

Л е к ц и я 7. Определение железа, фосфатов и сульфатов в природных водах

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА

Концентрация железа в природных водах обычно не превышает долей миллиграмма. Такие концентрации не препятствуют использованию воды для питьевого и хозяйственного водоснабжения. Только некоторые технологические процессы требуют полного отсутствия железа (например, производство триплекса, киноплёнки).

В воде железо представлено следующими формами: *двухвалентное* - растворенное в виде ионов Fe^{2+} (основные формы - гидрокарбонат железа и сульфат железа);

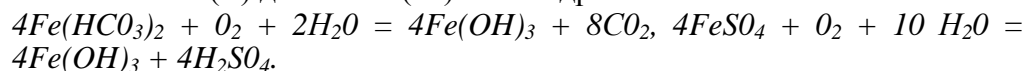
трехвалентное - соли железа (III) в воде подвергаются гидролизу с образованием нерастворимого гидроксида $Fe(OH)_3$, который находится в виде взвеси или осадка, а также в коллоидном состоянии;

органическое - в виде различных растворимых комплексов с природными органическими соединениями (гуминовые кислоты и их соли); имеет, как правило, коллоидную структуру;

бактериальное - продукт жизнедеятельности железобактерий (железо находится в их оболочке).

Форма, в которой присутствует железо в природных водах, зависит от величины pH и наличия кислорода.

В подземных водах присутствует, в основном, растворенное двухвалентное железо в виде ионов Fe^{2+} . При выходе подземных железосодержащих вод на поверхность происходит окисление солей железа (II) до железа (III) и их гидролиз:



Образование бурого осадка при стоянии прозрачной артезианской воды и постепенное побурение на воздухе зеленоватого налета, взятого со дна родников и содержащего гидроксид железа (II), связаны с этими процессами. Окисление солей железа (II) может происходить с участием железобактерий. С максимальной скоростью процесс окисления двухвалентного железа протекает в щелочной среде ($pH > 7$).

Норматив содержания общего железа в питьевой воде - не более 0,3 мг/л. Более высокое содержание способствует накоплению осадка в системах водоснабжения, интенсивному окрашиванию сантехнического оборудования. Железо придает воде неприятную красно-коричневую окраску, ухудшает ее вкус, вызывает развитие железобактерий. Высокое содержание железа в воде приводит к неблагоприятному воздействию на кожу, может сказаться на морфологическом составе крови, способствует возникновению аллергических реакций.

Процесс снижения или полного удаления железа из воды называется обезжелезиванием (иногда употребляется термин обез-железнение). Этот процесс основан на реакциях окисления железа (II) и дальнейшей коагуляции. Конкретный метод зависит от формы содержания железа в воде, количества растворенного кислорода, диоксида углерода, pH. Освобождение воды от железа ведут при pH больше 7. Предварительно путем аэрации из воды удаляют углекислый газ и сероводород.

Для удаления железа можно применять специализированные фильтры - обезжелезиватели, действие которых основано на методе объемного фильтрования с предварительным окислением солей железа (II), либо окислением непосредственно в толще загрузки.

Для определения железа используют не только химические методы анализа, но и физико-химические (например, оптические).

Оптические методы анализа связаны с воздействием на вещество электромагнитного излучения различной длины волны.

По характеру взаимодействия лучистой энергии и способу ее измерения можно выделить несколько групп оптических методов. Одной из таких групп является абсорбционный анализ.

Абсорбционный анализ - это анализ по поглощению света определяемым веществом в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Сюда относятся фотоколориметрия, 74 спектрофотометрия - методы, основанные на поглощении лучистой энергии однородной системой (истинным раствором), а также турбидиметрия - метод, основанный на поглощении лучистой энергии взвешенными частицами, и нефелометрия - метод, основанный на рассеивании лучистой энергии взвешенными веществами.

При облучении раствора вещества полихроматическим светом (свет с широким интервалом длин волн, получающийся в результате наложения многих цветов) поглощается излучение только определенной длины

волны, а свет другой длины волны проходит через раствор. В видимой области цвет раствора обусловлен длиной волны излучения, не поглощенного этим раствором. Цвет, который мы видим, является дополнительным к цвету поглощенного света.

В основе колориметрического и спектрофотометрического методов анализа лежат два основных закона. Первый из них - закон Бугера - Ламберта гласит: «Относительное количество поглощенного пропускающей средой света не зависит от интенсивности первоначального излучения. Каждый слой равной толщины поглощает равную долю проходящего монохроматического потока излучения». Математически эта зависимость выражается следующим уравнением:

где I_0 - интенсивность первоначального, падающего потока излучения;

I - интенсивность потока излучения, прошедшего через вещество;

d - толщина поглощающего слоя;

K - коэффициент поглощения. Он соответствует величине, обратной толщине поглощающего слоя, необходимой для ослабления интенсивности падающего излучения в 10 раз.

Второй закон - закон Бера - формулируется следующим образом: «Поглощение потока излучения прямо пропорционально числу частиц поглощающего вещества, через которое проходит данный поток излучений».

Объединенный закон Бугера-Ламберта-Бера выражается уравнением $I = I_0 e^{-Kd}$.

Две наиболее распространенные формы выражения закона Бугера - Ламберта - Бера можно представить следующим образом:

D - поглощение, или оптическая плотность, величина обратная пропусканию:

Из уравнения следует, что поглощение прямо пропорционально концентрации вещества в растворе. Если раствор подчиняется закону Бугера - Ламберта - Бера, то график, выражающий зависимость поглощения (оптической плотности) от концентрации, будет представлять прямую линию, выходящую из начала координат. Величина коэффициента поглощения зависит от способа выражения концентрации вещества в растворе и толщины поглощающего слоя. Если концентрация выражена в моль/л, а толщина слоя в см, то он называется молярным коэффициентом погашения. При $C = 1$ моль/л и $d = 1$ см молярный коэффициент поглощения представляет собой оптическую плотность раствора с концентрацией 1 М, помещенного в кювету с толщиной слоя 1 см.

Молярный коэффициент поглощения является основной характеристикой поглощения системы при данной длине волны. Поскольку поглощение при разных длинах волн будет различно, то и молярный коэффициент поглощения меняется с изменением длины волны.

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ГРАДУИРОВОЧНОЙ КРИВОЙ

Метод основан на способности ионов Fe^{3+} образовывать с роданид-ионом ряд комплексов, окрашенных в кроваво-красный цвет: $Fe^{3+} \rightarrow n SCN^- \text{ или } Fe(SCN)_n^{3-n}$.

Число ионов роданида n может меняться от 1 до 6. В этой работе берется избыток роданид-ионов. Примесь двухвалентного железа, имеющегося в растворе, переводят в трехвалентное добавлением персульфата аммония. Для подавления гидролиза солей железа (III) создают кислую среду с помощью азотной кислоты. Для стабилизации роданидных комплексов добавляют пероксид водорода, и растворы готовят непосредственно перед колориметрированием, так как окраска растворов неустойчива.

В данном методе анализа используется градуировочная кривая. Эта кривая строится по серии стандартных растворов соли железа. Она выражает зависимость оптической плотности от концентрации.

Ход работы. 1. Для приготовления серии стандартных растворов в мерные колбы на 100 мл поместить, используя градуированную пипетку, последовательно 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 10,0; 12,0 мл исходного раствора железа, довести до метки дистиллированной водой, закрыть пробкой и перемешать опрокидыванием колбы.

В пронумерованные конические колбы влить пипеткой на 20 или 25 мл каждого раствора, прибавить к ним по 1 мл азотной кислоты и несколько кристалликов персульфата аммония. Выдержать 10 минут.

Добавить в каждый раствор по 5 мл 10%-ного раствора роданида аммония и по 2 капли пероксида водорода, перемешать смеси.

Начиная с самого разбавленного, поместить раствор в кювету фотоколориметра и колориметрировать с синим светофильтром.

Рассчитать концентрацию каждого раствора по формуле

где A - концентрация стандартного раствора; V - объем стандартного раствора.

По полученным значениям оптической плотности и концентрации растворов построить на миллиметровой бумаге калибровочный график зависимости D от C , откладывая по оси абсцисс концентрацию, а по оси ординат - оптическую плотность.

2. Получить контрольный раствор и приготовить окрашенный раствор по такой же схеме, как и при приготовлении стандартной серии. Измерить оптическую плотность. Отложить это значение на оси ординат построенного графика. Провести по линейке параллельную оси абсцисс линию до пересечения с калибровочной прямой, опустить из точки пересечения перпендикуляр на ось абсцисс (рис. 5). Таким образом найти концентрацию контрольного раствора. Если раствор приготовлен самостоятельно, то рассчитать ошибку определения (%):

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФАТОВ

Фосфор - это один из основных элементов, необходимых для роста растений и животных. Он входит в состав солей фосфатов

Огромное количество фосфатов, используемых для обработки сельскохозяйственных почв, может попадать в реки во время проливных дождей. В результате попадания фосфатов в воду 78 происходит ускоренный рост планктона и растений, которые служат пищей для рыб. При переизбытке фосфатов в воде водоросли начинают потреблять слишком много кислорода, река может зарастить и превратиться в болото.

Определение фосфатов может быть проведено методом потенциометрического титрования.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Потенциометрический метод анализа основан на измерении электродного потенциала и изменении величины его от концентрации титруемого иона. Зависимость потенциала электрода от концентрации ионов выражается формулой Нернста:

$$\xi = E_n + \frac{RT}{nF} \ln a$$

где E_n - нормальный потенциал (В); R - газовая постоянная; T - абсолютная температура; n - степень окисления иона; F - число Фарадея; $F = 96500$ кулонов; a - активность ионов в растворе.

Если титрование проводится в разбавленных растворах или растворах слабых электролитов, то активность может быть заменена концентрацией ($a = c$).

Точность прямых потенциометрических измерений составляет от 4 до 0,01 мВ, точность потенциометрических титрований достигает 0,1%.

Метод универсален: он позволяет использовать реакции нейтрализации, осаждения, окисления - восстановления и комплексообразования, протекающие в водных, неводных и смешанных растворах. Возможно теоретическое прогнозирование процесса потенциометрического титрования для каждого отдельного случая.

Электрод представляет собой совокупность двух, трех или четырех контактирующих фаз, на границах которых возникают скачки электрических потенциалов. Контактующими фазами могут быть электролиты, металлы и полупроводники. Если в кон-

Электрод представляет собой совокупность двух, трех или четырех контактирующих фаз, на границах которых возникают скачки электрических потенциалов. Контактующими фазами могут быть электролиты, металлы и полупроводники.

Если в контакте находятся растворы или расплавы электролитов, такую систему электродом не называют.

Электрод, по потенциалу которого судят о концентрации определяемого иона, называется индикаторным электродом. Значение потенциала этого электрода находят, сравнивая его значение с величиной потенциала другого электрода, который называется электродом сравнения. Потенциал электрода сравнения не должен изменяться от изменения концентрации определяемых ионов. Таким условиям отвечает стандартный водородный электрод, потенциал которого принят за нуль.

Хлорсеребряный электрод используется в качестве электрода сравнения. Он представляет собой серебряную проволоку или пластинку, покрытую слоем хлорида серебра и помещенную в раствор хлорида калия. Потенциал хлорсеребряного электрода определяется активностью иона хлора в растворе:

Стеклянный электрод используется в качестве индикаторного электрода. Его структура рассмотрена в лекции 3. Величина потенциала стеклянного электрода зависит от концентрации ионов водорода в окружающем растворе и может быть вычислена по уравнению Нернста.

Потенциометрическое титрование проводят следующим образом: в титруемый раствор помещают индикаторный электрод, потенциал которого зависит от активности веществ, участвующих в реакции. Сосуд с индикаторным электродом при помощи солевого мостика соединяют с электродом сравнения, по отношению к которому измеряют потенциал индикаторного электрода. Система из индикаторного электрода и электрода сравнения образует гальванический элемент, который подключают к потенциометрической установке.

Иногда электрод сравнения помещают непосредственно в сосуд для титрования.

К раствору анализируемого вещества из бюретки прибавляют раствор взаимодействующего с ним реагента; прибавление реагента ведут определенными дозами - крупными вдали от точки эквивалентности и мелкими в непосредственной близости к этой точке.

При добавлении раствора реагента, взаимодействующего с анализируемым веществом, активность потенциалопределяющих ионов меняется. Вследствие этого изменяется и значение измеряемой ЭДС. Зависимость измеренной в ходе титрования ЭДС от объема добавленного раствора реагента (титранта) изображают графически. Такую зависимость называют кривой потенциометрического титрования.

Кривая потенциометрического титрования может быть разделена на несколько участков, отличающихся темпом изменения потенциала на единицу объема добавленного титранта. Начальный участок потенциометрической кривой (примерно до приливания 90% всего теоретически необходимого количества титранта) характеризуется медленным изменением потенциала. Вблизи точки эквивалентности незначительное изменение активности потенциалопределяющих ионов вызывает резкое изменение потенциала индикаторного электрода. В точке эквивалентности количество реагента, добавленного в титруемый раствор, строго эквивалентно количеству определяемого вещества. В практике аналитической химии используют термин «скачок титрования», означающий изменение потенциала индикаторного электрода при изменении степени оттитрованного™ раствора от 99,9 до 100,1%. При дальнейшем добавлении титранта после точки эквивалентности темп изменения потенциала замедляется. Прибавление титранта ведут до получения значений потенциала индикаторного электрода, практически не изменяющихся при дальнейшем титровании. Величина скачка титрования связана с константой соответствующего химического равновесия и с условиями определения (концентрации титруемого раствора и титранта, температура, присутствие посторонних веществ и т. д.).