

Методи і методики

УДК: 543.319:627.1

## ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ рН СЕРЕДОВИЩА ПРИРОДНИХ ВОД

*Біла Т.А. – к.с.-г.н., доцент*

*Ляшенко Є.В. – к.х.н., доцент*

*Охріменко О.В. – к.т.н, доцент*

*Херсонський державний аграрно-економічний університет*

*kaf.chemistry@ukr.net*

У статті дана загальна характеристика потенціометричного методу вимірювання реакції середовища рН. Обґрунтовано застосування методу для визначення рН поверхневих вод. рН середовища поверхневих вод досліджували студенти факультету рибного господарства та природокористування у навчальній хімічній лабораторії кафедри науки про Землю та хімії.

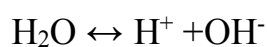
**Постановка проблеми.** Сучасне рибництво пов'язане з використанням води як середовища для виробництва риби. Поверхневі джерела характеризуються змінами якості води в окремі періоди року, що впливає на результати вирощування риби. Серед хімічних показників якості води важливе значення має активна реакція води - водневий показник (рН). Від величини рН залежить розвиток і життєдіяльність водних організмів. Значення рН річкової води коливається у межах 6,5 – 8,5; рН поверхневої води залежить від сезону: взимку для більшості річкових вод знижується (6,8 – 7,4), а влітку піднімається (7,4 – 8,2). У воді з низьким значенням рН міститься мало біогенних елементів. Риби витримують рН у межах від 5,0 до 9,0. При рН > 10 вода небезпечна для всіх риб. Найбільш сприятливою для рибоводних ставів є реакція середовища від нейтральної до слабколужної. Оптимальний показник рН знаходиться на рівні 7,0 – 8,5, допускається короточасні зміни рН до 6,5 та 9,5. У таких ситуаціях необхідно приймати термінові дії щодо його підвищення, або

зниження. При рН нижче 7,0, тобто при кислій реакції середовища, значно уповільнюються життєві процеси риб та інших гідробіонтів, що знижує темп росту риб і може призвести до їх загибелі. Тому необхідно систематично проводити контроль рН водного середовища.

**Постановка проблеми.** Обґрунтувати потенціометричний метод вимірювання рН поверхневих вод.

**Об'єкт дослідження.** Поверхневі води.

**Матеріали і методи дослідження.** Чиста вода – дуже слабкий електроліт, який частково дисоціює на гідроксид іони  $\text{OH}^-$  та йони Гідрогену  $\text{H}^+$ :



Дисоціація води представляє собою оборотний процес, який характеризується константою дисоціації:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Константа дисоціації води залежить від температури, з підвищенням температури вона збільшується. Мірою електролітичної дисоціації є йонний добуток води. За температури 22°C становить  $10^{-14}$  і характеризує кислотність середовища за шкалою рН.

$$K_v = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

У чистій воді концентрація йонів Гідрогену дорівнює концентрації гідроксид-іоні:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Йонний добуток води, незалежно від зміни концентрацій йонів, залишається при незмінній температурі постійним, що дозволяє обчислювати концентрації йонів  $\text{OH}^-$  за числовими концентрації  $\text{H}^+$  і навпаки.

Для характеристики кислотності середовища користуються **водневим показником рН**, який дорівнює від'ємному десятковому логарифму концентрації йонів Гідрогену:

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

У чистій воді та в нейтральних середовищах  $pH = 7$ . У кислих середовищах значення  $pH < 7$  і в лужних середовищах  $pH > 7$ . Чим ближче значення  $pH$  до нуля, тим більша концентрація йонів Гідрогену у розчині, тим більша кислотність середовища. Навпаки, чим ближче значення  $pH$  до 14, тим вища в розчині концентрація гідроксид йонів, тим більш лужне середовище.

Природні води в залежності від  $pH$  раціонально поділяти на сім груп:

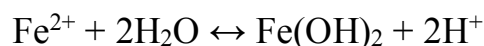
- сильно-кислі  $pH < 3$ ;
- кислі води  $pH = 3 - 5$ ;
- слабокислі води  $pH = 5 - 6,5$ ;
- нейтральні води  $pH = 6,5 - 7,5$ ;
- слаболужні  $pH = 7,5 - 8,5$ ;
- лужні  $pH = 8,5 - 9,5$ ;
- сильно-лужні води  $pH > 9,5$ .

Кислотність природних вод залежить в основному від концентрації карбонатної кислоти та вмісту гумінових та інших слабких органічних кислот, а також від розчинення природних вапнякових порід, які надають воді лужного характеру.

Вміст йонів Гідрогену у природних водах визначається вмістом гідроген карбонат- і карбонат-йонів:



Для поверхневих вод, що містять невеликі кількості діоксиду вуглецю, характерна лужна реакція. Зміни  $pH$  тісно пов'язані з процесами фотосинтезу (через споживання  $CO_2$  водяною рослинністю). Джерелом йонів Гідрогену є також гумусові кислоти, що присутні в ґрунтах. Гідроліз солей важких металів відіграє роль у тих випадках, коли у воду потрапляють значні кількості сульфатів заліза, алюмінію, міді й інших металів:



У забруднених водоймах може міститися велика кількість сильних кислот або їхніх солей за рахунок скидання промислових стічних вод. У цих випадках  $pH$  може бути нижче 4,5.

Значення рН у річкових водах звичайно варіює в межах 6,0 – 8,5, в атмосферних осадах 4,6 – 6,1, у болотах 5,5 – 6,0, у морських водах 7,9 – 8,3.

Концентрація йонів Гідрогену схильна до сезонних коливань. У відкритих водоймах улітку, особливо під час інтенсивного фотосинтезу, при зменшенні вмісту і при навіть зникненні  $\text{CO}_2$ , часто спостерігають підвищення величини рН до 9 і навіть більше. Узимку при послабленому фотосинтезі і нагромадженні  $\text{CO}_2$  під кригою спостерігається зменшення величини рН. Зимою розмір рН для більшості річкових вод складає 6,8 – 7,4, улітку 7,4 – 8,2. рН для водойм визначається до деякої міри геологією водозбірного басейну і залежно від різних факторів змінюється протягом року і навіть протягом доби.

Відповідно до вимог до складу і властивостей води водойм пунктів питного водокористування, води водяних об'єктів у зонах рекреації, а також води водойм рибогосподарського призначення розмір рН не повинний виходити за межі інтервалу значень 6,5-8,5.

Природні води містять рН-буферні системи, здатні підтримувати стале значення рН середовища при потраплянні сильних кислот або сильних основ. Карбонатна буферна система, яка працює при  $\text{pH} < 6$ , здатна нейтралізувати кислотні або лужні стоки, які привносяться з дощами. Буферні властивості природних вод і водойм неоднакові, це залежить від речовин, що містяться в зависях, донних відкладах тощо. На вміст вуглекислого газу у водах впливає і їхня рухливість, велика кількість листового опаду й його активне руйнування за умови великої кількості дощів.

Випадання атмосферних опадів з підвищеним вмістом йонів Гідрогену може призвести до серйозних змін в стані поверхневих водних систем. У водоймі можна виділити декілька етапів процесу її закислення:

В стійкому водоймище, незважаючи на надходження кислих опадів на першому етапі рН практично не змінюється йони бікарбонату встигають цілком нейтралізувати йони  $\text{H}^+$ . Так продовжується доти, поки загальна лужність у водоймі не впаде приблизно в 10 разів до розміру менше  $0,1 \text{ ммоль/дм}^3$ . В цьому випадку в період інтенсивного надходження кислих вод у водоймище

(восени – рясні дощі, навесні – танення снігу) можливі значні відхилення у величині рН поверхневих водойм. З припиненням інтенсивного надходження кислих опадів водоймище переходить в звичайний стан: рН піднімається до первинних значень.

На другій стадії закислення водойми рН води звичайно не піднімається вище 5,5 протягом усього року. Про такі водойми говорять як про помірно кислі. На цьому етапі закислення відбуваються значні зміни у видовому складі живих організмів.

На третьому етапі закислення рН водойм стабілізується на значеннях  $\text{pH} < 5$  (звичайно  $\text{pH} = 4,5$ ), навіть якщо атмосферні опади мають більш високі значення рН. Це пов'язано з присутністю гумусових речовин і сполук алюмінію у водоймах і ґрунтовому прошарку.

Зниження рН сприяє підвищенню розчинності карбонатів, сульфідів, фосфатів важких металів, збільшенню їх міграції і доступності для засвоєння живими організмами, отруєнню. Підкислені дощові води, стікаючи по поверхні суші і просочуючись у нижні шари ґрунту, краще розчиняють карбонатні та інші породи, збільшуючи вміст йонів Кальцію, Магнію, Силіцію в підземних і річних водах. Залежно від величини рН може змінюватися швидкість протікання хімічних реакцій, ступінь корозійної агресивності води, токсичність забруднювальних речовин.

Відомо, що йони багатьох важких металів (Кадмію, Купруму, Плюмбуму, Ртуті, Алюмінію) володіють високою токсичністю по відношенню до багатьох видів водяних живих організмів і людини. Розчинність сполук важких металів залежить від рН. Наприклад, у кислому середовищі висока рухливість характерна для Mo, V, U, Se, Sr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, As, Cd та інших, у лужному й нейтральному — Mg, F, Sr, Ra. Слід відзначити, що у нейтральному середовищі дуже низька рухливість у таких елементів, як Al, Ti, Sn, Ag, Te, Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg. Зростання вмісту у воді йонів важких металів може призвести до загибелі екосистеми. Таким чином кислотність водного середовища впливає на стан забруднень в природних водах.

Отже, концентрація йонів Гідрогену має велике значення для хімічних і біологічних процесів, що відбуваються в природних водах. Від величини рН залежить розвиток і життєдіяльність водяних рослин, сталість різноманітних форм міграції елементів, рН води також впливає на процеси перетворення різноманітних форм біогенних елементів, змінює токсичність забруднюючих речовин.

Найзручніше і найточніше визначають рН вод потенціометричним методом за допомогою рН-метра. Для приблизної характеристики кислотності середовища можна скористатися універсальним індикаторним папером і за кольоровою шкалою визначити рН. Ще один спосіб - використання різних кислотно-основних індикаторів, які змінюють своє забарвлення при різних значеннях рН.

Потенціометричне вимірювання рН — електрометричний метод визначення активності іонів гідрогену у вигляді водневого показника рН, що базується на вимірюванні різниці потенціалів, які виникають на межі зовнішньої поверхні рН-селективної мембрани скляного електрода і випробовуваним розчином, з одного боку, та внутрішньої сторони мембрани і стандартним розчином кислоти — з іншого за умов нульового значення струму в колі.

На практиці потенціометричне вимірювання рН здійснюють шляхом вимірювання різниці потенціалів кола, складеного зі скляного рН-електрода, оборотного до активності іонів гідрогену, та хлорсрібного електрода порівняння, насиченого калій хлоридом.

Вимірювання різниці потенціалів електродної системи здійснюють компенсаційним методом за допомогою іономіра, який попередньо градуують в одиницях рН за стандартними буферними розчинами з точно відомим значенням величини рН.

Лабораторні дослідження підтвердили, що електрометричний метод визначення рН ґрунтується на вимірюванні електрорушійної сили (ЕРС) електрохімічного ланцюжка, складеного з проби води, скляного електрода і електрода порівняння. Під час електрометричного визначення рН

використовують лабораторний рН-метр зі скляним електродом вимірювання та хлорсрібним електродом порівняння.

При зануренні скляного електрода у розчин між поверхнями кульки скляного електрода і розчину виникає обмін іонами, внаслідок якого іони літію в зовнішніх шарах скла заміщуються іонами водню, скляний електрод стає водневим. Між поверхнею скла і аналізуючим розчином виникає різниця потенціалів (ЕРС), пропорційна рН розчину.

Вимірювання рН води необхідно проводити якнайшвидше після відбору проби, оскільки рН швидко змінюється через протікання різних хімічних, фізичних і біохімічних процесів у пробі. Для вимірювання застосовують лабораторний рН-метр.

Перед визначенням електроди ретельно промивають дистильованою водою та просушують паперовим фільтром. Визначають температуру за показаннями термометра рН-метра і ручкою «Температура розчину» виставляють її значення. Опускають електроди в склянку з досліджуваною водою, натискають кнопку діапазону вимірювання «1 – 14» та за нижньою шкалою приладу визначають рН в першому наближенні (грубо).

Натискають кнопку відповідного діапазону рН та знаходять його значення за верхньою шкалою з точністю до 0,05. Після закінчення визначення рН електроди занурюють у склянку з дистильованою водою.

Потенціометричне визначення рН точніше за колориметричний метод і воно дає можливість здійснювати вимірювання показника активності іонів гідрогену з похибкою  $\pm 0,02 - 0,05$  рН в інтервалі від 1 до 12 залежно від експлуатаційних характеристик скляного електрода та іономіра (рН-метра).

**Результати досліджень.** Студенти II курсу факультету рибного господарства та природокористування на лабораторних заняттях з дисципліни «Біогеохімія та гідрохімія» проводили гідрохімічний аналіз різних зразків поверхневих вод. В ході дослідження вони визначали рН води потенціометричним методом. Результати досліджень наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Водневий показник природних вод

Назва водойми	pH	група
Р. Дніпро (ХБК)	7,2	Нейтральні води
Р. Дніпро (Гідропарк)	7,9	Нейтральні води
Р. Дніпро (річпорт)	7,7	Нейтральні води
Р.Кошова	7,0	Нейтральні води
Р. Інгулець	7,3	Нейтральні води
Інгулецький канал	7,2	Нейтральні води
Р. Інгулка (с. Понятовка)	7,0	Нейтральні води
Каховське водосховище	7,1	Нейтральні води

Проведені дослідження свідчать про те, що вода у всіх водоймах має оптимальні значення рН і є сприятливою для риборозведення.

**Висновки.** рН води - один із найважливіших показників якості вод, оскільки має велике значення для формування хімічного складу води, процесів їх очищення, забезпечення умов існування для рослинного й тваринного світу водойми.

Кислотність природних вод залежить в основному від концентрації розчиненого вільного карбон діоксиду та вмісту гумінових та інших слабких органічних кислот. Але в результаті забруднення прісних вод кислотами, в першу чергу, сульфатною і нітратною, знижується рН води.

Потенціометричний метод є одним із основних і точних методів визначення рН водного середовища. Результати проведених досліджень рН водного середовища дають можливість контролювати гідрохімічний режим поверхневих вод.



### Список використаної літератури

1. Пелешенко В.І., Хільчевський В.К. Загальна гідрохімія: Підручник. – К.: Либідь, 1997. – 384 с.
2. Лурье Ю.Ю., Унифицированные методы анализа вод. – М.: Химия, 1973. – 448 с.
3. Пелешенко В.І., Хільчевський В.К. Методи визначення хімічного складу природних вод. – К.: ВПЦ «Київ. Ун-т». 1993. – 97 с.
4. Семенов А.Д. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. – Л.: Гидро метеоиздат, 1977. – 540 с.
5. Янина Р.И., Поддубенко В.Г., Баранов В.А. Сельскохозяйственная гидрохимия. Учебн. Пособие. – Николаев. 1992. – 56 с.