является оптимальным для выращивания большинства культур.

В почвоведении принято считать три вида кислотности: активную,

обменную и гидролитическую.

При определении кислотности или щелочности применяют титрование в присутствии индикаторов. Вытяжки кислых почв титруют щелочью, щелочных - кислотами.

Так как при активной кислотности в почве содержатся сильные кислоты, титрование проводят сильной щелочью в присутствии индикаторов (фенолфталеина, метилового оранжевого или лакмуса).

При обменной кислотности водородные ионы находятся в скрытом состоянии. Для выявления обменной кислотности почвы необходимо водородные ионы вытеснить из соединения с помощью любых нейтральных солей, например: KCl, NaCl, BaCl₂. Наиболее часто для этой цели применяют 1 М раствор KCl.

Происходит следующая реакция:



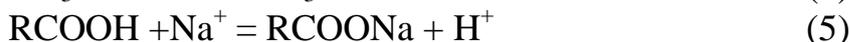
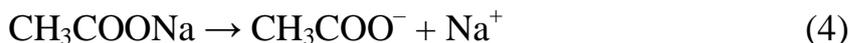
Выделенную соляную кислоту титруют сильной щелочью в присутствии фенолфталеина или метилового оранжевого или определяют с помощью рН-метров.

Гидролитическая кислотность определяется количеством водородных ионов, которое устраняется из почвы водным раствором соли слабой кислоты и сильной основы, например уксуснокислым натрием или уксуснокислым кальцием, которые имеют щелочную реакцию. Процесс протекает следующим образом: уксуснокислый натрий или кальций диссоциируют в водном растворе:



Уксусная кислота является слабой кислотой и практически не диссоциирует, в то время как гидроксид натрия, будучи сильной щелочью, полностью диссоциирует в растворе почвы. Гидроксид натрия, находясь в диссоциированном состоянии, реагирует в растворе почвы с коллоидными веществами. Положительно заряженный ион натрия становится на место водорода, а последний соединяется в соединение с ионом гидроксида, при этом образуется молекула воды.

После проведения титрования уксусной кислотой, можно обнаружить, количество обменных ионов водорода, находящихся в растворе почвы и тем самым определить кислотность.



При анализе почвы определяется вначале активная и обменная кислотность, а затем гидролитическая. Активная и обменная кислотность определяется суммарно с помощью титрования солевой вытяжки почвы.

Определив все три вида кислотности, выясняют, нужно ли проводить

известкование. Не всякая почва требует известкования. Принято считать, что следует обязательно известковать только в том случае, если рН менее 4,5. Менее требуют известкования почвы, рН которых лежит в пределах 4,5 - 5,5, и, наконец, почвы, которые не требуют известкования, имеют рН более 5,5.

Причины кислотности почвы

Почвы становятся кислыми по нескольким причинам. В нормальных условиях известь выступает в роли буфера, нейтрализуя избыточную кислоту, которая попадает в почву из дождей, минеральных удобрений, а также образуется в результате жизнедеятельности растений и разложения органических веществ.

Проникая в почву, атмосферная вода, содержащая в своем составе в незначительных количествах углекислый газ, аммиак, азотистую и азотную кислоты и тому подобное, превращается в раствор почвы. Раствор почвы принимает непосредственное участие в биохимических и физико-химических реакциях почвы, в обмене и круговороте разных веществ, а также в питании растений.

По своим химическим составам почвенные растворы достаточно разные: у них могут быть обнаружены разные неорганические соединения - нитраты, нитриды, сульфаты, сульфиды, карбонаты, бикарбонаты, хлориды, фосфаты, а также соединения алюминия, марганца, железа. Кроме неорганических соединений, в почвенном растворе встречаются: кремниевая кислота и ее соли, сахара, растворимые белковые соединения, аминокислоты и тому подобное

Концентрация растворов солей зависит от климатических условий и от времени года. В зависимости от содержания солей и кислот в почвенном растворе по своей химической реакции может быть или нейтральным, или щелочным, или кислотным. Нейтральный раствор характеризуется наличием в почве щелочей, которые нейтрализуют почвенную кислоту.

В почве могут находиться в свободном состоянии как органические, так и неорганические кислоты. От их присутствия и зависит наличие активной кислотности. Увеличение степени кислотности почвы зависит также от содержания CO_2 в воздухе почвы, напротив, сокращение кислотности способствует наличию в почве карбонатов и бикарбонатов.

Когда известь заканчивается, сдерживающий уменьшение рН фактор исчезает, и кислотность почвы может начать резко расти. В результате, в почве появляется значительная часть свободных ионов водорода (H^+) и алюминия (Al^{3+}). Такие условия непригодны для нормального роста растений. Добавление извести возвращает почве буферную емкость, а также приводит к стабилизации рН в оптимальном для роста растений диапазоне. При оптимальном рН растворенный токсичный алюминий переводится обратно в нерастворимую форму.

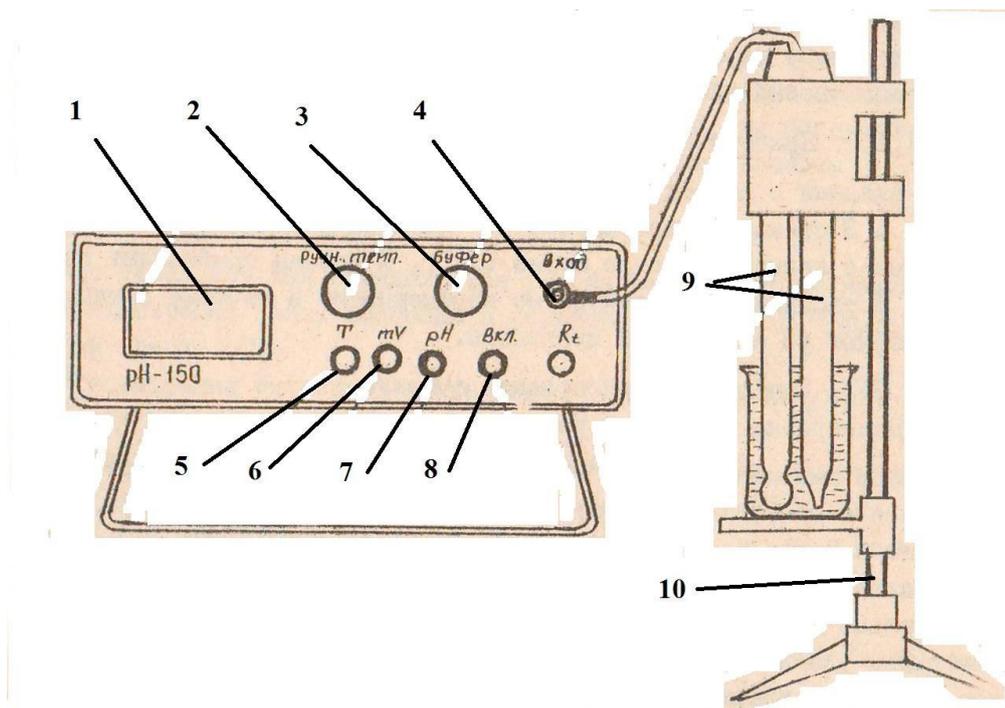
Причины щелочности почвы

В засушливых и полузасушливых регионах естественного содержания известняка в почве обычно достаточно для поддержания условий 100% части

щелочных катионов (% BS). Известняковые почвы содержат частицы чистого карбоната кальция и / или магния. pH таких почв, как правило, выше 7.5. При действии на них 10% -ной соляной кислотой возможно визуально наблюдать выделение углекислого газа.

Лучшим способом уменьшить pH является применение минеральных удобрений, имеющих кислую реакцию. Для пополнения недостатка микроэлементов в щелочных почвах в них вносят хелатные комплексы металлов.

В основу анализа pH солевой вытяжки из почвы положено измерение потенциометрическим методом с помощью прибора «Ионометр универсальный» (рис.1).



1 – индикатор; 2 - ручка установки температуры раствора; 3 - ручка для настройки по буферному раствору; 4 - гнездо для подключения электродов; 5 – кнопка для измерения температуры; 6 - кнопка измерения mV; 7 - кнопка измерения pH; 8 - кнопка включения; 9 - электроды; 10 - штатив.

Рисунок 1 – Прибор «Ионометр универсальный»

5.1 Практическая часть

5.1.1 Реактивы и приборы

Раствор KCl (1 M раствор) Ионометр

Термометр 0 – 50 °C

5.1.2 Проведение анализа

5.1.2.1 Отбор пробы почвы

Образец почвы предварительно доведенный до воздушно-сухого состояния, измельчают, пропускают сквозь сито с отверстиями 1 мм.

Просеянную почву распределяют на листе бумаги слоем не более 1 см и отбирают пробу на анализ в стакан методом квартования, повторяя эту операцию несколько раз.

5.1.2.2 Приготовление солевой вытяжки из почвы

Из стакана с почвой, подготовленной в соответствии с п.п. 1.1.2.1 отбирают в три стакана вместимостью 200 см³ навески почвы массой в 30 г., взвешенные с погрешностью не более 0,1 г. К пробам добавляют по 75 см³ 1 М раствора KCl, аккуратно перемешивают в течение 1 минуты и измеряют рН полученной суспензии.

5.1.2.3 Определение рН солевой вытяжки

а) Подготовка прибора к работе и его настройка.

Прибор включают в сеть, нажимают кнопку «Вкл.», дают прибору прогреться в течение 20 - 30 мин. и выполняют настройку прибора.

По показаниям термометра определяют температуру воздуха. На приборе нажимают кнопку «Т» и ручкой «Руч. темп.» устанавливают температуру так, чтобы показания прибора совпадали с показаниями термометра.

б) Определение рН.

Перед проведением измерения проверяют рН 1М раствора хлористого калия. При этом величина рН раствора должна быть в диапазоне 5,6 - 6,0. Для этого в стаканчик емкостью 50 см³ наливают около 20 см³ раствора KCl, окунают в него электроды и измеряют величину рН. Показания прибора считывают не ранее чем через 1 минуты после погружения электродов в раствор. После измерения электроды промывают водой (остатки воды удаляют фильтровальной бумагой) и проводят измерение рН анализируемой суспензии. Допускается перемешивание суспензии после погружения в нее электродов.

После окончания работы с прибором электроды для измерения рН ополаскивают дистиллированной водой и оставляют их погруженными в стаканчик с водой или раствором 0,1 М соляной кислоты.

Контрольные вопросы

1. Что такое рН? Какие индикаторы применяются для измерения рН? На чем базируется принцип их действия (механизм)?
2. Концентрация ионов водорода в растворе равняется $3 \cdot 10^3$ моль ион/дм³, $1 \cdot 10^5$ чему равняется рН?
3. Концентрация гидроксил-ионов в растворе равняется $4 \cdot 10^3$ моль-ион/дм³, $1 \cdot 10^6$ чему равняется рН?
4. Почему пробы почвы, отобранные из разных районов города имеют разное значение рН? Что влияет на величину рН почвы?
5. Как подготовить пробу почвы для анализа?
6. Почему для определения рН почвы используют солевую вытяжку?

7. Что влияет на величину рН при измерении?
8. Какие причины кислотности и щелочности почв?

Лабораторная работа № 6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРОВОДОРОДА

Сероводород - бесцветный газ, растворимый в воде и органических растворителях, является сильным восстановителем. Водный раствор H_2S имеет кислую реакцию и является слабой кислотой. ПДК (предельно допустимая концентрация) сероводорода 0,4 мг / кг почвы.

Сера поступает на земную поверхность в результате вулканической деятельности в виде SO_2 , SO_3 , H_2S , кроме того, сероводород содержат воды некоторых источников. Но основную роль в круговороте серы играют биологические процессы, вызванные микроорганизмами при разложении растительных и животных остатков. Такие процессы наблюдаются в болотах, в зонах приливов и отливов, в устьях рек, в некоторых почвах, где содержится большое количество органических веществ. При гниении белков, составы которых содержат серу аминокислоты (цистин, цистеин, метионин), и разложении растительных эфирных масел образуется сероводород и небольшое количество меркаптана. Сероводород образуется также при восстановлении солей серной, сернистой и серноватистой кислот сульфатвосстанавливающими (десульфифицирующими) бактериями.

Сероводород сам по себе не усваивается растениями и животными и является отравой для них. Особенная группа серобактерий окисляет сероводород. В результате этого окисления образуются сернокислые соли, которые хорошо усваиваются растениями. В растениях сера этих солей опять идет на синтез соединений, содержащих серу.

Таким образом, в круговороте серы участвуют, с одной стороны, амонифицирующие бактерии и сульфатредуцирующие бактерии, которые освобождают сероводород из соединений, и, с другой стороны, серобактерии, окисляющие сероводород.

Серобактерии окисляют сероводород в два приема. Сначала окисляют его до серы, капельки которой откладываются в протоплазме клеток как запасной энергетический материал. При недостатке сероводороду в среде происходит постепенное окисление запасенной серы в серную кислоту, которая нейтрализуется бикарбонатами клетки и выводится наружу в виде сернокислой соли.

Серобактерии широко распространены в природе, они находятся в серных источниках, в спокойных застойных водах, в почве, илах. Как источник углерода они используют углеводы, органические кислоты, жиры, разные углеводы нефти, нефть, нафталин и др. Они могут быть причиной больших потерь нефтепродуктов. Сульфаты, которые теряют кислород, восстанавливаются до сероводорода:



Восстановительные процессы, вызываемые серобактериями, могут достигать в природе огромных размеров. Так, например, вода Черного моря на глубине ниже 200 м содержит настолько значительное количество сероводорода,

растущее с глубиной, что жизнь глубже 200 м совсем прекращается. Если накопление сероводорода будет происходить в залитой водой почве, то жизнь растений и животных на ней станет невозможной. Эти бактерии, выделяя сероводород, образуют черную массу коллоидного гидрата сернистого железа, который пропитывает ил водоема. Они же вызывают коррозию железа, переводя его в сернистое железо, повреждают трубы, орошение и канализации.

Определение сероводороду в растворах проводят титриметрическим методом. Титриметрическим анализом называется метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении объема раствора известной концентрации (титранту), израсходованного на реакцию взаимодействия с определяемым веществом (А). Титрант (В) добавляют к точно отмеренному объему анализируемого раствора небольшими порциями. Эта операция называется титрованием. Когда будет израсходовано количество титранта (В), эквивалентного количеству титруемого вещества (А), реакция закончится. Этот момент называется точкой эквивалентности (т. экв.). При этом придерживается так называемый закон эквивалентности (закон эквивалентов) :

$$((C_n \cdot V)_A = (C_n \cdot V)_B, \quad (2)$$

где C_n - молярная концентрация эквивалента, моль- экв/л;
 V - объем, мл.

На практике фиксируют, как правило, конечную точку титрования (к.т. т.), то есть такой момент, когда об окончании реакции судят по изменению расцветки раствора или выпадения осадка, вызываемые какими-либо из исходных соединений продуктов реакции или специально введенными в титруемый раствор веществами - индикаторами.

Индикаторы (табл. 1) являют собой органические кислоты и основания сложного строения, характеризующиеся разной расцветкой молекулярной и ионизированной формы вещества. Равновесие ионизации индикатора смещается по мере изменения концентрации H^+ в ходе титрования.



Для каждого индикатора определено значение интервала рН перехода расцветки.

Чтобы погрешность титрования была минимальной, пытаются титрование проводить таким образом, чтобы конечная точка титрования как можно меньше отличалась от точки эквивалентности и погрешность, связанная с этим, была не более, чем погрешность, связанная с измерением объема титранта по бюретке (0,05 мл, то есть одна капля).

Таблица 1 Переход окраски индикатора в разных средах

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

Реакции, которые применяются в титриметрическом анализе, должны отвечать таким требованиям:

- 1) реакция должна быть стехиометрической. Это значит, что в процессе реакции между взаимодействующими веществами должно сохраняться определенное соотношение;
- 2) реакция должна протекать с достаточной скоростью, чтобы титрование можно было провести достаточно быстро;
- 3) реакция должна протекать количественно. Для получения правильных результатов анализа полнота реакции в момент добавления эквивалентного количества титранта должна представлять не менее 99,9%;
- 4) во время титрования не должны протекать побочные реакции, которые делают точное вычисление результатов анализа невозможным;
- 5) необходимым условием для применения титриметрического анализа является возможность тем или иным способом фиксировать точку эквивалентности.

Концентрация раствора (С) - это отношения количества растворенного вещества (А) к объему раствора (V). Другими словами, С показывает количество вещества в единице объема раствора.

Основной единицей измерения количества вещества является моль; 1 моль вещества содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ элементарных объектов (например, атомов). В количественном анализе широко используют и частичные единицы – миллимоль (ммоль); 1 моль = 1000 ммоль. В системе СИ основной единицей выражения концентрации растворов является молярная концентрация (моль/м³), на практике - моль/дм³, допускается моль/л.

Классификация титриметрических методов анализа

Титриметрические методы подразделяют по типу реакции, которая лежит в основе метода, на четыре большие группы. Из этих групп выделяют частные методы, связанные с применением того или другого титранта (табл. 2).

Таблица 2 Классификация титриметрических методов анализа

Тип реакции	Общее название метода	Титрант	Частное название метода
Взаимодействие кислот и щелочей	Кислотно-щелочное титрование	Кислота (HCl, H ₂ SO ₄). Щелочь (KOH, NaOH)	Ацидиметрия Алкалиметрия
Окисление-	Окислительно-	KMnO ₄ , I ₂ ,	Перманганатометрия

восстановление	восстановительное титрование (редоксиметрия, оксидиметрия)	Na ₂ S ₂ O ₃ K ₂ Cr ₂ O ₇ , KBrO ₃ , NH ₄ VO ₃ , TiCl ₃ , (NH ₄) ₂ [Ce(SO ₄) ₃] , Ti ₂ (SO ₄) ₃	Иодометрия Дихроматометрия Броматометрия Ванадометрия Цериметрия Титанометрия
Осаждение	Осадительное титрование	AgNO ₃ , NH ₄ SCN, Hg ₂ (NO ₃) ₂	Аргентометрия Тиоцианометрия (Роданометрия) Меркурометрия
Комплексообразование	Методы комплексообразования	NaF, KCN, ЭДТА	Фторометрия Цианометрия Комплексометрия

Способы титрования

В титриметрическом анализе различают прямое, обратное и не прямое титрование.

Прямое титрование основано на том, что к определенному объему определяемого компонента по каплям приливают из бюретки стандартный раствор реагента (титранта). Окончание реакции фиксируют по изменению окраски индикатора или иным способом. Определение содержания HCl в растворе соляной кислоты с помощью NaOH является примером прямого титрования. Зная концентрацию раствора титранта и его количество, израсходованного на реакцию с определяемым веществом, можно вычислить содержание вещества.

Если по каким-то причинам прямое титрование невозможно (например, из-за маленькой скорости реакции), то применяют метод обратного титрования (титрование по остатку). Этот прием заключается в том, что к определенному объему раствора определяемого компонента приливают точно измеренный объем стандартного раствора D, взятый в избытке. Излишек, не вошедший в реакцию стандартного раствора D, оттитровывают стандартным раствором B (титрантом).

В некоторых случаях прибегают к особому приему титрования, так называемому непрямому, или титрованию заместителя. Сущность его заключается в том, что к определенному объему анализируемого раствора добавляют вспомогательный реагент, который реагирует с определяемым компонентом с выделением эквивалентного количества нового вещества (заместителя), которое оттитровывают раствором титранта.

Определение сероводорода в данной работе основано на окислении сероводорода йодом, который выделился при взаимодействии йодида калия с KMnO₄ в кислой среде:



Измеряемые концентрации H_2S - 0,32-2300 мг/кг почвы. Точность измерения 25 %.

6.1 Практическая часть

6.1.1 Реактивы

Перманганат калия, KMnO_4 , 0,001 М раствор

Тиосульфат натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,005 М раствор

Серная кислота, плотность 1,84 г/см³ (разбавление 1:3)

Йодид калия КJ, 10 % раствор

Растворы готовят на бидистиллированной воде.

6.1.2 Проведение анализа

Взвешивают 100 г почвы с точностью $\pm 0,01$ г, помещают навеску в сосуд для взбалтывания, приливают 200 см³ бидистиллированной воды, закрывают пробкой и взбалтывают на протяжении 3 мин. Потом раствор фильтруют через воронку Бюхнера. В три конических колбы отбирают пипеткой по 50 см³ фильтрата, добавляют по восемь капель серной кислоты (1:3), по 1 см³ 10 % раствора йодида калия и взбалтывают. Содержимое колб титруют 0,001 М раствором перманганата калия до появления желтой окраски, осторожно по капле добавляя KMnO_4 . Результаты титрования записывают в табл. 3.

Таблица 3 Результаты титрования исследуемого раствора

Номер пробы	Объем KMnO_4 , см ³ , V_1	Объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\Delta = V_1 - V_2$
1			
2			
3			

Поскольку не весь свободный йод, который образовался по реакции (4), взаимодействует с сероводородом, количество которого значительно меньше, избыток йода оттитровывают 0,005 М раствором тиосульфата натрия. Результаты титрования заносят в табл. 3.3.

Разницу между объемами прилитого 0,001 М раствора перманганата калия и раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, отвечает количеству 0,01 М раствора йода, израсходованного на окисление сероводорода в 50 мл фильтрата (1 мл 0,001 М раствора KMnO_4 отвечает 0,085 мг сероводорода).

Результаты анализа рассчитывают как среднее значение из трех определений.

6.2 Пример расчета

Разница между объемами 0,001 М раствора перманганата калия и раствором тиосульфата натрия, израсходованных на титрование, составляет 3 мл. Следовательно, содержание сероводорода в 50 см³ фильтрата составляет 0,085 мг

$\text{H}_2\text{S} \times 3 = 0,255 \text{ мг } \text{H}_2\text{S}$. В 200 см^3 фильтрата (или соответственно в 100 г почвы) содержится $1,02 \text{ мг } \text{H}_2\text{S}$. Отсюда концентрация сероводорода в почве C (мг/кг) составляет:

$$C = \frac{1000 \cdot 1,02}{100} = 10,2 \text{ мг / кг}$$

Контрольные вопросы

1. В чем сущность титриметрического анализа?
2. Какие химические реакции лежат в основе определения сероводорода в почве?
3. Как фиксируется момент эквивалентности при определении концентрации сероводорода?
4. В каком виде встречается сероводород в почве?
5. Характерные физико-химические особенности сероводорода?
6. Какую роль играет сероводород в круговороте?

Рекомендуемая литература

1. Экологический мониторинг : учебно-методическое пособие / Т.Я. Ашихмина [и др.]. — Москва : Академический проект, 2020. — 415 с. — ISBN 978-5-8291-2994-4. — Текст : электронный // IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/110087.html>
2. Латышенко К.П. Экологический мониторинг. Часть 1 : практикум / Латышенко К.П.. — Саратов : Вузовское образование, 2019. — 129 с. — ISBN 978-5-4487-0454-3. — Текст : электронный // IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/79695.html>
3. Латышенко К.П. Экологический мониторинг. Часть 2 : практикум / Латышенко К.П.. — Саратов : Вузовское образование, 2019. — 100 с. — ISBN 978-5-4487-0455-0. — Текст : электронный // IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/79696.html>
4. Соболева С.В. Производственный экологический контроль : лабораторный практикум / Соболева С.В., Есякова О.А.. — Красноярск : Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, 2021. — 102 с. — Текст : электронный // IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/116645.html>

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
к проведению лабораторных работ по дисциплине
«Основы инженерной экологии»

Составители:

Ганнова Юлия Николаевна - кандидат химических наук, доцент кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ»;
Горбатко Сергей Витальевич – кандидат технических наук, доцент кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ».

Ответственный за выпуск:

Шаповалов Валерий Васильевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная экология и охрана окружающей среды» ГОУВПО «ДОННТУ».