

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Российский государственный гидрометеорологический университет»

А.И. Позднякова

**ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО ПО ПРОВЕДЕНИЮ
ГИДРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

на лабораторных занятиях по курсу «Гидрохимия»

Учебно-методическое пособие для вузов

Санкт-Петербург

РГГМУ

2019

Утверждено научно-методическим советом экологического факультета

Программа экологического факультета

Позднякова А.И. Практическое руководство по проведению гидрохимического анализа на лабораторных занятиях по курсу «Гидрохимия»:
Учебно-методическое пособие для вузов. – СПб.: РГГМУ, 2019. – 112 с.

Практическое руководство по проведению гидрохимического анализа на лабораторных занятиях по курсу «Гидрохимия» подготовлен на кафедре водные биоресурсы, аквакультура и гидрохимии экологического факультета Российского государственного гидрометеорологического университета.

Рецензенты – д.х.н., проф. Мансуров М.М.,
Романова Е.Н.

Рекомендуется для студентов дневного отделения по направлению
—экологического факультета и смежных специальностей

Содержание

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....	7
2. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ.....	13
3. ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ.....	96
ПРИЛОЖЕНИЕ А. ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА.....	106

ПРЕДИСЛОВИЕ

Водные экосистемы играют огромную роль в существовании всего живого на планете. Без воды невозможно представить себе большую часть природных и антропогенных процессов. В обстановке все возрастающего антропогенного воздействия на природную среду важнейшими задачами являются контроль, охрана и рациональное использование природных ресурсов. Большое значение при решении этих задач имеет экологическое образование и воспитание специалистов-экологов. Инженерам данного направления приходится решать большой круг вопросов по проведению инспекторских проверок, оценке экологической ситуации, организации и планированию рационального природопользования на ведомственной ему территории. Инженер-эколог должен производить контроль и оценку состояния как отдельных компонентов природной среды-атмосферы, почв, растительности, водных объектов, так и природных комплексов в целом, с учетом сложившихся в них взаимосвязей.

При оценке экологической безопасности для человека требуется рассмотрение количественных оценок возможных изменений в природных комплексах и экосистемах, при которых не нарушаются их основные структурные и функциональные характеристики и взаимосвязи. Из этого следует необходимость разработки нормативов, характеризующих как пределы гомеостаза природных систем, так и степень антропогенного воздействия на природные комплексы и экосистемы, при которых их основные функционально-структурные характеристики не выходят за пределы естественных изменений. На таком подходе должны базироваться главные принципы регулирования качества природной среды и отдельных ее компонентов для оптимального использования природных ресурсов, создания экологически целесообразных технологий и производств.

ВЕДЕНИЕ

Природные воды являются растворами сложного состава с очень широким диапазоном содержания растворенных веществ как по их числу, так и по концентрации. В природных водах найдено свыше 50 элементов, которые находятся в виде ионов, недиссоциированных молекул (в том числе газов) и коллоидов. К таким элементам относятся: натрий, кальций, магний и хлор, присутствующие в виде простых ионов (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^-), а также C, S, N, O, H, Si, находящиеся в виде сложных ионов (HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- ,) и растворенных газов (CO_2 , H_2S , O_2 и др.). Все перечисленные элементы встречаются в количествах, измеряемых величинами порядка миллиграммов на 1 л воды.

Наряду с неорганическими соединениями природные воды содержат и растворенные органические вещества.

Все эти вещества являются компонентами химического состава природной воды.

Гидрохимический анализ естественных вод имеет ряд особенностей, которые необходимо учитывать при ихтиологических, рыбоводных и гидробиологических исследованиях.

Прежде чем проводить гидрохимические анализы, нужно знать, для чего они необходимы. Тип анализа воды зависит от его целевого назначения.

Большей частью гидрохимические определения проводят с целью:

- а) выяснения химизма природной воды как естественного тела нашей планеты;
- б) изучения воды как среды обитания для гидробионтов;
- в) выяснения пригодности воды для водоснабжения питьевой водой населения, водоснабжения промышленности и сельского хозяйства.

Для экологов методы гидрохимического исследования представляют интерес, прежде всего, как методы, позволяющие оценить экологическое состояние среды и дать рекомендации по его сохранению и улучшению.

Современная хозяйственная деятельность сопряжена с производством и применением широкого круга веществ, значительная часть которых в том или ином виде попадает в окружающую среду, в том числе и природные воды. Хотя не все из веществ обладают высокой токсичностью, каждое чужеродное соединение в определенной степени смещает равновесие, оказывая неблагоприятное воздействие на водные объекты. Наличие адекватного методического обеспечения, позволяющего с достаточной надежностью определять конкретные вещества на фоне сложной водной матрицы, является неотъемлемой и важной частью системы мониторинга загрязнения водных объектов.

Оценка значимости того или иного компонента воды будет зависеть от требований водопользователя. Например, количество ионов кальция и магния (жесткость воды), CO_2 и других можно рассматривать с разных точек зрения и давать разную оценку. Повышенная жесткость воды вредна для многих промышленных и бытовых целей. Однако она способствует протекающим в водоеме биологическим процессам. Быстрее проходят процессы самоочищения, лучше зимуют рыбы. Кальций и магний снижают токсичность некоторых веществ и особенно солей тяжелых металлов.

При проведении гидрохимических анализов подбирают методы для определения тех компонентов, которые отвечают поставленным целям.

1.МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Описание методов анализа и общие требования к методам анализа

В настоящее время для анализа вод разработаны и широко используются несколько десятков методик, которые отличаются по чувствительности, точности и селективности. При анализе природных вод, характеризующихся сложным составом, низкими, часто следовыми, концентрациями растворенных веществ, которые следует определять на фоне большого числа посторонних примесей, чувствительность и селективность методов имеют принципиальное значение.

Методы анализа и методики к ним должны быть настолько чувствительны, чтобы позволять определять концентрации веществ на уровне наименьшей из существующих ПДК или, по крайней мере, максимально близкие к ПДК концентрации, а также позволять определять вещества в концентрациях, реально существующих в природных водах. Последнее важно, как для оценки реального состояния водного объекта в настоящее время, так и наблюдений за его изменениями, а также решения различных прикладных задач.

Перечень компонентов, которые требуется определять при осуществлении мониторинга загрязнения поверхностных вод суши, может быть условно представлен следующими группами:

- *макрокомпоненты* (главные ионы, кислород, диоксид углерода, кремний, некоторые интегральные показатели – ХПК, БПК, и т.д.), т.е. компоненты, концентрации которых находятся в основном на уровне единиц, десятков, а то и сотен мг/дм³, редко опускаясь до десятых долей мг/дм³;

- *микрокомпоненты* (соединения азота, фосфора, нефтепродукты, ряд наиболее распространенных металлов). Концентрация этих веществ, преимущественно, колеблется от единиц до десятков или сотен мкг/л, иногда

они находятся в концентрациях, не обнаруживаемых существующими методами;

- *субмикрокомпоненты* – токсичные органические и неорганические вещества, для которых установлены очень низкие значения ПДК – от единиц до десятых долей мкг/дм³ (ряд пестицидов, ПАУ, ртуть, сероводород и др.);

- *нанокомпоненты* – ксенобиотики, присутствие которых в окружающей среде нормируется на очень низком уровне – в основном, сотые, тысячные доли мкг/дм³ – или вовсе не допускается (часть пестицидов, например).

Определение *макрокомпонентов* обычно не представляет большой проблемы; в основном их определяют достаточно простыми и распространенными химическими методами. К этим методам относятся методы, предусматривающие проведение химической реакции и последующее количественное определение образующихся продуктов. К химическим методам относятся весовые методы и методы объемного анализа. Методы объемного анализа предусматривают взаимодействие исследуемого компонента с реактивом, который добавляется в виде раствора определенной концентрации (титрующий раствор) до того момента, когда количество прибавленного реактива не станет эквивалентно количеству определяемого компонента в растворе. Этот процесс называется *титрованием*, а момент окончания титрования — *точкой эквивалентности*. Конец титрования обычно устанавливают по изменению цвета индикатора, то есть вещества, которое изменяет свою окраску при концентрациях реагирующих веществ, близких к точке эквивалентности. Индикатор и условия титрования выбирают так, чтобы точка титрования индикатора совпадала с точкой эквивалентности.

В зависимости от типа реакций методы объемного анализа делятся на 4 большие группы: 1) кислотно-основное титрование; 2) титрование окислителями и восстановителями; 3) методы осаждения; 4) методы, основанные на образовании комплексов.

При экономической целесообразности возможно использование и других, более современных методов – пламенной атомной абсорбции, ионной хроматографии, капиллярного электрофореза.

Микрокомпоненты сейчас преимущественно определяют фотометрическим (в том числе ИК –фотометрическими) методами.

Определение органических *субмикрокомпонентов* базируется преимущественно на методах газовой и жидкостной хроматографии после предварительного концентрирования.

Для определения *нанокомпонентов* обычно используют достаточно сложные и дорогие методы на основе газовой и жидкостной хроматографии с масс-селективным детектором.

Поскольку природные воды, как загрязненные, так и незагрязненные, являются многокомпонентными системами с переменным и не до конца известным составом, применяемые методики должны быть максимально селективны; при использовании высокоселективных методик вопрос повышения чувствительности может быть решен путем концентрирования пробы, но если методика малоселективна, концентрирование становится невозможным. В методике должны быть обязательно указаны возможные мешающие влияния и способы их устранения.

При выборе наиболее подходящей методики следует принимать во внимание и цели, для достижения которых требуется данная методика. С одной стороны, целью работ, проводимых лабораторией, может быть мониторинг состояния и загрязнения водных объектов и решение связанных с этим прикладных задач, с другой – целью может быть проведение государственного экологического контроля.

Государственный экологический контроль предполагает определение соответствия содержания веществ в пробах воды установленным нормативам. Эти нормативы могут быть больше или меньше, но используемые методы

анализа и методики к ним должны позволять с достаточной надежностью определять вещества на уровне норматива; при этом концентрации ниже норматива, в общем не важны.

При проведении *мониторинга состояния и загрязнения* водных объектов подход должен быть другой. В данном случае принципиально необходимо получение результатов как можно более близких к истинному содержанию компонента в воде, поскольку эти данные не только констатируют определенное состояние водной среды, но и применяются для расчета фоновых концентраций, для различных прикладных работ, в частности расчета выноса веществ, трансграничных переносов, балансовых расчетов.

Погрешность анализа.

Каждому виду измерений присуща некоторая погрешность, которая в лучшем случае может быть лишь снижена до приемлемого уровня, но не может быть исключена совсем. Определение величины погрешности и ее составляющих является обязательной и очень важной составляющей.

Существует несколько вариантов классификации погрешностей, в зависимости от принципа, положенного в их основу:

- по способу вычисления (относительные и абсолютные);
- по величине и знаку (положительные и отрицательные);
- по типу связи между погрешностью и концентрацией (постоянные, пропорциональные);
- в зависимости от характера причин, их вызывающих (случайные, систематические, грубые);
- по источникам происхождения (методические, инструментальные, погрешности пробоотбора и т.д.);
- по способу оценки (погрешность единичного измерения, погрешность среднего значения, погрешность метода);

Классификация погрешностей в зависимости от характера вызывающих их причин является наиболее важной.

Систематические погрешности вызываются факторами, действующими одинаковым образом при многократном повторении одних и тех же измерений. Каждая из систематических погрешностей анализа однозначна и постоянна по значению (положительная или отрицательная).

Случайные погрешности обязаны своим происхождением неопределенному ряду причин, действие которых неодинаково в каждом опыте и не может быть учтено. Общая случайная погрешность не постоянна ни по численному значению, ни по знаку.

Грубая погрешность (промах) – явная погрешность анализа, допущенная из-за небрежности или некомпетентности аналитика.

Погрешности разной природы связаны с основными метрологическими характеристиками методик– показателями качества результатов количественного химического анализа (КХА) следующим образом:

- *точность* результатов КХА представляет собой характеристику качества измерений, отражающую близость результатов к истинным значениям определяемых величин; чем меньшая погрешность, тем выше точность измерений;
- *правильность* результатов КХА представляет собой характеристику качества измерений, отражающую близость к нулю значений систематической составляющей погрешности;
- *прецизионность* (повторяемость, воспроизводимость) результатов КХА представляет собой характеристику качества измерений, отражающую близость друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях;
- *воспроизводимость* результатов КХА представляет собой характеристику качества измерений, отражающую близость друг к

другу результатов измерений какого-либо показателя в одном и том же объекте, по одной и той же методике, но в различных условиях (разное время, разные аналитики, реактивы, экземпляры средств измерений);

- *повторяемость* (сходимость) результатов параллельных измерений представляет собой характеристику качества измерений, отражающую близость друг к другу результатов измерений какого-либо показателя в одной и той же пробе в одинаковых условиях и практически одновременно.

Пределы обнаружения и определения, оформление и представление результатов анализа.

Предел обнаружения является важной характеристикой методики. В аналитической литературе раньше предел обнаружения часто называли чувствительностью. В действительности чувствительность – это способность метода реагировать на изменение концентрации определяемого компонента. Предел обнаружения – это наименьшее содержание (концентрация), при котором по данной методике можно обнаружить присутствие определяемого компонента с заданной вероятностью.

Понятие *предела определения* аналогично понятию предела обнаружения, но в данном случае существенно увеличиваются требования к надежности результата анализа.

Все получаемые в процессе анализа данные, будь то промежуточные, вспомогательные или собственно результаты измерений и вычислений, должны фиксироваться в рабочих журналах. Журналы должны иметь пронумерованные страницы. Если с журналом работает один человек, его фамилия и должность должны быть указаны на обложке, если несколько – в журнале должна быть графа для подписи исполнителя. Строго установленной формы журнала нет, она зависит от используемой методики, от установленного порядка ведения записей в конкретной лаборатории. Главное

требование – в журнале должны быть зафиксированы все сведения, необходимые для расчета результата анализа, а также его проверки при необходимости. Рекомендуемая форма журнала приведена в приложении. Срок хранения журнала 5 лет.

2.ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ.

Под качеством воды следует понимать совокупность ее свойств, обусловленных концентрацией содержащихся в воде примесей. Различают физические, химические, биологические и бактериологические показатели качества.

Оценка качества воды начинается с характеристики *физических параметров и общих показателей*. Они характеризуются как общесанитарные.

2.1.Температура, запах, прозрачность

2.1.1.Общая характеристика

Температура воды является одним из важных физических параметров, характеризующих направление и скорость химических, биохимических и гидробиологических процессов, протекающих в водных объектах. Величина и динамика колебаний температуры зависит от многих факторов, таких как действие солнечной радиации, испарение, турбулентный теплообмен с атмосферой и т.д. Значения температуры используют при расчетах различных форм щелочности воды, степени насыщения кислородом, для оценки состояния карбонатно-кальциевой системы, при изучении тепловых загрязнений, в ходе лимнологических и гидрохимических исследований.

Обычно прогревание воды происходит сверху вниз. Годовой и суточный ход температуры воды на поверхности и на глубинах определяется количеством тепла, поступающего на поверхность, а также интенсивностью и

глубиной перемешивания. Суточные колебания температуры могут составлять несколько градусов и обычно проникают на небольшую глубину (несколько десятков сантиметров). На мелководьях амплитуда температуры воды близка к амплитуде температуры воздуха.

Запах воды вызывают летучие пахнущие вещества, выделяющиеся в результате процессов жизнедеятельности водных организмов, при биохимическом разложении органических веществ в аэробных и анаэробных условиях, химическом взаимодействии компонентов, содержащихся в воде, а также поступающих со сточными водами предприятий различных областей промышленности и сельского хозяйства и хозяйственно-бытовыми сбросами. Кроме того, запах и вкус обусловлены растворенными солями, газами, органическими соединениями, образующимися в процессе жизнедеятельности водных организмов.

Вид, интенсивность и устойчивость запаха могут быть различны и зависят от ряда факторов, таких как состав обуславливающих его веществ, гидрологические условия, температура, pH, степень общей загрязненности водного объекта и т.д. Для оценки интенсивности запаха воды пользуются системой баллов.

Таблица 1. Определение интенсивности запаха воды

Оценка интенсивности запаха, баллы	Интенсивность запаха	Характер проявления запаха
0	Никакого запаха	Отсутствие ощутимого запаха
I	Очень слабый	Запах, не замечаемый потребителем, но обнаруживаемый специалистом
II	Слабый	Запах, не замечаемый потребителем, если обратить на это внимание

III	Заметный	Запах, легко обнаруживаемый, может быть причиной того, что вода неприятна для питья
IV	Отчетливый	Запах, обращающий на себя внимание, может заставить воздержаться от питья
V	Очень сильный	Запах настолько сильный, что делает воду непригодной для питья

Минимальное ощущение запаха определяется пороговой концентрацией веществ, которая колеблется в широких пределах – от 0,0005 до 0,5 мг/дм³, составляя в среднем 0,01-0,1 мг/дм³.

В соответствии с происхождением запахов, их делят на естественные и искусственные.

Естественные запахи: болотный, гнилостный, древесный, землистый, рыбный возникают в результате жизнедеятельности водных организмов или при разложении органических веществ. Искусственные запахи: фенольный, хлорфенольный и др. появляются при загрязнении водного объекта сточными водами.

Таблица 2..Виды запаха

Сокращение	Классификация запаха	Примеры или возможные источники происхождения запаха
A	Ароматный или пряный	Камфара, гвоздика, лаванда, лимон
Ae	Огуречный	Synura
B	Бальзамический или цветочный	Герань, ирис, ваниль
Bg	Гераниевый	Asterionella
Bn	Настурциевый	Aphonizomenon
Bs	Сладковатый	Coelosphaerium
Bv	Фиалковый	Mallomonas
C	Химический	Промышленные сточные воды или химическая обработка
Cj	Хлорный	Свободный хлор
Ch	Углеводородный	Стоки нефтеочистительных заводов
Cm	Лекарственный	Фенолы и иодоформ
Cs	Сернистый	Сероводороды
D	Неприятный или сильно выраженный неприятный	Нет аналогов
Df	Рыбный	Uroglenopsis Dinobryon

Dp	Навозный	Анабаена
Ds	Гнилостный	Застоявшиеся сточные воды
E	Землистый	Сырая земля
G	Торфяной	Торф
Gt	Травянистый	Лежалая трава
M	Затхлый	Преющая солома
Mv	Плесневый	Сырой подвал
V	Овощной	Корни овощей

Наличие запаха в значительной мере ухудшает органолептические свойства воды, поэтому его определение необходимо для оценки пригодности воды для питьевого водоснабжения.

В соответствии с гигиеническими требованиями к качеству питьевой воды интенсивность запаха не должна превышать двух баллов.

Определение запаха и вкуса производят органолептически. У воды различают горький, сладкий, кислый или соленый вкус. Все остальные вкусовые ощущения определяют, как привкусы.

Прозрачность (светопропускание) воды обусловлена ее цветом и мутностью, т.е. содержанием в ней различных окрашенных и взвешенных органических и минеральных веществ. В зависимости от степени прозрачности, воду условно разделяют на прозрачную, слабоопалесцирующую, опалесцирующую, слегка мутную, мутную и сильно мутную. Мерой прозрачности служит высота столба воды, при которой можно наблюдать опускаемую в водоем белую пластину определенных размеров (диск Секки) или высотой столба воды, через который просматривается шрифт, нанесенный черной краской на фарфоровую пластинку. Результаты выражаются в сантиметрах с указанием способа измерения.

Ослабление интенсивности света с глубиной в мутной воде приводит к большему поглощению солнечной энергии вблизи поверхности. Появление более теплой воды у поверхности уменьшает перенос кислорода из воздуха в воду, снижает плотность воды, стабилизирует стратификацию. Уменьшение

потока света также снижает эффективность фотосинтеза и биологическую продуктивность водоема.

Определение прозрачности воды – обязательный компонент программ наблюдений за состоянием водных объектов. Увеличение количества грубодисперсных примесей и мутности характерно для загрязненных и эвтрофных водоемов.

2.1.2.Методика выполнения измерений.

Средства измерений, вспомогательные устройства для измерения температуры и оценки запаха воды

1. Термометр ртутный, заключенный в металлическую оправу, и термометр глубинный с диапазоном измерений от 0 до 50 °С и ценой деления не более 0,1°С.
2. Колбы конические или плоскодонные термостойкие - 500 мл
3. Баня водяная.
4. Часовые стекла.

Средства измерений, вспомогательные устройства для измерения прозрачности воды

1. Белый диск (доска) на тросе с отметками, указывающими его длину, или стеклянный цилиндр, градуированный в единицах длины (см или мм), с внутренним диаметром 2,5 см, высотой не менее 30 см, с плоским прозрачным дном и сливным боковым краном в нижней части.
2. Образец шрифта (любой текст, отпечатанный буквами высотой 3,5 мм и толщиной линий 0,35 мм).

Выполнение измерений

Температура воды измеряется с помощью ртутного термометра.

Определение запаха основано на органолепической (обоняние) оценке вида и интенсивности запаха при температуре 20 °С и 60 °С.

Определение прозрачности основано на измерении высоты столба воды, сквозь который можно наблюдать белый диск, или же различать на белой бумаге стандартный шрифт.

Определение запаха следует проводить в помещении, куда проникновение любых запахов исключено. Аналитик не должен курить или принимать острую пищу перед проведением исследования

При измерении прозрачности непосредственно на водном объекте необходима лодка и диск на тросе.

Прозрачность воды в лаборатории измеряют с помощью стеклянного цилиндра и шрифта. При этом цилиндр для измерения прозрачности воды помещают в штатив, а под дно цилиндра – образец шрифта.

Измерение температуры воды

В зависимости от цели температуру измеряют в поверхностном или глубинном слоях. Измерение температуры воды производят во время отбора пробы, погружая термометр непосредственно в водный объект.

Измерение температуры в поверхностном слое водного объекта производят термометром, заключенным в металлическую оправу; при этом термометр на тросе опускают на глубину от 0,2 до 0,5 м от поверхности воды. Выдерживают термометр не менее 10 мин на заданной глубине.

В случае невозможности погружения термометра в водный объект допускается измерение температуры воды на берегу в месте, не подверженному тепловому воздействию, в сосуде вместимостью не менее 1 дм³ немедленно после отбора.

Перед измерением температуры воды регистрируют температуру окружающего воздуха сухим термометром на высоте около 1 м от поверхности земли в затененном месте.

Определение запаха

1. 250 мл анализируемой воды помещают в коническую колбу или плоскодонную колбу и доводят температуру пробы до 20⁰ С.
2. Колбу закрывают пробкой и несколько раз взбалтывают.
3. Затем колбу открывают и сразу же определяют характер запаха и его интенсивность.
4. В другую колбу вносят еще 250 мл воды, закрывают горлышко колбы часовым стеклом и подогревают на водяной бане до 60⁰ С.
5. Перемешивают пробу взбалтыванием, открывают колбу и сразу же устанавливают характер и интенсивность запаха.

Характер и интенсивность запаха записывают словесно в пятибалльной системе.

Измерение прозрачности воды с помощью диска (доски)

1. Диск (доску) опускают в воду с теневой стороны лодки или судна и определяют глубину, при которой он перестает быть видимым. Записывают полученную величину.
2. Затем диск опускают еще на 0,5 – 1,0 м и медленно поднимают. Измеряют глубину, при которой диск вновь станет видимым.
3. Повторяют измерение не менее 3-х раз и за окончательный результат принимают среднее значение полученных величин.

Для значений, меньших 1м, результат приводят с точностью до 1см, больших 1м - с точностью до 10см.

Измерение прозрачности воды с помощью шрифта

1. Пробу воды в транспортной таре энергично взбалтывают в течение 2-3 минут и сразу же наливают в сухой цилиндр до верхней отметки. (При этом необходимо обратить внимание на то, что в случае, если в воде имеется муть от выпавшего при стоянии гидроксида железа или содержатся грубодисперсные взвеси, пробу следует отбирать после взбалтывания и отстаивания в течение 1 минуты).
2. Затем сливают воду через кран до тех пор, пока буквы шрифта не станут видимыми.
3. Измерение повторяют, доливая воду в цилиндр до тех пор, пока шрифт снова станет нечитаемым, и вновь сливают воду до проявления шрифта.
4. В качестве результата измерения берут среднее арифметическое из 3 измерений высоты слоя воды.
5. Прозрачность воды по шрифту выражают в сантиметрах с точностью до 0,1 см.

Мутность природных вод вызвана присутствием тонкодисперсных примесей, обусловленных нерастворимыми или коллоидными неорганическими и органическими веществами различного происхождения. Качественное определение проводят описательно: слабая опалесценция, опалесценция, слабая, заметная и сильная муть. Ослабление интенсивности света с глубиной в мутной воде приводит к большому поглощению солнечной энергии вблизи поверхности. Появление более теплой воды у поверхности уменьшает перенос кислорода из воздуха в воду, снижает плотность воды, стабилизирует стратификацию. Уменьшение потока света также снижает эффективность фотосинтеза и биологическую продуктивность водоема.

Мутность воды определяют турбодиметрически (по ослаблению проходящего через пробу света) путем сравнения проб исследуемой воды со стандартными суспензиями. Результаты измерений выражают в мг/дм³ (при использовании основной стандартной суспензии каолина) или в ЕМ/дм³ (единицы мутности на 1 дм³ при использовании основной стандартной

суспензии формазина); $1,5 \text{ мг/дм}^3$ каолина соответствует $2,6 \text{ ЕМ/дм}^3$ формазина. Турбидиметрическое определение предназначено для вод, имеющий переменчивый состав и форму тонкодисперсных примесей. Если пробу предварительно не профильтровать, то турбидиметрически будут определены не только коллоидные, но и более грубодисперсные частицы.

В соответствии с гигиеническими требованиями к качеству питьевой воды мутность не должна превышать $1,5 \text{ мг/дм}^3$ по каолину и $2,6 \text{ ЕМ/дм}^3$ по формазину. По постановлению Главного государственного санитарного врача по соответствующей территории для конкретной системы водоснабжения на основании учета санитарно-эпидемиологической обстановки в населенном пункте и применяемой технологии водоподготовки мутность может составлять 2 мг/дм^3 по каолину и $3,5 \text{ ЕМ/дм}^3$ по формазину.

Цвет (цветность)

Цвет (цветность) воды — это показатель качества воды, характеризующий интенсивность окраски воды и обусловленный содержанием окрашенных примесей, который выражается в градусах платино-кобальтовой или бихромат-кобальтовой шкалы. Сопоставление цветности используемой воды и стандартных растворов производится либо визуально, либо при использовании фотоэлектроркалориметров. Цветность природных вод обусловлена присутствием гуминовых и фульвокислот. Их растворимые соли могут окрашивать воду.

Различают «истинную» цветность, обусловленную только растворенными веществами, и «кажущуюся», вызванную присутствием в воде растворенных коллоидных и взвешенных веществ, соотношение между которыми в значительной мере определяется величиной рН. Вещества, обуславливающие цветность, поступают в поверхностные воды в результате

процессов химического выветривания горных пород, с подземным стоком, при вымывании из почв и торфяников. Вызвать интенсивную окраску воды также могут сточные воды некоторых предприятий.

За единицу цветности – градус цветности принята цветность раствора, содержащего определенные концентрации хлорплатината калия и хлорида кобальта. Цветность поверхностных вод колеблется в широких пределах – от единиц до сотен градусов. Обычно цветность повышена в водах рек и озер, расположенных в лесной и болотистой местностях за счет поверхностного стока гумусовых веществ.

Высокая цветность ухудшает органолептические свойства и оказывает отрицательное влияние на развитие водных растительных и животных организмов в результате снижения концентрации растворенного кислорода в водном объекте, который расходуется на окисление соединений железа и гумусовых веществ.

Предельно допустимая величина цветности в питьевой воде составляет 20 градусов цветности по платиново-кобальтовой шкале. По постановлению органов санэпиднадзора допустимо увеличение этого показателя до 35 градусов. В соответствии с требованиями к качеству воды в зонах рекреации окраска воды не должна обнаруживаться визуально в столбике высотой 10 см.

Взвешенные вещества (грубодисперсные примеси) содержатся в как в природных, так и в сточных водах. Они могут быть минерального и органического происхождения. Данный показатель характеризует наличие в воде суспендированных частиц песка, глины, ила, планктона и различных микроорганизмов. Концентрация взвешенных частиц связана с сезонными факторами и режимом стока, зависит от пород, слагающих русло, а также антропогенных факторов (сельское хозяйство, горные разработки).

Взвешенные частицы влияют на прозрачность воды, на проникновение в нее света, температуру, состав растворенных компонентов поверхностных вод, адсорбцию токсичных веществ, а также на состав и распределение отложений и на скорость осадкообразования.

Содержание взвешенных веществ обычно определяют путем фильтрации проб воды определенного объема через бумажный фильтр, высушивания осадка до постоянного веса и взвешивания. По приращению веса фильтра определяют содержание взвешенных веществ в пробе, а затем пересчитывают результаты на 1 л.

Содержание взвешенных веществ может быть определено по разнице плотного (полученного при выпаривании нефилтрованной воды) и сухого (путем выпаривания отфилтрованной воды) осадков.

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водных объектов у пунктов хозяйственно-питьевого назначения и культурно-бытового назначения содержание взвешенных веществ в результате спуска сточных вод не должно увеличиваться соответственно более, чем на 0,25 и 0,75 мг/дм³. Для водоемов, содержащих в межень более 30 мг/дм³ природных минеральных веществ, допускается увеличение концентрации взвешенных веществ в пределах 5%.

2.2. Главные ионы

2.2.1. Главные ионы, сумма ионов, минерализация.

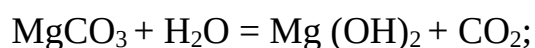
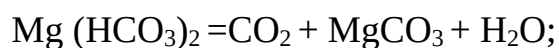
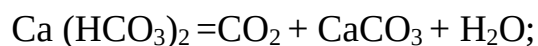
Главные ионы (главные компоненты) составляют основную часть минерального состава природных вод: в пресных водах 90-95% и выше, в высоко минерализованных – свыше 99%. В мало минерализованных водах преобладают ионы HCO_3^- и Ca^{2+} , в высокоминерализованных - Cl^- и Na^+ ; Mg^{2+} и SO_4^- занимают промежуточное положение.

2.2.2. Жесткость, кальций, магний

Общая характеристика

Жесткость – свойство воды, обусловленное присутствием растворенных солей щелочно-земельных металлов, преимущественно катионов кальция и магния. Количество кальция и магния в пресных водоемах колеблется в широких пределах и зависит от типа окружающих почв, площади водосбора, сезона года и даже времени суток. Катионы кальция и магния в природной воде связаны с разными анионами. Различают жесткость кальциевую и магниевую, связанную с присутствием в воде соответственно ионов кальция и магния. Суммарное содержание ионов этих металлов в воде называется *общей жесткостью*. Общая жесткость подразделяется на *карбонатную*, обусловленную присутствием в воде гидрокарбонатов и карбонатов кальция и магния, и *некарбонатную*, обусловленную наличием кальциевых и магниевых солей сильных кислот.

Карбонатную жесткость также называют *временной* (устранимой). Она устранима кипячением, в результате которого гидрокарбонаты кальция и магния при длительном кипячении разлагаются с выделением диоксида углерода и выпадающих в осадок карбонатов кальция и магния (при дальнейшем кипячении карбонат магния гидролизуетсся с образованием гидроксида); жесткость при этом уменьшается:



Жесткость, оставшаяся после кипячения воды в течении определенного времени, достаточного для полного разложения гидрокарбонатов и удаления диоксида углерода (обычно 1-1,5 ч), называется *постоянной* жесткостью. Постоянная жесткость зависит от содержания ионов кальция (Ca^{2+}) и магния

(Mg^{2+}), которые после кипячения уравниваются сульфатами SO_4^{2-} , и хлоридами Cl^- . Эту часть постоянной жесткости называют также *остаточной жесткостью*. Ее можно найти по разности между величиной общей жесткости и концентрацией гидрокарбонатов, выраженной в ммоль/дм³.

Кроме остаточной жесткости в воде после кипячения остается небольшое количество ионов кальция и магния, обусловленное растворимостью CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Эта часть постоянной жесткости называется *неустраняемой жесткостью*. Поскольку растворимость карбоната кальция CaCO_3 и гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в присутствии Ca^{2+} Mg^{2+} , в растворе весьма незначительна, обычно некарбонатную (остаточную) жесткость отождествляют с *постоянной жесткостью*.

Между общей жесткостью и остальными видами жесткости существует следующая зависимость:

1. Общая жесткость = карбонатная жесткость + некарбонатная жесткость.
2. Общая жесткость = устранимая жесткость + неустраняемая жесткость.
3. Общая жесткость = постоянная жесткость + устранимая жесткость.

Карбонатная жесткость обусловлена количеством ионов кальция и магния, эквивалентном содержанию в воде гидрокарбонатного (и карбонатного) иона, и численно равна содержанию последнего в воде. Однако в тех случаях, когда содержание в воде гидрокарбонат – иона оказывается больше общей жесткости (что, в частности, характерно для щелочных вод), карбонатную жесткость считают равной общей жесткости.

Устранимая жесткость, так же, как и карбонатная жесткость, обусловлена наличием в воде HCO_3^- . Но в отличие от карбонатной жесткости, которая является величиной расчетной, устранимая жесткость есть величина экспериментальная, показывающая, насколько уменьшается общая жесткость

после длительного кипячения пробы вследствие протекающих в этом случае реакций:



Образующиеся в результате реакции карбонат кальция (CaCO_3) и, особенно, карбонат магния (MgCO_3) обладают известной растворимостью, в результате чего в растворе остается некоторое количество иона CO_3^{2-} и эквивалентное ему количество ионов кальция Ca^{2+} и магния Mg^{2+} . Поэтому устраняя жесткость, хотя и близка по величине карбонатной жесткости, но все же несколько меньше последней (чаще всего эта разница составляет 1-1,5 мг- экв/л).

Жесткость воды в настоящее время выражают в миллимолях КВЭ Ca^{2+} Mg^{2+} , содержащихся в 1 дм^3 воды – ммоль/ дм^3 КВЭ (ранее эту величину обозначали мг-экв/л или мг-экв/ дм^3). Согласно ГОСТ 52029 ммоль/ дм^3 КВЭ Ca^{2+} и Mg^{2+} называются градусом жесткости и обозначается *оЖ*. Численно миллимоль КВЭ Ca^{2+} и Mg^{2+} равны, соответственно, 20,04 мг/ммоль и 12,15 мг/ммоль.

Общая жесткость колеблется от единиц до десятков, иногда сотен мг-экв/л, причем карбонатная жесткость составляет до 70-80% от общей жесткости. Обычно преобладает (до 70%) жесткость, обусловленная ионами кальция; однако в отдельных случаях магниевая жесткость может достигать 50-60%.

Жесткость поверхностных вод подвержена заметным сезонным изменениям, достигая обычно наибольшего значения в конце зимы и наименьшего в период паводка. Жесткость подземных вод более постоянна.

Методы определения

Выполнение измерений величины жесткости основано на способности ионов кальция и магния в среде аммонийно-аммиачного буферного раствора (рН 9-10) образовывать с трилоном Б малодиссоциированные комплексные соединения. При титровании вначале связывается кальций, образующий более прочный комплекс с трилоном Б, а затем магний. Конечная точка титрования определяется по изменению окраски индикатора эриохрома черного Т от вишнево-красной до голубой. На практике для определения жесткости и кальция в природных водах наиболее часто используется титриметрический метод с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилоном Б, комплексоном III, ЭДТА, версен) в качестве титранта. Магний в этом случае находят расчетом по разности между величиной жесткости и содержанием кальция. В случае анализа природных вод этот метод достаточно чувствителен и селективен, определение жесткости и кальция характеризуется довольно высокой точностью.

РАБОТА №1.

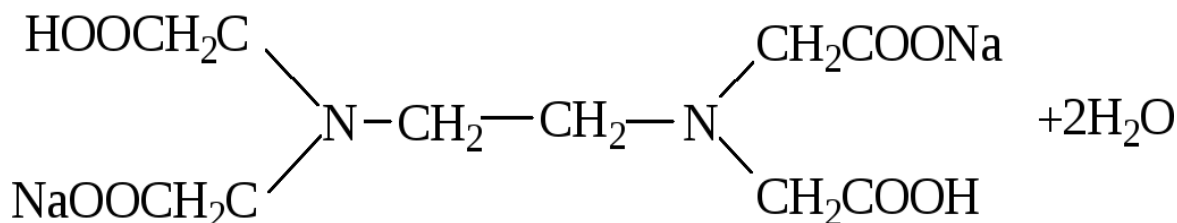
Жесткость воды. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с трилоном Б.

Значение определения и принцип метода.

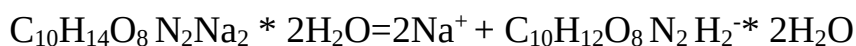
Метод предназначен для анализа неокрашенных и слабоокрашенных вод с величиной жесткости выше 0,5 мг-экв/л.

Метод определения основан на использовании титрованных растворов комплексонов, которые образуют с ионами металлов прочные внутрикомплексные соединения. Комплексоны— это альфа-аминополикарбоновые кислоты и их соли, где уксусная кислота (две или более) связаны с азотом. Для определения в воде кальция и магния применяют

наиболее известный комплексон, называемый двунаатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты ($C_{10}H_{14}O_8 N_2Na_2 \cdot 2H_2O$), которая еще называется трилон Б, комплексон III, или хелатон 3. В гидрохимической практике ее принято называть трилоном Б, соль имеет следующее строение:



При растворении трилон Б диссоциирует по уравнению:



Анион $C_{10}H_{12}O_8 N_2 H_2^-$, соединяясь с ионами двухвалентных металлов в щелочной среде, образует комплексные соединения триланатов:

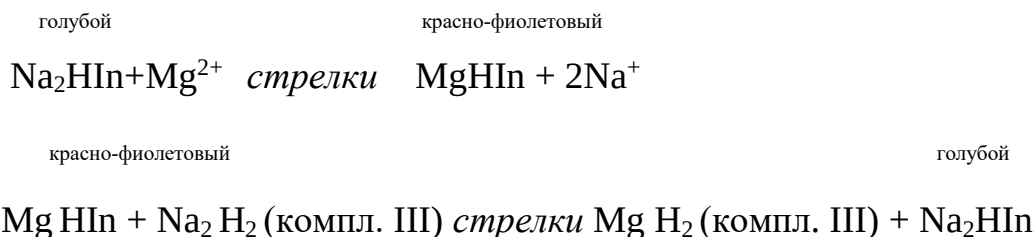


Поскольку соединения кальция с комплексоном III менее диссоциировано по сравнению с комплексным соединением магния, при титровании вначале с комплексоном III связываются ионы кальция, а затем магния.

Чтобы уловить конец реакции употребляют особые металлиндикаторы, которые с ионами металлов дают цветные соединения. Эти соединения менее прочные, чем с трилоном Б, поэтому при добавлении в раствор трилона Б происходит изменение окраски тогда, когда все ионы кальция, затем ионы магния будут связаны с комплексоном (т.е. при достижении эквивалентной точки).

Индикатор хромоген черный (Na_2HIn) образует с ионами магния малодиссоциированный комплекс красно-фиолетового цвета, который при добавлении комплексона III как более диссоциированный разрушается.

Магний при этом переходит в соединение с комплексом III и окраска индикатора переходит в голубую



Это свойство трилона Б, используется для определения жесткости.

Индикатор хромоген черный, который является диоксиазо-красителем, меняет окраску тогда, когда трилон Б ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$) соединится с кальцием и магнием в малодиссоциированные комплексные соединения. Цвет которого переходит (при $\text{pH}=6,3$) из красно-фиолетового в начале титрования (окраска соединения магния с индикатором) в голубой к концу титрования (окраска свободного индикатора).

Это осуществляется в щелочной среде при pH около 10. Поэтому определение содержания ионов кальция и магния проводят при добавлении щелочного буфера (смесь $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH}$).

Средства измерений, вспомогательные устройства:

1. Бюретка на 10 мл-1 шт.
2. Штатив-1шт.
3. Колба мерная коническая на 100 мл или 250 мл – 2 шт.
4. Пипетка градуированная на 5 мл – 1 шт.
5. Пипетка градуированная на 50 или 100 мл -1 шт.
6. Стакан на 100 мл – 2 шт.
7. Ложечка или палочка стеклянная – 1 шт.
8. Груша 1 шт.

Реактивы и материалы:

1. Раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты 2-водной (трилона Б) (0,02 н)
2. Индикатор эриохром черный Т (хромоген черный ЕТ)
3. Буферный раствор $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH}$

Ход определения:

1. В коническую колбу, емкостью 250 мл отмерить пипеткой 50 мл исследуемой пробы воды. Добавить 5 мл буферного раствора и на кончике ложечки (70-100 мг) – индикатора эриохрома черного Т.
2. При непрерывном перемешивании титровать раствором трилона Б до перехода красно - фиолетовой (окраска соединения магния с индикатором) в голубую (окраска свободного индикатора).
3. Титрование повторить 2 раза.
4. За результат принять среднее значение.
5. Результаты титрований внести в таблицу:

Таблица

№	Результаты титрований, мл
1	
2	

Вычисление и оформление результатов измерений

Общую и некарбонатную жесткость воды, ммоль/дм³ рассчитывают по формуле:

$$Ж = \frac{C_{\text{тр}} \times V_{\text{тр}} \times 1000}{V}$$

где , 1000-пересчет на литр

$C_{\text{тр}}$ – концентрация раствора трилона Б;

$V_{\text{тр}}$ – объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование пробы, мл;

V – объем пробы воды, взятый для титрования, мл;

Интерпретация полученных результатов измерений

Оценка природных вод по степени общей жесткости приведена в таблице 3.

Таблица 3

Оценка природных вод по степени общей жесткости по О.А. Алекину (1953)

Оценка воды	Общая жесткость, мг -экв/л
Очень мягкая	До 1,5
Мягкая	1,5-3
Умеренно жесткая	3-6
Жесткая	6-9
Очень жесткая	Свыше 9

В некоторых случаях используют иные формы выражения. Соотношения различных форм выражения жесткости приведены в таблице 4.

Таблица 4

Пересчет жесткости воды

мг-экв/л	Немецкие градусы (10 мг СаО в 1 л)	Английские градусы (1г СаСО ₃ в 1 галлоне)	Французские градусы (1г СаСО ₃ в 1000000г воды)
1	2,8	3,50	5,00
0,36	1,0	1,25	1,79
0,29	0,80	1,00	1,43
0,20	0,56	0,70	1,00

Устранимую жесткость определяют экспериментально путем нахождения общей щелочности до и после кипячения исследуемой воды.

2.2.3. Определение содержания ионов кальция в природной воде

Ионы *кальция* активно участвуют в биологических процессах. После смерти организмов кальций быстро переходит в минеральную форму и поступает в почву. Ионы кальция доминируют в слабоминерализованных водах. Чем больше становится минерализация, тем быстрее уменьшается содержание кальция в воде.

Также кальций в воде может быть минерального происхождения и находиться, главным образом, в виде гидрокарбонатов, хлоридов и сульфатов. Источником образования ионов кальция являются осадочные породы и породы, содержащие гипс.

Характерной особенностью кальция является его склонность образовывать в поверхностных водах довольно устойчивые пересыщенные растворы CaCO_3 . Устойчивости пересыщенных растворов карбоната кальция способствует сорбция органических веществ на поверхности образующихся микрокристаллов. При этом образуется защитная мономолекулярная пленка органокарбонатных ассоциаций, задерживающая дальнейший рост кристаллов и выпадение карбоната кальция.

Ионы кальция преобладают в основном в маломинерализованных водах, относящихся к гидрокарбонатному классу.

Концентрация кальция в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям, и как правило, коррелирует с величиной общей минерализации. В периоды понижения минерализации (в зимне-весенний период) ионам кальция принадлежит преобладающая роль, что связано с легкостью выщелачивания растворимых солей кальция из поверхностного слоя почв и грунтов.

Для определения кальция пользуются преимущественно двумя методами: оксалатным и комплексонометрическим.

Оксалатный метод основан на образовании нерастворимого осадка оксалата кальция при взаимодействии с анионом щавелевой кислоты. При весовом методе осадок прокаливают и взвешивают, а при объемном определении титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 .

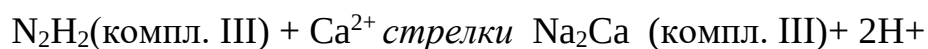
РАБОТА №2

Определение содержания ионов кальция титриметрическим (комплексометрическим, трилонометрическим) методом с трилоном Б

Значение определения и принцип метода.

Метод может быть использован для анализа вод с содержанием кальция выше 0,5 мг Ca^{2+} /л.

Этот метод основан на способности трилона Б извлекать ионы кальция из растворенного в воде пурпуратного комплекса с мурексидом, который является мурексидаммонийной солью пурпуровой кислоты. Анион пурпуровой кислоты образует с ионами кальция в щелочной среде мало диссоциированный, прочный комплекс, окрашенный в розовый цвет. При титровании трилоном Б в еще менее диссоциированный комплекс и мурексид окрашивает щелочной раствор в красно-фиолетовый цвет. Таким образом, конец реакции определяют по изменению цвета от розового к фиолетовому, сохраняющему устойчивость в течение 3 минут.



Извлечение Ca^{2+} из мурексидного комплекса происходит в сильно щелочной среде ($\text{pH} = 12 \div 13$), вследствие чего розовая окраска раствора от прибавления мурексида изменяется в фиолетовую. В качестве щелочного буфера употребляется 2 н. или 10%-ный раствор NaOH .

Мурексид не дает реакции с магнием, но, если последнего в исследуемой воде свыше 30 мг/л, выпадает осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, адсорбируя на своей

поверхности индикатор, что затрудняет улавливание эквивалентной точки. Тогда следует разбавить исследуемый раствор в 5-10 раз, чтобы уменьшить концентрацию магния Mg^{2+} .

Средства измерений и вспомогательные средства:

1. Бюретка на 10 или 25 мл-1 шт.
2. Штатив-1шт.
3. Колбы конические на 100 мл или 250 мл – 2 шт.
4. Пипетка градуированная на 5 мл – 1 шт.
5. Пипетка градуированная на 50 мл – 2 шт.
6. Палочки стеклянные
7. Груша 1 шт.

Реактивы и материалы:

1. Раствор трилона Б 0,05 N
2. Индикатор пурпурат аммония (мурексид) (5 мг)
3. Раствор натрия гидроокись (гидроксид натрия NaOH) (2н) -2 мл

Ход определения:

1. В коническую колбу, емкостью 250 мл пипеткой на 50 мл отмерить 50 мл требуемой аликвоты анализируемой воды.
2. Затем добавить 2 мл 2н раствора NaOH и на кончике ложечки (5 мг) - индикатора мурексида.
3. При непрерывном (медленном) перемешивании оттитровать раствором трилона Б 0,05 до перехода до перехода розовой окраски в синюю – фиолетовую, не обесцвечивающуюся в течении 30 сек.
4. Титрование повторить 2 раза и из сходных отчетов взять среднее значение.

5. Результаты титрований внести в таблицу:

Таблица

№	Результаты титрований, мл
1	
2	

Вычисление и оформление результатов

Содержание ионов Ca^{2+} ($C_э$) в мг-экв/л и (C_x) в мг/л находят по формуле:

$$C_э (Ca^{2+}) = \frac{N_{\text{трилона Б}} * V_{\text{трилона Б}} * 1000 \text{ мг экв}}{V_{\text{пробы}} \text{ л}}$$

$$C_x (Ca^{2+}) = \frac{20,04 N_{\text{трилона Б}} * V_{\text{трилона Б}} * 1000 \text{ мг}}{V_{\text{пробы}} \text{ л}}$$

где, $N_{\text{трилона Б}}$ – нормальность раствора трилона Б;

$V_{\text{трилона Б}}$ – объем раствора трилона Б, затраченного на титрование, мл;

$V_{\text{пробы}}$ – объем пробы воды, взятой для определения, мл.

ПДК кальция в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 180 мг/дм³, для водных объектов хозяйственно-питьевого назначения – не установлено.

2.2.4. Определение содержания ионов магния в природной воде (расчетом)

Значение определения и принцип метода.

Ионы магния по химическим свойствам близки к кальцию, но биологическая активность магния выражена слабее. В поглощенном комплексе пород магний связывается слабее, чем кальций. Ионы магния

присутствуют почти во всех природных водах, но редко являются доминирующими.

Для определения количества магния в исследуемой воде необходимо знать величину общей жесткости и кальциевой жесткости в миллиграмм-эквивалентах на литр. По разности этих величин узнают количество миллиграмм-эквивалентов на литр, соответствующих содержанию магния, вычисляют по следующей формуле:

$$C_{\text{Mg}} = a - b,$$

$$C_{\text{Mg}}(Mg^{2+}) = 12,16 (a - b),$$

где a – величина общей жесткости, мг-экв/л;

b – содержание ионов кальция, мг-экв/л;

12,16 – эквивалент магния.

ПДК магния в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 40 мг/дм³; для водных объектов хозяйственно-питьевого назначения – 50 мг/дм³.

РАБОТА №3

Определение карбонатной (временной) жесткости в природной воде

Карбонатная жесткость природной воды обуславливается содержанием в ней гидрокарбонатов кальция и магния. Когда количество мг-экв $\text{HCO}_3^{2-} + \text{CO}_3^{2-}$ в воде больше суммы мг-экв Ca^{2+} и Mg^{2+} , то карбонатную жесткость принимают равной общей жесткости.

Карбонатную жесткость называют также устранимой или *временной*. Ее можно почти полностью удалить кипячением.

Определяют карбонатную жесткость, титруя определенный объем воды стандартизированным раствором соляной кислоты с метилоранжем.

Средства измерений и вспомогательные средства:

1. Коническая колба на 250 мл – 2 шт.
2. Пипетка на 50 мл – 1 шт.
3. Бюретка на 10 мл – 1 шт.

Реактивы и материалы:

1. Раствор HCl 0,01 н
2. Метилоранж

Ход определения:

1. В коническую колбу пипеткой отобрать 50 мл анализируемой воды, прибавить 2-3 капли метилоранжа.
2. При непрерывном перемешивании титровать раствором HCl до перехода желтой окраски раствора в бледно – розовую.
3. Титрование повторить 2 раза и из сходных результатов взять среднее значение.

Вычисление и оформление результатов

Расчет провести по формуле (имея в виду, что фактически в ходе анализа определяют нормальность природного водного раствора):

$$Ж_{\text{временная}} = V(\text{HCl}) \times N(\text{HCl}) / V \text{ мг-экв/л}$$

где V – объем 0,1н раствора HCl, израсходованного на титрование, мл;

N – нормальность соляной кислоты;

V – объем исследуемой воды, мл.

Для перехода от экв до мэкв, полученный результат умножить на 1000.

Окончательно жесткость рассчитывается по формуле:

$$Ж_{\text{временная}} \frac{N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000}{V} \text{ мэкв/л}$$

Таблица 5

Зависимость щелочности от pH, жесткости и минерализации

Жесткость, мг-экв/л	pH	Минерализа- ция, мг/л	Щелочность, мг-экв/л
мягкие воды (1,5-3,0)	5,0 – 6,0		1,5
воды средней жесткости (4,0-5,0)	6,0 - 7,2		3,0 – 4,4
жесткие воды (6,0-8,0)	6,5 – 7,5	800-1000	выше 5,0
морские воды		выше 35000	2,3 – 2,4

2.2.5. Определение разных форм угольной кислоты в природной воде**РАБОТА №4****Определение свободной угольной кислоты***Значение определения и принцип метода.*

В пресных водах углекислые соли преобладают над другими солями. Обычно определяют свободную угольную кислоту H_2CO_3 , CO_3^{2-} – бикарбонаты и HCO_3^- и карбонаты. Количество бикарбонатов является главной характеристикой солености пресной воды. Принцип существующих методов определения данных компонентов основывается на следующих химических взаимосвязях разных форм угольной кислоты.

Двуокись углерода содержится в воде в виде растворенных молекул CO_2 , и лишь малая часть его (около 1%) при взаимодействии с водой образует угольную кислоту:



CO₂ источник углерода для растительных организмов. В то же время повышение концентрации CO₂ угнетающе действуют на живые организмы. При высоких концентрациях CO₂ воды становятся агрессивными по отношению к металлам и бетону в результате образования растворимых гидрокарбонатов, нарушающих структуру этих материалов.

Одним из основных источников поступления диоксида углерода CO₂ в поверхностные воды являются процессы биохимического распада органических остатков, окисления органических веществ, дыхания водных организмов, которые протекают как в воде, так и в илах, донных отложениях и в почвах, с которыми соприкасается вода.

Повышение концентрации диоксида углерода в подземных водах обусловлены выделением вулканических газов, образующихся в недрах земли при отсутствии контакта с атмосферой.

Одновременно с процессами поступления значительная часть диоксида углерода в водном объекте потребляется при фотосинтезе, а также расходуется на растворение карбонатов и алюмосиликатов.

Уменьшение концентрации диоксида углерода в воде происходит также в результате выделения в атмосферу.

В океане двуокись углерода образуется за счет биохимических процессов: разложения органических веществ в воде и иле, дыхания организмов, брожения. Растворимость CO₂ зависит прежде всего от щелочности и температуры воды. Двуокись углерода, в отличие от других газов (азота, кислорода), растворяясь в воде, частично взаимодействует с ней и растворенными карбонатами, при этом образуется угольная кислота H₂CO₃. CO₂, попадая в воду, тотчас соединяется с водой, давая настоящую угольную кислоту (H₂CO₃) (CO₂-псевдокислота), которая затем вступает в химические связи с разными основаниями, давая бикарбонаты и карбонаты. Эта цепь переходов находится под контролем pH среды. Чем выше pH, тем меньше CO₂

и H_2CO_3 в воде. При pH ниже 4,46 из всех компонентов карбонатного равновесия в воде присутствует практически только CO_2 и H_2CO_3 т.е. бикарбонатов нет. При pH 8,37 и выше, присутствуют в разных соотношениях CO_2 и H_2CO_3^- (содержанием диоксида углерода CO_2 можно пренебречь), а при pH больше 8,37 – HCO_3^- и CO_3^{2-} (H_2CO_3 можно пренебречь). Соотношение концентраций производных H_2CO_3 в зависимости от величины pH приведены в таблице

Таблица 6

Мольные доли, %, производные угольной кислоты, в зависимости от величины pH (без учета коэффициентов активности)

Форма нахождения	pH								
	4	5	6	7	8	8,3	9	10	11
$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$	99,5	95,4	87,7	17,3	2,0	1,0	0,2-	-	-
HCO_3^-	0,5	4,6	32,3	82,7	97,4	97,8	94,1	62,1	14,3
CO_3^{2-}	-	-	-	-	0,6	1,2	5,7	37,5	85,7

Концентрация диоксида углерода в природных водах колеблется от нескольких десятых долей до 3-4 мг/дм³, изредка достигает 10-20 мг/дм³. В глубинных подземных водах концентрация диоксида углерода нередко гораздо выше.

Содержание диоксида углерода в воде зависит как от времени года, так и от времени суток. Обычно весной и летом оно понижается, а в конце зимы достигает максимума. Зимой из-за происходящих в водоеме окислительных процессов, а также вследствие питания реки грунтовыми водами, в которых содержание CO_2 повышено, в воде подо льдом скапливается большое количество CO_2 . С исчезновением ледяного покрова содержание CO_2 быстро падает, так как его избыток выделяется в атмосферу и потребляется в

результате усилившегося фотосинтеза. В меньшей степени выражены суточные колебания концентраций CO_2 .

Поэтому содержание CO_2 в реке летом составляет обычно 1-5 мг/дм³, а при сильном развитии водной растительности понижается до нескольких десятых долей мг/дм³ или практически исчезает. Равновесное с атмосферой содержание CO_2 составляет всего около 0,6 мг/дм³.

Метод измерений

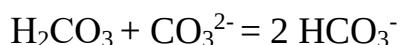
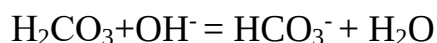
Выполнение измерений массовой концентрации диоксида углерода титриметрическим методом, который основан на количественном переходе растворенного CO_2 (угольной кислоты) в гидрокарбонат-ионы HCO_3^- при прямом титровании пробы воды со щелочью. Данный метод целесообразно проводить при анализе незагрязненных вод с низкой минерализацией.

Также определение двуокиси углерода производят путем расчета по величине рН и концентрации ионов HCO_3^- . При точном определении рН этот метод более надежен, чувствителен и позволяет в меньшей степени учитывать влияние гумусовых кислот.

Значение определения и принцип метода.

Метод предназначен для анализа прозрачных и неокрашенных вод с минерализацией ниже 1 г/л, рН которых ниже 8,0.

Метод основан на количественном переводе угольной кислоты в ионы HCO_3^- при титровании пробы щелочью (NaOH) до рН = 8,2÷8,4 в присутствии индикатора фенолфталеина:



Если фенолфталеин при добавлении к исследуемой воде окрасится в розовый цвет, то вода имеет рН больше 8,37 и в ней можно определить карбонаты и бикарбонаты; нет свободной угольной кислоты. Если же вода не окрасится в розовый цвет (рН меньше 8,37), то в ней нельзя определить карбонаты (их практически нет), а можно определить свободную углекислоту и бикарбонаты.

Средства измерений и вспомогательные средства:

1. Коническая колба на 250 мл – 1 шт.
2. Пипетка на 100 мл – 1 шт.
3. Пипетка на 5 мл – 1 шт.

Реактивы и материалы:

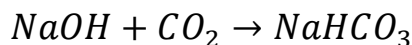
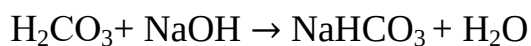
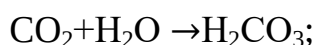
1. Индикатор – фенолфталеин (3 капли);
2. Раствор NaOH (0,02 н).

Ход определения:

1. Пипеткой наливают осторожно, без бурного перемешивания 100 мл исследуемой воды. *При бурном наливании пробы частично разрушаются бикарбонаты!*
2. Прибавляют 5 капель индикаторы (фенолфталеина) и титруют пробу из бюретки титрованным раствором 0,02 н. NaOH до слабо-розовой окраски. *Титрование следует производить по каплям, каждый раз закрывая колбу и перемешивая! Необходимо выждать исчезновения розовой окраски.*
3. В начале, при перемешивании, окраска быстро исчезает. При последующем добавлении раствора щелочи скорость исчезновения окраски замедляется.
4. Окраска в пробе должна сохраняться в продолжение 5-10 мин. если проба станет бледнее, то к ней прибавляют еще раствора щелочи.

Это простой, на первый взгляд, анализ требует внимания и осторожности. Чтобы получались хорошо совпадающие результаты (в пределах 0,02 мл), надо перемешать пробу легкими круговыми движениями при закрытой пробкой колбе. Воздух в лаборатории должен быть чистым, при титровании надо стараться, чтобы выдыхаемый аналитиком воздух не попадал в титрируемый раствор. Раствор щелочи должен быть защищен от проникновения CO_2 из воздуха.

В основе данного метода лежат реакции:



Как только угольная кислота на 97,5% перейдет в бикарбонат натрия, т.е. раствор будет иметь рН 8,37, фенолфталеин становится слабо-розовым. Следовательно, 1 г моль NaOH связывает 1 г моль CO_2 или 1н. NaOH соответствует 44 г CO_2

Вычисление и оформление результатов измерений

Содержание двуокиси углерода в мг /л находят по формуле:

$$C_{\text{CO}_2} = 44,0 V(\text{NaOH}) * N(\text{NaOH}) * \frac{100}{V_{\text{пробы}}} \frac{\text{мг}}{\text{л}}$$

где $V(\text{NaOH})$ - объем раствора, пошедший на титрование, мл;

$N(\text{NaOH})$ - нормальность раствора;

$V_{\text{пробы}}$ -объем воды, взятой для определения, мл;

44,0- масса моля диоксида углерода, г/моль;

Массовая концентрация гидрокарбонатов и величина щелочности поверхностных вод суши

Щелочность является одной из важнейших характеристик поверхностных вод суши. По величине щелочности судят о направленности геохимических и гидрохимических процессов, обуславливающих формирование химического состава вод, эрозию земной поверхности, образование осадочных пород и т.д.

Щелочностью называют содержание в воде, вступающих в реакцию с сильными кислотами, т.е. с ионами водорода. Различают три формы щелочности: свободную, карбонатную и общую. Расход кислоты выражает общую щелочность воды. Иными словами, под щелочностью природной воды понимается ее способность связывать кислоты.

Щелочность обуславливается присутствием в воде бикарбонатов, карбонатов и гидроокисей. Различают три вида щелочности – свободную, карбонатную и общую.

Наличие растворимых карбонатов и гидроокисей повышает значение рН более 8,3. Та часть общей щелочности, которая соответствует количеству кислоты, нужному для понижения рН до 8,3, называется *свободной щелочностью*. Щелочность выражают в миллилитрах 0,1 н НСІ (или перечисляют в миллиграмм-эквиваленты), пошедшей на титрование 100 мл исследуемой воды.

Карбонатная щелочность обусловлена присутствием в воде солей угольной кислоты (карбонатов и гидрокарбонатов) и определяется количеством кислоты, необходимой для перевода карбонатов и гидрокарбонатов в угольную кислоту. Значение рН, соответствующее точке эквивалентности, зависит от равновесной концентрации угольной кислоты.

В обычных природных водах щелочность зависит, как правило, только от гидрокарбонатов щелочноземельных металлов. В этом случае значение рН

воды не превышает 8,3. Общая щелочность характеризует общее содержание в воде анионов слабых органических и неорганических кислот и гидроксильных ионов, титруемых сильной кислотой. *Общая щелочность* практически тождественна карбонатной жесткости, поскольку является преобладающей в поверхностных водах суши и соответствует содержанию гидрокарбонатов.

Карбонаты, гидрокарбонаты и свободный диоксид углерода представляют собой формы существования угольной кислоты в поверхностных водах суши.

Методы определения

Для определения общей щелочности и гидрокарбонатов в природных водах обычно используется титриметрический метод в разных вариантах. Метод основан на приливании к пробе раствора сильной кислоты, в результате чего все имеющиеся в пробе основания (к ним в природных водах преимущественно относятся карбонаты и гидрокарбонаты) переходят в соответствующие слабые кислоты.

Так как щелочность большей частью обусловлена бикарбонатами и карбонатами, то титрование производят с индикаторами метилоранж и фенолфталеин. Поэтому различают щелочность с метилоранжем или с фенолфталеином. Для гидробиологических и рыбоводных целей пользуются щелочностью с метилоранжем.

РАБОТА №5

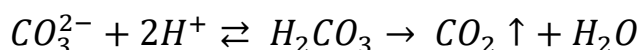
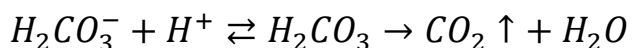
Определение массовой концентрации гидрокарбонатов и величины щелочности поверхностных вод суши.

Значение определения и принцип метода.

Величина щелочности используется для расчета компонентов карбонатного равновесия и баланса угольной кислоты, что необходимо при исследовании состояния водных экосистем. Величина щелочности имеет большое значение при оценке пригодности воды для практических целей. В промышленности и строительстве от величины щелочности зависит коррозия строительных материалов (бетона), выпадение карбонатной накипи в котлах, питающих паросиловые установки. В сельском хозяйстве величина щелочности определяет возможность использования воды для орошения.

Метод предназначен для анализа неокрашенных, и слабоокрашенных вод, имеющих щелочность выше 10 мг HCO_3^- /л.

Выполнение измерений массовой концентрации гидрокарбонатов и величины щелочности основано на титровании воды раствором сильной кислоты (соляной или серной), в результате чего карбонаты и гидрокарбонаты образуют слабую угольную кислоту, распадающуюся в растворе на H_2O и свободный CO_2 . Анионы других слабых кислот, если они присутствуют в воде, превращаются в соответствующие кислоты, гидроксид-ионы – в воду.



Методика предусматривает добавление избытка соляной кислоты рН, удаление образующегося CO_2 и последующее оттитровывание избытка кислоты тетраборт натрия (буры) в присутствии индикатора метилового красного (обратное титрование). Двуокись углерода удаляют продуванием через подкисленную пробу воздуха, свободного от CO_2 , или кипячением в течение 10 минут.

Средства измерений и вспомогательные средства:

1. Бюретки на 25 мл – 2 шт.
2. Пипетка градуированная на 100 мл – 1 шт.

3. Колба коническая на 250 мл – 1 шт.
4. Приспособление для продувания воздуха, лишенного CO_2 – 1 шт.

Реактивы и материалы:

1. Метиловый красный водорастворимый (индикатор метилрот) (5 капель),
2. Раствор соляной кислоты HCl 0,1 н
3. Натрий тетраборнокислый 10-водный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (тетраборат натрия, бура)

Ход определения:

1. В коническую колбу отмерить пипеткой 100 мл анализируемой пробы воды и добавить 5 капель индикатора метилрот. Из бюретки в колбу прилить такое количество раствора HCl , чтобы жидкость приняла персиковую окраску.
2. После того как индикатор окрасит раствор в персиковый цвет, добавить еще 1, 0 мл раствора HCl , от избытка которого цвет раствора изменяется на малиновый.
3. Общее количество миллилитров прибавленного раствора соляной кислоты записать в тетрадь.
4. Для точности исследования используется процесс барботажа, который позволяет полностью удалить CO_2 продуванием в кислой среде ($\text{pH} < 4$), поскольку присутствие диоксида углерода влияет на окраску индикатора. Поэтому необходимо пропускать через пробирку воздух без CO_2 в течении 10 минут.
5. Через 10 минут, не прерывая барботажа, оттитровать остаток HCl раствором буры до перехода окраски от малиновой до персиковой (ярко-желтая окраска появляется у перетитрованного раствора).
6. Полученные данные внести в таблицу:

Таблица

№ пробы	Объем пробы, V, мл	C _N (бура), моль/л	V(бура) – мл	C _N (HCl), моль /л	V(HCl), мл	Содержание HCO ₃ ⁻	
						мг/л	ммоль/л

Вычисление и оформление результатов измерений

Щелочность воды (X) в мг-экв HCO₃⁻ /л и HCO₃⁻ мг /л вычисляют по формулам:

$$X = \frac{(C_N(HCl) * V(HCl) - C_N(бура) * V(бура)) * 1000}{V_{пробы}} \text{ мг – экв HCO}_3^- / \text{л}$$

$$X = \frac{(C_N(HCl) * V(HCl) - C_N(бура) * V(бура)) * 1000 * 61,02}{V_{пробы}} \text{ мг HCO}_3^- / \text{л}$$

где, C_N(HCl) – молярная концентрация раствора соляной кислоты;

V(HCl) – общий объем раствора соляной кислоты, прибавленный к пробе, мл;

C_N(бура) – молярная концентрация раствора буры;

V(бура) – объем раствора буры, затраченного на титрование избытка кислоты,

V_{пробы} – объем исследуемой пробы воды, мл

В рыбоводстве более часто величины щелочности с метилоранжем переводят в карбонатную жесткость, которую выражают в немецких градусах.

Точность этого метода не превышает 0,02 мл. При обычном проведении анализов титрования на 0,03 – 0,05 мл. В окрашенной воде расхождение результатов больше.

В речных водах содержание гидрокарбонатных и карбонатных ионов колеблется от 30 до 400 мг HCO₃⁻/дм³, в озерах – от 1 до 500 мг HCO₂⁻ -

/дм³, в морской воде – от 100 до 200 мг/дм³, в грунтовых водах – от 150 до 300 мг/дм³, в подземных водах – от 150 до 900 мг/дм³.

2.2.3. Хлориды

Общая характеристика

Хлориды относятся к главным ионам природных вод и присутствуют в водах любых типов. Основными источниками поступления хлоридов в водные объекты являются соленосные отложения, магматические породы, в состав которых входят хлорсодержащие минералы (хлорапатит, содамит и др.), вулканические выбросы, засоленные почвы, из которых они вымываются атмосферными осадками. Большие количества хлоридов попадают в воду с промышленными и хозяйственно-бытовыми водами.

Хлориды обладают высокой миграционной способностью, что обусловлено хорошей растворимостью в воде, слабо выраженной способностью к сорбции взвесями и донными отложениями, и практическим отсутствием накопления водными организмами.

Внутригодовые изменения концентрации хлоридов в поверхностных водах суши связаны, в основном, с гидрологическим режимом водных объектов.

Повышенные концентрации хлоридов ухудшают вкусовые качества воды, делая ее непригодной для питьевого водоснабжения, а также уменьшают или же полностью исключают возможность использования для технических, хозяйственных целей и орошения сельскохозяйственных территорий.

РАБОТА №6

Массовая концентрация хлоридов в природных водах. Методика выполнения аргентометрическим методом.

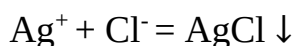
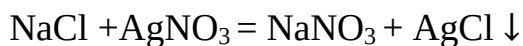
Значение определения и принцип метода.

Знание содержания и поведения хлоридов в водах необходимо при решении ряда проблем, таких вопросы их круговорота в природе и процессы соленакопления. Сведения о содержании хлоридов в подземных водах часто используются при гидрохимических поисках нефтяных, газовых и рудных месторождениях.

Концентрации хлоридов и их колебания, в том числе суточные, могут служить одним из критериев загрязненности водоема хозяйственно-бытовыми стоками, т.е. количественное определение хлоридов необходимо для оценки воды в санитарном отношении. Хлориды могут быть как минерального (засоленные почвы), так и органического происхождения.

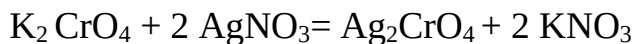
Аргентометрический метод предназначен для анализа неокрашенных и окрашенных вод с содержанием хлоридов выше 10 мг Cl^- /л

Объемный аргентометрический метод Мора с азотнокислым серебром основан на образовании малорастворимого осадка хлористого серебра, получаемого при реакции Cl^- с раствором азотнокислого серебра (AgNO_3).



Для определения конца этой реакции добавляют K_2CrO_4 в качестве индикатора.

При наличии в воде хлоридов происходит выпадение в осадок хлористого серебра, когда все ионы хлора будут связаны. Ионы серебра вступают в реакцию с ионами хромовой кислоты и образуют красно-бурый осадок хромовокислого серебра:



Растворимость осадка хлористого серебра значительно меньше растворимости осадка хромового серебра. Вследствие этого реакция идет полностью с образованием AgCl хотя, как видно, при титровании образуется осадок Ag_2CrO_4 , который при наличии свободных ионов хлора неустойчив, он растворяется и серебро прочно связывается с хлором. Только после полной реакции серебра со всеми ионами хлора образуется устойчивый осадок Ag_2CrO_4 .

Появление красно-бурого осадка Ag_2CrO_4 указывает на конец титрования.

Аргентометрический метод дает вполне удовлетворительные результаты, но он не пригоден для кислых вод и вод богатых сероводородом. Этот метод дает ошибку, если в водах содержатся бром и йод. Так как другие галогены в природных пресных водах содержатся в очень малых количествах, то этой ошибкой можно пренебречь, за исключением тех случаев, когда в открытые водоемы сбрасываются сточные воды, содержащие бром и йод.

Средства измерений, вспомогательные устройства:

1. Коническая колба на 250 мл – 2 шт.
2. Цилиндр мерный на 100 мл – 1 шт.
3. Бюретка на 10-20 мл – 1 шт.
4. Штатив

Реактивы и материалы:

1. Серебро азотнокислое (нитрат серебра)
2. Калий хромовокислый (хромат калия)

Ход работы:

1. В две конические колбы налить по 100 мл исследуемой воды.
2. В каждую колбу добавить по 7 капель K_2CrO_4 .

3. Титровать AgNO_3 до кирпичного (оранжево-красного) цвета.
4. Результаты титрований записать в таблицу:

№ пробы	Результат
1	
2	
3	

Вычисление и оформление результатов измерений

Расчет содержания хлор-иона в исследуемой воде провести по формуле:

$$N_{(\text{Cl})} = V_{(\text{AgNO}_3)} * K * 0,355 * 1000 / V_{(\text{пробы})} \text{ мг/л}$$

где, $N_{(\text{Cl})}$ – содержание хлор-иона в мг/л;

$V_{(\text{AgNO}_3)}$ – количество раствора AgNO_3 , истраченное на титрование, мл;

K – поправочный коэффициент к титру; $K = 1$.

0,355 – эквивалентное количество хлора, соответствующее 1 мл 0,01н раствору AgNO_3 , мг;

$V_{(\text{пробы})}$ – объем исследуемой пробы, мл.

Поправочный коэффициент к титру AgNO_3 рассчитывается по результатам титрований.

$$K = 30 / (V_1 + V_2 + V_3)$$

где, V_1, V_2, V_3 – объем AgNO_3 , использованный на каждое из трех титрований, мл.

Содержание хлористоводородной кислоты (HCl) в пресных водоемах обычно не превышает 40 мг Cl^- /л, но может быть значительно больше (источником в таком случае сточные воды).

2.2.4. Биогенные элементы

В широком смысле слова биогенные элементы – элементы, входящие в состав живых организмов и выполняющие определенные биологические функции. С этой точки к ним относятся водород, углерод, азот, кислород, кремний, фосфор, сера, хлор, натрий, магний, кальций, калий, железо, марганец и ряд других микроэлементов. Однако применительно к поверхностным водам под этим термином обычно подразумевают элементы, наиболее активно участвующие в жизнедеятельности организмов, концентрации которых в воде целиком или частично зависят от интенсивности биологических процессов, протекающих в водных объектах. Такими элементами являются, прежде всего, азот, фосфор, кремний, но часто к ним относят железо и калий.

Наиболее важной причиной, осложняющей определение соединений биогенных элементов в природных водах и вытекающих из их природы, является их биохимическая нестабильность и возможность превращения в другие формы уже после отбора пробы под действием микроорганизмов или изменения условий существования, в результате чего самые надежные аналитические методы оказываются неэффективными. Поэтому важнейшими факторами, влияющими на достоверность получаемой информации о содержании соединений биогенных элементов, являются сроки и условия хранения проб от отбора до анализа, а также способ консервации. Для соединений биогенных элементов, например, важными факторами являются сезон и температура воды в момент отбора.

Соединения азота

Общая характеристика

Соединения азота имеют особое значение для развития жизни в водных объектах. При отсутствии азотосодержащих соединений в воде рост и

развитие водной растительности прекращается, однако избыток этих соединений также приводит к негативным последствиям, способствуя процессам эвтрофикации водного объекта и ухудшению качества воды.

В природных водах азот присутствует в виде двух основных групп – азота неорганических соединений (минерального азота) и азота, входящего в состав органических веществ. Минеральные формы азота в водных объектах представлены, главным образом нитритами, нитратами, аммиаком и ионами аммония. Состав органических соединений азота, присутствующих в водах, весьма разнообразен (простые и сложные белки, аминокислоты, амины, мочевины и т.д.)

Неорганические соединения азота – нитриты, нитраты и ионы аммония – присутствуют в водах главным образом в растворенном виде, хотя ионы аммония в определенных условиях могут частично присутствовать и в составе взвешенных веществ. Органические азотосодержащие вещества в значительной степени могут находиться в виде взвешенных и коллоидных форм.

Источниками поступления соединений азота в природные воды являются разложение клеток отмерших организмов, прижизненные выделения гидробионтов, атмосферные осадки, фиксация из воздуха в результате жизнедеятельности азотофиксирующих бактерий. Значительное количество азота может попадать в водные объекты с бытовыми, сельскохозяйственными и промышленными сточными водами.

Содержание азота в природных водах является одним из показателей санитарного состояния водоема. Состав и соотношение минеральных и органических форм азота указывает на направление и интенсивность биологических и биохимических процессов, протекающих в водном объекте, в том числе процессов самоочищения. Эта информация может быть использована не только для оценки качества воды, но и при решении других

вопросов, например, в установлении взаимосвязи между процессами жизнедеятельности водных организмов и химическим составом воды.

Появление нитритов в природных водах связано, главным образом, с процессами минерализации органических веществ и нитрификации. Они являются промежуточным продуктом биохимического окисления аммиака или восстановления нитратов.

2.2.5. Интегральные показатели содержания органических веществ в воде

Общая характеристика

Состав органических веществ поверхностных вод чрезвычайно разнообразен. Среди них находятся весьма сложные высокомолекулярные соединения типа белков, полисахаридов, так и простейшие – метан, формальдегид, низшие жирные кислоты, амины и т.п. В поверхностных водах содержатся соединения с известным строением и свойствами и вещества, химическая природа которых до сих пор полностью не установлена (гуминовые кислоты, фульвокислоты и др.)

Состав и содержание органических веществ в поверхностных водах определяются совокупностью многих различных по своей природе и скорости процессов. Важнейшие из них: посмертные и прижизненные выделения гидробионтов; поступления с атмосферными осадками, с поверхностным стоком, в результате взаимодействия атмосферных вод с почвами и растительным покровом на поверхности водосбора; поступление из других водных объектов, из болот, торфяников; поступление с промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами.

Органические вещества находятся в воде в растворенной, коллоидной и взвешенной формах, образующих динамическую систему, в общем

неравновесную, в которой под воздействием физических и биологических факторов непрерывно осуществляются переходы из одной формы в другую. Это обстоятельство необходимо учитывать при анализе органических веществ. Методы определения взвешенных и растворенных форм органических веществ могут различаться между собой.

Обычно рассматривают взвешенные (BOB) или растворенные (POB) органические вещества. К интегральным показателям, характеризующим суммарное содержание органических веществ в воде, относятся органический углерод, биохимическое и химическое потребление кислорода.

Наиболее важным показателем суммарного содержания органических веществ в природных пробах является *органический углерод*. На его долю приходится в среднем около 50% массы органических веществ.

Наименьшая концентрация растворенного органического углерода в не загрязненных водах составляет около 1 мг/дм³, наибольшая обычно не превышает 20 мг/дм³, однако в болотных водах может достигать нескольких сотен мг/дм³. Концентрация органического углерода в загрязненных водах может достигать 100 мг/дм³ и более.

Концентрация органического углерода в природных водах может быть подвержена заметным сезонным колебаниям. Характер этих колебаний определяется рядом факторов, важнейшие из которых: гидрологический режим рек, озер и водохранилищ и связанные с ним сезонные вариации химического состава природных вод, временные изменения интенсивности биологических процессов. В распределении концентрации органического углерода по глубине может наблюдаться определенная стратификация, кроме того, в придонных слоях водоемов и поверхностной пленке содержание органического углерода может значительно отличаться от содержания в остальной массе воды. *Концентрация органического углерода в поверхностных водах не нормируется!*

Биохимическое потребление кислорода (БПК) – количество кислорода, израсходованное в определенный промежуток времени в процессе биохимического окисления органических веществ. Определение *БПК* в поверхностных водах используются с целью оценки содержания биохимически подвижных органических веществ, условий обитания гидробионтов и характеристики качества воды.

Химическое потребление кислорода (ХПК) – количество кислорода, расходуемого на окисление содержащихся в воде органических веществ сильными окислителями. ХПК является общепринятым, важным и достаточно быстро определяемым показателем для характеристики загрязненных природных вод органическими соединениями.

По значению ХПК можно оценить содержание органических веществ в воде, поскольку степень окисления большинства органических веществ дихроматом калия в указанных условиях близка к 100%, величина бихроматной окисляемости хорошо коррелирует с массовой концентрацией органического углерода – последняя величина примерно в 2,5 раза меньше ХПК. Следует, однако учитывать, что это отношение может существенно нарушаться при поступлении в водный объект больших масс органических веществ антропогенного происхождения. Отношение бихроматной окисляемости к органическому углероду используют для характеристики степени окисленности органических веществ, которая служит косвенным показателем их химической природы и происхождения.

Величина ХПК подвержена довольно значительным и закономерным сезонным изменениям. Их характер определяется гидрологическим режимом и зависящим от него поступлением органических веществ аллохтонного происхождения с поверхности водосбора, а также – от гидробиологической активности, обуславливающей процессы продуцирования, трансформации и минерализации органических веществ в водном объекте. В водных объектах,

подверженных сильному антропогенному воздействию, на величины ХПК значительное влияние оказывает объем и режим поступления сточных вод.

Для оценки содержания органических веществ также широко используют величину перманганатной окисляемости. В среднем 1 мг кислорода перманганатной окисляемости приблизительно соответствует 1 мг углерода органических веществ. Однако для вод разных водных объектов это соотношение может измениться довольно существенно - от 0,65 до 1,1, поэтому данный показатель следует использовать только для ориентировочных оценок.

Величина отношения перманганатной окисляемости к бихроматной позволяет судить о природе органического вещества воды: в случае преобладания окрашенных гумусовых соединений она превышает 40%. Если органическое вещество состоит главным образом из свежееобразованных соединений, это отношение обычно меньше 40 %.

РАБОТА №7

Определение окисляемости в природных водах

Значение определения и принцип метода.

Окисляемость воды – величина, характеризующая содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых одним из сильных химических окислителей (перманганатом, бихроматом, иодатом) при определенных условиях (в щелочной или нейтральной среде). Величина окисляемости измеряется количеством атомарного кислорода, расходуемого на окисление органических веществ, содержащихся в одном литре воды, т.е. характеризует суммарную концентрацию в воде органических веществ, окисляемых в условиях анализа данным окислителем. Источником атомарного кислорода может быть любой окислитель, легко отдающий кислород. В

гидрохимической практике применяют два окислителя, как источники кислорода: перманганат калия ($KMnO_4$) и бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$). Для количественных определений необходимо создавать строго определенную среду, чтобы обеспечить протекание необходимых реакций. Наиболее высокая степень окисления достигается в кипящем кислом растворе дихромата калия, содержащим катализатор. Количество кислорода в миллиграммах на кубический дециметр, эквивалентное расходу дихромата на окисление органических веществ, называют «бихроматной окисляемостью». Применением «бихроматной окисляемости» достигается более полное окисление органических веществ, кроме некоторых белковых соединений. Величину бихроматной окисляемости принято отождествлять с ХПК (химическое потребление кислорода), значение которого определяется при воздействии на воду сильного окислителя.

Природная вода поверхностных водоемов содержит разнообразнейшие вещества, которые способны связывать атомарный кислород. Причем разные вещества окисляются с разной степенью легкости. Этими веществами являются органические трупы организмов (бактерии, протисты, частично планктон), детрит и молекулярно-растворенные органические вещества (NO_2 , Fe^{2+} , Mn^{5+} , H_2S и др.).

Учитывая сложность процесса окисления природной воды, очень трудно приписать величину окисляемости какой-либо одной группе веществ, т.е. величина окисляемости является безличным показателем.

В большинстве естественных вод количество неорганических веществ мало и почти вся окисляемость приходится на долю органических веществ. Поэтому некоторые исследователи даже считают, что методами окисляемости определяют органическое вещество в воде. Так как природные воды весьма разнообразны, в результате сезонных изменений и географического расположения, то соотношение органических и неорганических веществ будет также различным.

Окисляемость определяют в фильтрованной и нефильтрованной воде. Так как степень окисления зависит от температуры, то окисляемость определяют при комнатной температуре и при температуре кипения. Длительность соприкосновения окислителя с восстановителями в воде также оказывает влияние на величину окисляемости. Поэтому длительность воздействия окислителя тоже регламентируют.

Если анализируют природную воду, то после прибавления реактивов погибают организмы, которые будут в какой-то степени окисляться атомарным кислородом. В период «цветения» воды повышенная окисляемость будет обусловлена прежде всего фитопланктоном. В профильтрованной воде планктона не будет, но будут бактерии, и окисляемость повысится за счет них.

Проводя реакцию окисления при комнатной температуре, окисляют легко окисляющиеся вещества – минеральные, а органические окисляются мало. Этими способами можно разграничить формы окисляемости и тем самым провести детальный анализ окисляющихся в воде групп веществ. Иногда это называют не окисляемостью, а потреблением перманганата пробой воды.

Окисляемость выражают в мг O_2 /л или в мг/л $KMnO_4$.

Перманганатный метод

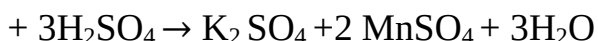
Значение определения и принцип метода.

Перманганат как окислитель может окислять в кислой и в щелочной среде. Распад перманганата происходит по-разному в этих двух средах, и количество освобождающегося кислорода разное. Принцип применяемого метода основан на окислении в определенных условиях содержащихся в воде органических восстановителей активными химическими окислителями. Величина окисляемости определяется количеством затраченного окислителя

и выражается числом миллиграммов кислорода, необходимого для окисления веществ, содержащихся в 1 л воды (мгО/л).

Принцип метода (по Кубелю)

Метод основан на способности марганцовокислого калия ($KMnO_4$) окислять разные вещества своим кислородом. В схеме реакция распада $KMnO_4$ протекает следующим образом: $2KMnO_4 \rightarrow K_2O + 2MnO + 5O$, образующиеся окислы растворяются в H_2SO_4



Суммарно эту реакцию можно записать так:



Нормальность перманганата в этой реакции равна: $\frac{\text{моль.в.}}{5}$

Выделившийся атомарный кислород энергично окисляет органические вещества (например, щавелевую кислоту $C_2H_2O_4$):

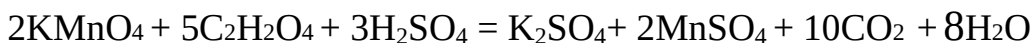


При этом семивалентный марганец переходит в двухвалентный, характерный фиолетовый цвет раствора, вызванный присутствием ионов MnO_4^- , исчезает и раствор обесцвечивается:



Количество $KMnO_4$ эквивалентно выделившемуся кислороду, израсходованному на окисление органических веществ.

Избыток перманганата, не пошедший на окисление веществ, восстанавливается определенным количеством щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$), которую также прибавляют в избытке. Реакция между щавелевой кислотой и перманганатом идет по схеме:



Излишнее количество щавелевой кислоты, оставшееся после полного восстановления перманганата, оттитровывают окончательно новой порцией перманганата. В этом случае семивалентный марганец переходит в четырехвалентный, раствор, теряя фиолетовую окраску, становится бурым и мутнеет вследствие выпадения осадка двуокиси марганца.

При этом, избыток H_2SO_4 не мешает определению. Кислая среда, так же как и нагревание пробы, ускоряет ход реакции. Определение окисляемости необходимо производить в посуде, тщательно обезжиренной подкисленным раствором KMnO_4 .

Основным недостатком метода Кубеля является то, что при небольшом изменении условий окисления (температура, количество перманганата) величина окисляемости значительно меняется. Поэтому чтобы добиться удовлетворительных данных, сравнимых между собой, необходимо всегда придерживаться строго определенных условий окисления (времени кипячения пробы, температуры титрования, количества добавляемых растворов и т.д.).

Средства измерений и вспомогательные устройства:

1. Штатив – 1 шт.;
2. Бюретка для горячего титрования – 1 шт.;
3. Пипетки градуированные на 10 – 15 мл – 1 шт.;
4. Пипетки градуированные на 100 мл – 1 шт.;
5. Колбы конические термостойкие 250 мл – 2 шт.;
6. Электроплитка;
7. Стеклянная воронка или стеклянные капилляры.

Реактивы и материалы:

1. Раствор перманганата калия (KMnO_4) 0,01 н
2. 0,01 н раствор щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), свежеприготовленный;

3. Раствор серной кислоты H_2SO_4 (1:3); предварительно ее окисляют на холоде раствором KMnO_4 до слабо-розовой окраски для удаления возможных восстановителей.

Ход определения окисляемости в кислой среде

1. В термостойкую колбу (объемом 200 мл) отмерить пипеткой 100 мл (или меньше) исследуемой пробы в зависимости от содержания в ней органических веществ (при окисляемости до 10 мг О/л можно брать 100 мл пробы). При объеме пробы меньше 100 мл доводят общий объем до 100 мл дистиллированной водой.
2. Затем в колбу прилить 5 мл H_2SO_4 (1:3) и поставить на нагревательный прибор.
3. В начале кипения из бюретки добавить точно 10 мл 0,01 н. раствора KMnO_4 .
4. Кипятить ровно 10 минут. Не допуская разбрызгивания! Время начала кипения - появление первых пузырьков пара.
5. Во время кипения наблюдать за окраской раствора. Если исследуемая проба во время кипячения обесцветиться или станет светло-бурой, необходимо эту пробу выбросить и повторить снова, предварительно разбавив воду дистиллированной водой в 2 или 5 раз.
6. По окончании кипячения колбу снять (раствор должен иметь розовый цвет), и кипящую жидкость добавить пипеткой 10 мл 0,01 раствора щавелевой кислоты. Проба обесцвечивается.
7. Обесцветившуюся пробу титровать перманганатом калия 0,01 н до появления устойчивого слабо-розового оттенка от прибавленной одной капли розовой окраски;
8. Аналогично провести анализ «холостой» пробы, т.е. повторить действия 1-7, но вместо исследуемой воды в коническую колбу налить пипеткой на 100 мл 100 мл дистиллированной воды;
9. Результаты определений записать в таблицу

Таблица

№	Обозначение пробы	Объем титранта, мл
1	«Холостая» проба	
2	Исследуемая проба	

Вычисление и оформление результатов измерений

Рассчитать величину перманганатной окисляемости в мг O_2 / л по следующей формуле:

$$\text{Окисляемость в мг } O_2 / \text{л} = \frac{[(a+a_1)-b]N \cdot K \cdot 8 \cdot 1000}{V};$$

$$\frac{8 * N * K * (A - B) * 1000}{V}$$

где 8 – эквивалентный вес кислорода;

a – количество мл 0,01 н. раствора $KMnO_4$, прибавленного до кипячения исследуемой пробы;

a_1 – количество мл 0,01 н. раствора $KMnO_4$, прибавленного после кипячения исследуемой пробы;

K – поправочный коэффициент к нормальности $KMnO_4$;

N – истинная нормальность раствора $KMnO_4$ (0,0025 н);

A – количество $KMnO_4$, пошедшее на окисление органических веществ и 15 мл $H_2C_2O_4$, в мл;

B – количество раствора $KMnO_4$, израсходованного на титрование 0,01 н. щавелевой кислоты, прибавленной для связывания остатка неиспользованного перманганата в мл;

V – объем пробы воды, взятой для определения, в мл.

Предупреждение. Смесь воды и серной кислоты, резко вскипая при нагревании, может разбрызгиваться. Поэтому при нагревании необходимо в

горло колбы вставить стеклянную воронку или поместить на дно колбы стеклянные капилляры, запаянные с одной стороны.

В процессе кипячения могут произойти следующие изменения первоначального (фиолетового) цвета раствора перманганата калия.

1. Жидкость обесцвечивается, что свидетельствует о большом содержании в данном объеме пробы восстанавливающих веществ. В таком случае определение повторяют и берут меньший объем исследуемой пробы.
2. Жидкость приобретает коричнево-бурый цвет, что свидетельствует о недостаточном количестве H_2SO_4 . В таком случае в раствор следует добавить еще 5 мл H_2SO_4 и продолжать определение.
3. Жидкость приобретает красноватый оттенок или остается после 10-минутного кипячения окрашенной в фиолетовый цвет. Это свидетельствует о том, что определение идет правильно.

После кипячения для определения количества KMnO_4 израсходованного на окисление органических веществ, применяется метод обратного титрования.

В окрашенную жидкость приливают пипеткой 15 мл 0, 01 н раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (количество должно строго соответствовать первоначальному объему KMnO_4 , добавляемому в пробу при кипячении). Содержимое пробы при этом обесцвечивается, щавелевая кислота окисляется атомарным кислородом, который образуется при распаде KMnO_4 .

Так как частично KMnO_4 расходуется на окисление органических веществ в исследуемой пробе, при добавлении в пробу 15 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ создается ее избыток. Не доливая бюретку, которая заполнена раствором KMnO_4 , титруют пробу до появления устойчивой слабо-розовой окраски от одной прибавленной капли KMnO_4 . Следует отметить, что о конце реакции в этом случае можно судить по прекращению обесцвечивания перманганата

калия и по окрашиванию пробы в розовый цвет. Индикатором здесь служит сам раствор KMnO_4 .

Принцип метода (по Шульцу) в щелочной среде

Метод определения окисляемости по Шульцу основан на том же принципе, что и метод Кубеля, только окисление пробы при данном методе ведется в щелочной среде. Метод применим для анализа морских вод, а также пресных вод с повышенным содержанием хлоридов, для сильно засоленных вод, сточных вод, где некоторые вещества различно окисляются в кислом и щелочном растворах.

Как показали исследования, степень окисления вещества перманганатом калия зависит от условий метода. Более высокую степень окисления можно получить, пользуясь методом определения перманганатной окисляемости в щелочной среде, предложенным в новом варианте Б.А. Скопинцевым.

Реактивы и материалы:

1. Раствор перманганата калия 0,01 н.
2. Раствор едкого натра -50% - ный
3. Раствор щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 0,01 н.
4. Серная кислота H_2SO_4 (1:4)

Ход определения:

1. К 100 мл исследуемой пробы прибавить 0,5 мл 50% раствора едкого натра и 10 мл 0,01 раствора перманганата.
2. Поставить на нагревательный прибор и кипятить ровно 10 мин от начала появления первых пузырьков.
3. Охладить до 50-60 градусов, прилить 5 мл серной кислоты и 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты. Жидкость должна быстро обесцветиться, если же не обесцвечивается, значит прибавлено мало щавелевой кислоты.

4. Титровать 0,01 н. раствором перманганата калия до появления слабо – розового окрашивания, не исчезающего в течение 3-5 мин.
5. Расчет производят по той же формуле, что и в методе Кубеля; выражают в мгО/л

РАБОТА №8

Бихроматный метод

Метод измерений

Выполнение измерений основано на окислении органических веществ дихроматом калия в растворе серной кислоты при нагревании в присутствии катализатора – сульфата серебра.

Значение определения и принцип метода.

Некоторые воды, особенно содержащие промышленные сточные воды с повышенным количеством органических веществ, плохо окисляются перманганатом даже при кипячении. Кроме того, если прибавлен перманганат в избытке, то он сам разрушается при кипячении с образованием двуокиси марганца. Причем выделение последнего трудно контролируемо, что, конечно, приводит к ошибкам в результатах.

Высокая степень окисления достигается при использовании метода с применением дихромата калия в сернокислой среде в присутствии катализатора. Дихромат калия значительно лучше окисляет органические вещества; дихромат калия разрушается с выделением кислорода, который идет на окисление и получающиеся результаты анализа легче воспроизводимы. Эту окисляемость некоторые исследователи называют химическим потреблением кислорода (ХПК).

Бихромат разрушается с выделением кислорода, который идет на окисление: $K_2Cr_2O_7 \rightarrow K_2O + 2CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 3O$

Окислы растворяются в кислоте + $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$

В суммарном виде: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}$

Расчет ХПК проводят по избытку окислителя, оставшемуся в пробе, который определяют титриметрическим методом.

Интерпретация полученных значений измерения

Окисляемость незагрязненных поверхностных вод проявляет отчетливую физико-географическую зональность (таблица 7)

Таблица 7

Физико-географическая зональность природных вод

Окисляемость	мг О/дм ³	Зона
Очень малая	0-2	Высокогорье
Малая	2-5	Горные районы
Средняя	5-10	Зоны широколиственных лесов, степи, полупустыни и пустыни, а также тундра
Повышенная	15-20	Северная и южная тайга

Окисляемость подвержена закономерным сезонным колебаниям. Их характер определяется, с одной стороны, гидрологическим режимом и зависящим от него поступлением органических веществ с водосбора, с другой – гидробиологическим режимом.

В водоемах и водотоках, подверженных сильному воздействию хозяйственной деятельности человека, изменение окисляемости выступает как характеристика, отражающая режим поступления сточных вод. Для природных малозагрязненных вод рекомендовано определять перманганатную окисляемость; в более загрязненных водах определяют, как правило, бихроматную окисляемость (ХПК).

Таблица 8

Величины ХПК в водоемах с различной степенью загрязненности

Степень загрязнения (классы водоемов)	ХПК, мг О/дм ³
Очень чистые	1
Чистые	2
Умеренно загрязненные	3
Загрязненные	4
Грязные	5-15
Очень грязные	> 15

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водных объектов в контрольных створах и местах питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения величина ХПК не должна превышать 15,0 мг О/дм³; в зонах рекреации в водных объектах допускается величина ХПК до 30 мг О/дм³. Перманганатная окисляемость питьевой воды не должна превышать 5,0 мг О/дм³.

2.2.5. Кислород

Определение содержания (концентрации) растворенного кислорода в поверхностных водах проводится с целью оценки условий обитания гидробионтов, а также как косвенная характеристика оценки качества поверхностных вод и регулирования процесса очистки стоков. Содержание растворенного кислорода существенно для аэробного дыхания и является индикатором биологической активности (т.е. фотосинтеза) в водоеме.

Концентрация кислорода определяет величину окислительно-восстановительного потенциала и в значительной мере направление и скорость процессов химического и биохимического окисления органических

и неорганических веществ. Кислородный режим оказывает глубокое влияние на жизнь водоема.

Кислород, являясь мощным окислителем, играет особую роль в формировании химического состава природных вод. Кислород участвует в биологическом круговороте, который связан с живым веществом. Расходуется кислород на окисление органических веществ, а также в процессе дыхания организмов. С увеличением содержания растворенных веществ в воде растворимость кислорода (как и других газов) снижается, так как уменьшается число свободных молекул воды.

Кислород находится в природной воде в виде растворенных молекул. На содержание его влияют две группы противоположно действующих факторов: одни увеличивают его растворенность, другие уменьшают. Вода обогащается кислородом в результате абсорбции последнего из атмосферы и выделения O_2 в процессах фотосинтеза. Абсорбция кислорода возможна, если вода им не насыщена (при данных p и T), поэтому процесс идет на поверхности водоема. Выделение кислорода в результате фотосинтеза происходит при ассимиляции CO_2 водной растительностью. Процесс этот протекает тем эффективнее, чем выше температура воды, интенсивность солнечного освещения и больше питательных веществ. Этот процесс идет не только на поверхности, но и на большой глубине (в зависимости от прозрачности воды).

К уменьшающим содержание кислорода в воде относят процессы, связанные с потреблением O_2 на окисление органических веществ.

Соотношение интенсивности указанных процессов определяет содержание O_2 в воде. Концентрация последнего колеблется в ограниченных пределах, лимитируемых законом Генри-Дальтона. Содержание O_2 в воде подвержено сезонным и суточным колебаниям: в светлое время происходит накопление O_2 , а ночью – его расходование. Максимальное содержание кислорода в воде наблюдается после полуночи, минимальное – ранним утром.

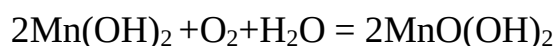
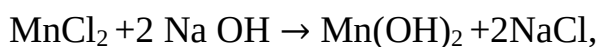
Летом из-за повышения температуры воды часто происходит падение растворимости O_2 . Поэтому чаще всего содержание кислорода характеризуют относительной величиной, которая определяет степень насыщения воды O_2 .

РАБОТА №9

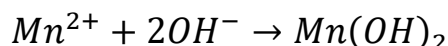
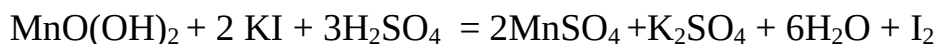
Определение содержания растворенного кислорода в природной воде

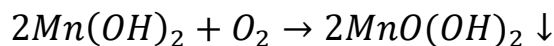
Значение определения и принцип метода.

Определение растворенного кислорода производится йодометрическим методом (метод Винклера). Этот метод основан на реакции, в результате которой гидрат двухвалентного марганца в щелочной среде (раствор которого добавляется в пробу вместе с раствором йодистого калия) окисляется содержащимся в воде кислородом до соединений четырехвалентного марганца, количественно связывая при этом весь растворенный кислород:

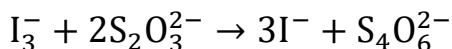
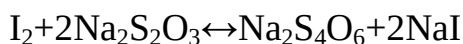
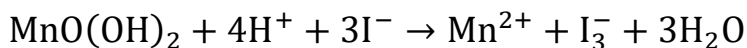


Количество образовавшегося четырехвалентного марганца (в виде бурого осадка) эквивалентно количеству растворенного в воде кислорода. При последующем добавлении к пробе соляной или серной кислоты соединение четырехвалентного марганца вновь восстанавливается в двухвалентный марганец, окисляя при этом йодистый калий, что приводит к выделению свободного йода, количественно эквивалентного содержанию четырехвалентного марганца или, что тоже самое, растворенного кислорода в пробе. Серная кислота способствует растворению осадка $MnO(OH)_2$ и выделению свободного йода, при интенсивном перемешивании:





В кислой среде $\text{MnO}(\text{OH})_2$ переходит в двухвалентное состояние, окисляя при этом эквивалентное связанному кислороду количество йода. Восстановителем в реакции выступает тиосульфат натрия, он относится к нестойким веществам, определяет эквивалентное связанному кислороду, количество йода. После титрования тиосульфатом раствор изменяет окраску с темно-коричневого до светло-желтого. После добавления крахмала исследуемая проба приобретает темно-фиолетовый цвет и титруется тиосульфатом натрия до обесцвечивания. Крахмал частично восстанавливает некоторые окислители, адсорбирует значительное количество йода.



Таким образом, определение растворенного в воде кислорода осуществляется в три приема – фиксация растворенного в пробе кислорода (при добавлении KI к раствору NaOH), выделение свободного йода в эквивалентном зафиксированному кислороду количестве (при растворении осадка и его дальнейшем титровании) и количественное определение растворенного кислорода титрованием (реакция протекает в кислой среде при добавлении серной кислоты).

Реактивы MnCl_2 и $\text{NaOH}+\text{KI}$ часто называют реактивами Винклера. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ - осадок белого цвета; $\text{Mn}(\text{OH})_3$ -тоже осадок, но буровато-коричневого цвета. Интенсивность окраски пропорциональна количеству зафиксированного кислорода. Эта разница между окраской двух осадков положена в основу методики колориметрического определения кислорода, предложенной много лет назад И. Н. Арнольдом для рыбоводных целей.

Йодометрический метод определения растворенного кислорода неприменим для вод, содержащих окислители (районы загрязнения промышленными и бытовыми водами), способные окислять анионы иода, или восстановители (сероводородная среда), восстанавливающие свободный йод.

Средства измерений, вспомогательные устройства:

1. Штатив - 1 шт.
2. Бюретка Мора на 25 мл – 1 шт.
3. Пипетка на 1 мл - 3 шт.
4. Пипетка на 5 мл – 1 шт.
5. Склянка с притертой пробкой (кислородная) – 1шт.
6. Колба коническая на 250 мл – 1 шт.
7. Пипетка градуированная
8. Кристаллизатор
9. Груша – 1 шт.

Реактивы и материалы:

1. Марганец (II) хлористый 4 – водный (хлорид марганца $MnCl_2$)
2. Щелочной раствор $KI+NaOH$
3. Кислота серная H_2SO_4 (1:4)
4. Раствор тиосульфата натрия (0,02 н)
5. Раствор крахмала, 0,5% - ный
6. раствор KI 10%

Ход определения:

1. Наполнить склянку анализируемой водой доверху, плотно закрыть пробкой и взвесить на весах. (Предварительно взвесить пустую склянку с пробкой. По разности определить объем склянки).
2. В кислородную склянку последовательно внести 1 мл раствора соли марганца и 1 мл щелочного раствора KI (для каждого раствора должна быть отдельная пипетка). Пипетки с вводимыми реактивами

необходимо опустить до половины высоты склянки и вынимать по мере вытекания реактива из раствора. Емкость быстро закрыть пробкой, не допуская попадания пузырьков воздуха, и энергично перемешать образовавшийся осадок 15 – 20 кратным переворачиванием (**не встряхивать!**) склянки до равномерного распределения его по всему объему склянки.

Склянку с зафиксированным кислородом поместить в темное место для отстаивания на 10-20 минут.

3. После того, как осадок будет занимать объем менее половины высоты склянки и раствор над осадком станет прозрачным, склянку открыть, ввести 5 мл раствора H_2SO_4 пипеткой, не касаясь и не взмучивая осадка. Все содержимое склянки перемешать до полного растворения бурого осадка и перелить в коническую колбу. Очень важно полностью растворить осадок, поскольку в нем сосредоточен весь бывший в воде кислород!
4. Титровать стандартным раствором тиосульфата натрия до появления светло-желтой окраски.
5. Затем прибавить 1 мл раствора крахмала и продолжать осторожно титровать пробу до полного обесцвечивания раствора, которое наступает от прибавления одной капли титранта.
6. Затем часть раствора перелить обратно в кислородную склянку, сполоснуть ее, и вновь влить колбу.
7. Если анализ велся правильно, то титруемая жидкость после споласкивания склянки вновь слабо синее, и ее осторожно дотитровывают до обесцвечивания от одной капли.
8. Снять отсчет по бюретке.
9. При этом в бюретку не надо доливать раствор тиосульфата натрия!
10. Обесцвеченный раствор сохраняется в течении 30 сек.

Вычисление и оформление результатов измерения.

Содержание растворенного кислорода O_2 мг/л вычисляют с точностью до 0,01 мг по формуле

$$O_2 = \frac{111,96 * K * n}{V - 2} * 1000 \frac{\text{мг}}{\text{л}}$$

где, n – количество тиосульфата, пошедшего на титрование пробы;

K – поправочный коэффициент нормальности раствора тиосульфата

$V - 2$

– объем кислородной скалянки за вычетом 2 мл прибавленных реактивов;

1000 – для пересчета на 1 л.

Для суждения о степени насыщения воды кислородом пользуются относительной его величиной, т.е. процентным соотношением найденного содержания кислорода при данной величине солености и данной (in situ) температуре и того количества кислорода, которое может раствориться в природной воде при той же солености и температуре и при нормальном давлении:

$$O_2 \% = \frac{O_2 * 100}{O_2^{\wedge}}$$

где, O_2 найденное содержание кислорода (в мг/л);

$O_2^{\wedge}$ растворимость кислорода (в мг/л), по Трусдейлу, Даунингу и Лаудену.

Содержание кислорода в процентах вычисляют с точностью до 1%, а при малом (менее 10%) содержании – до 0,1%.

Интерпретация полученных значений результатов измерения

Концентрация кислорода, растворенного в поверхностных водах при насыщении воды этим газом 100% колеблется в зависимости от температуры в интервале 9-11 мг/л. При перенасыщении, что чаще бывает обусловлено процессами фотосинтеза в условиях недостаточно интенсивного

перемешивания воды, концентрация кислорода может достигать 40-50 мг/л. Минимальная (предельно допустимая) концентрация кислорода, ниже которой наблюдаются заморные явления в воде, составляет 4 мг/л.

В поверхностных водах содержание растворенного кислорода варьирует в широких пределах – от 0 до 14 мг/дм³ – и подвержено сезонным и суточным колебаниям. Суточные колебания зависят от интенсивности процессов его продуцирования и потребления и могут достигать 2,5 мг/дм³ растворенного кислорода.

Таблица 9

Содержание кислорода в водоемах с различной степенью загрязненности

Уровень загрязненности воды и класс качества	Растворенный кислород		
	Лето, мг/дм ³	Зима, мг/дм ³	% насыщения
Очень чистые (I)	9	14-13	95
Чистые (II)	8	12-11	80
Умеренно загрязненные (III)	7-6	10-9	70
Загрязненные (IV)	5-4	5-4	60
Грязные (V)	3-2	5-1	30
Очень грязные (VI)	0	0	0

2.2.7. Биохимическая потребность в кислороде - БПК

РАБОТА №10

Определение БПК

Значение определения и принцип метода.

БПК – биохимическая потребность в кислороде, представляющая собой количество растворенного кислорода, израсходованное в определенный

промежуток времени для превращения всех биоразлагаемых отходов в воде в окисленную форму в процессе биохимического окисления.

Этот показатель количественно характеризует перегруженность воды органическими загрязнителями, т.е. является некоторой условной мерой загрязнения вод органическими соединениями, в особенности достаточно легко поддающимися биохимической деградации. Последние в природных водах представлены прижизненными выделениями обитающих в воде организмов и их посмертными остатками. В связи с этим, определение БПК₅ в поверхностных водах используется с целью оценки содержания биохимически окисляемых органических веществ, условий обитания гидробионтов и в качестве интегрального показателя загрязненности воды. Если в воде имеются восстановленные неорганические соединения, то они также окисляются. Значительным источником нестойкого органического вещества могут быть и попадающие в водоемы и водотоки сточные воды (хозяйственно-бытовые, пищевой промышленности и т.д.). Необходимо использовать величины БПК₅ при контроле эффективности работы очистных сооружений.

Для определения БПК предложено несколько методов, являющихся модификациями скляночного метода. Суть скляночного метода состоит в определении БПК при определенной температуре в изолированных водных микросистемах (склянках) в предположении, что аналогичные процессы, связанные с утилизацией имеющихся в водной среде органических веществ и потреблении кислорода, развиваются и в открытых водных макросистемах. В этом методе выполняется одно из важнейших при оценке БПК требований – предотвращается возможность пополнения запасов имеющегося в водной среде растворенного кислорода.

Метод определения БПК основан на способности микроорганизмов потреблять растворенный кислород при биохимическом окислении органических и неорганических веществ в воде в течении 5, 20 суток при

постоянной температуре, равной примерно 20 градусам. За 5 суток происходит окисление 70 % веществ, за 20 суток – полное окисление.

Определение БПК обычно проводят, измеряя концентрацию растворенного кислорода до и после инкубации в течении 5 суток титриметрическим, а точнее йодометрическим методом, либо электрохимическим методом с использованием кислородомеров.

Для целей экологического контроля качества вод БПК определяют только в натуральной (взболтанной) пробе, чтобы учесть суммарное загрязнение находящихся в разных формах веществами. Загрязнители могут как повышать, так и понижать значение БПК в воде.

Важно использование величин БПК при контроле эффективности работы очистных сооружений, что позволяет определить время выдерживания сточных вод перед выпуском их в природные водоемы, скорость аэрирования, объем и скорость дозирования для развития оптимальных биохимических процессов и дает возможность определить остаточную степень загрязненности водных растворов в любой точке производственной линии в любой момент времени.

Выполнение измерений БПК₅ скляночным методом основано на измерении массовой концентрации растворенного кислорода путем йодометрического титрования в первоначальной или разбавленной пробе воды до и после ее инкубации в течение 5 суток при стандартных условиях (20⁰ С, отсутствие доступа воздуха и света), т.е. в изолированных водных микросистемах, предполагая, что аналогичные процессы, связанные с утилизацией имеющихся в водной среде органических веществ и потреблением кислорода, развиваются и в открытых водных макросистемах.

Средства измерений и вспомогательные устройства:

1. Штатив - 1 шт.
2. Бюретка на 10 мл – 1 шт.

3. Пипетка на 1 мл - 2 шт.
4. Пипетка на 2 мл – 1 шт.
5. Слянка кислородная с притертой пробкой на 120 мл – 1 шт.
6. Коническая колба на 250 мл – 1 шт.
7. Пипетка градуированная
8. Груша – 1 шт.
9. Термостат на 20⁰ С, регулируемый в пределах $\pm 1^0$ С.

Реактивы и материалы:

1. Раствор $MnCl_2$
2. Щелочной раствор $KI+NaOH$
3. раствор H_2SO_4 (1:4)
4. раствор тиосульфата натрия (0,02 н)
5. раствор крахмала 0,5% - 1%
6. раствор KI 10%

Ход определения:

1. Для определения содержания кислорода в пробе БПК пробу воды предварительно аэрируют (энергично взбалтывая) для насыщения кислородом в течении 10 минут. Затем пробу следует оставить на 3-5 минут для удаления избытка воздуха (до отсутствия поднимающихся к поверхности мелких пузырьков воздуха).
2. Подготовленную пробу наливают в 3 сухие кислородные склянки, заполняя их до края так, чтобы внутри склянки не образовалось пузырьков.
3. В одной из 3-х склянок сразу же фиксируют и определяют концентрацию растворённого кислорода (PK_0). Время между аэрацией пробы и фиксированием кислорода при определении его концентрации не должно быть более 15 минут!

4. Две другие склянки закрывают, помещают пробками вниз и плотно закрывают кристаллизатором (гидрозатвором) так, чтобы не было пузырьков воздуха и устанавливают в термостат при $t=20^{\circ}\text{C}$ на 5 суток.
5. По истечении 5 дней в инкубированных склянках определяют концентрацию неизрасходованного кислорода в пробе.
6. Рассчитать значение $\text{БПК}_5 = O_2(\text{насыщ.}) - O_2(\text{БПК}_5 \text{ через пять суток})$ МЛ/Л
7. Определение БПК основано на измерении концентрации растворенного кислорода.

Вычисление и оформление результатов измерений

$$\text{РК}_0 = \frac{111,96 * n * K \text{ мг}}{V - 2} \frac{\text{мг}}{\text{л}}$$

$$\text{РК}_5 = \frac{111,96 * n * K \text{ мг}}{V - 4} \frac{\text{мг}}{\text{л}}$$

$$\text{БПК}_5 = \text{РК}_0 - \text{РК}_5 \frac{\text{мг}}{\text{л}}$$

где, РК_0 — массовая концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды до инкубации, мг/дм³;

РК_5 - массовая концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды после 5 суток инкубации, мг/дм³;

За результат БПК_5 принимают среднее арифметическое результатов измерения в двух склянках, подвергшихся инкубации.

Интерпретация полученных значений измерения

В поверхностных водах величины БПК_5 изменяются обычно в пределах 0,5 – 4 мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$ и подвержены сезонным и суточным колебаниям.

Сезонные колебания зависят в основном от изменения температуры и от исходной концентрации растворенного кислорода. Влияние температуры

сказывается через ее воздействие на скорость процесса потребления, которая увеличивается в 2-3 раза при повышении температуры на 10°C . Влияние начальной концентрации кислорода на процесс биохимического потребления кислорода связано с тем, что значительная часть микроорганизмов имеет свой кислородный оптимум для развития в целом и для физиологической и биохимической активности.

Суточные колебания величин БПК₅ также зависят от исходной концентрации растворенного кислорода, которая может меняться в течении суток на $2,5 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ в зависимости от соотношения интенсивности процессов его продуцирования и потребления.

В зависимости от категории водоема величина БПК₅ регламентируется следующим образом: не более $2 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ для водоемов питьевого и хозяйственного-бытового водоснабжения и не более $4 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ для водоемов рекреационного водопользования, а также в черте населенных мест. Для морей (I-й и II-й категорий рыбохозяйственного водопользования) БПК₅ при температуре 20°C не должна превышать $2 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$. БПК₅ питьевой воды составляет менее $0,0015 \text{ г O}_2/\text{л}$, а в канализационных стоках – более $0,5 \text{ г/л}$. ПДК принимают равной 2 мг/дм^3 .

Таблица. 10

Величины БПК₅ в водоемах с различной степенью загрязненности

Степень загрязнения (классы водоемов)	БПК ₅ , $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$
Очень чистые	0,5-1,0
Чистые	1,1-1,9
Умеренно загрязненные	2,0-2,9
Загрязненные	3,0-3,9
Грязные	4,0-10,0
Очень грязные	10,0

2.2.8.Металлы

В ряду компонентов химического состава поверхностных вод металлы занимают важное положение. Это обусловлено их свойствами в водной среде – поливалентность, биологическая активность, благодаря которым металлы принимают участие практически во всех физико-химических, химических и биологических процессах, протекающих в водных объектах. Вследствие этого металлы в водах представлены значительным разнообразием форм существования и миграции. Соотношение между упомянутыми формами, как правило, зависит от pH, качественного и количественного состава других органических и неорганических компонентов вод, содержания и состава взвесей, гидробиологических факторов. В отличие от органических загрязняющих веществ, которые со временем подвергаются химическому или биохимическому разложению вплоть до простых и безопасных неорганических соединений, металлы способны лишь перераспределяться между отдельными компонентами окружающей среды, в частности водной экосистемы (вода, взвешенные вещества, донные отложения, гидробионты).

В поверхностных водах металлы присутствуют в виде трех миграционных форм: растворенной, взвешенной и коллоидной. В каждую из этих форм металлы могут входить в виде различных химических соединений. Применительно к аналитическому определению металлов в водах принято считать их растворенными формами те, которые проходят через мембранный фильтр с диаметром 0,45 мкм, взвешенными – остающиеся на упомянутом фильтре. Коллоидные формы преимущественно попадают в состав взвешенных форм, хотя некоторая часть может оказаться в составе растворенных форм. Валовое содержание металлов – это сумма растворенных и взвешенных форм.

В транспорт металлов в поверхностных водах значительный вклад вносят взвешенные формы. Миграционная способность взвешенных форм металлов определяется, главным образом, геохимическим и

гранулометрическим составом взвешенного материала. Доминирующая часть соединений металлов находятся в твердой фазе в виде включений в состав различных минералов, осажженных гидроксидов, карбонатов, сульфидов и силикатов, а также в составе зоопланктона, фитопланктона, бактерий и детрита.

Коллоидные формы металлов представлены, главным образом, полигидроксидами алюминия, железа и марганца с другими включениями в их состав или сорбированными металлами коллоидные формы мало устойчивы и при изменении условий среды переходят в состав растворенных или взвешенных форм. В высокоцветных водах, содержащих значительные количества гумусовых веществ, возможно образование устойчивых органоминеральных коллоидов.

Для гидробионтов наиболее токсичны растворенные и особенно свободные ионные формы металлов, поэтому в водных объектах рыбохозяйственного назначения нормируется содержание именно растворенных форм металлов. Металлы в повышенных концентрациях оказывают весьма негативное влияние не только на водные экосистемы, но и на человека, поэтому их содержание нормируется и в водах, используемых в хозяйственно-питьевых и культурно-бытовых целях.

РАБОТА №11

Определение суммарного растворенного железа в природной воде

Значение определения и принцип метода.

Железо – один из самых распространенных элементов земной коры, что обуславливает его постоянное присутствие в природных водах.

Основным природным источником поступления железа в поверхностные воды являются процессы химического выветривания горных

пород, сопровождающиеся их растворением. Значительная часть железа поступает также с подземным стоком.

Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями железа обусловлено их выносом со сточными водами многих отраслей промышленности, прежде всего горнодобывающих, металлургических, химических предприятий.

Железо – один из важнейших элементов, необходимый для жизнедеятельности водных животных и растений (преимущественно водорослей). Являясь биологически активным элементом, железо в определенной степени влияет на интенсивность развития фитопланктона и качественный состав микрофлоры. Недостаточное содержание железа в воде может быть лимитирующим фактором в развитии водной растительности. Этим объясняется то, что железо часто включают в группу биогенных элементов.

Формы железа в природных водах разнообразны и мало устойчивы. Наибольшее содержание железа (до нескольких десятков и сотен мг/л) наблюдается в подземных водах. Больше содержание железа наблюдается также в болотных водах.

Содержание железа в поверхностных водах суши составляет десятые доли мг/л, вблизи болот – единицы мг/л. Высокое содержание железа в поверхностных водах указывает на загрязнение их шахтными или промышленными сточными водами, особенно металлообрабатывающих производств.

Некоторые свойства и компоненты воды, например, pH, карбонаты, двуокись углерода, растворенный кислород, сероводород и микроорганизмы, окисляющие или восстанавливающие железо, обуславливают присутствие железа в растворимой или в нерастворимой форме.

Чаще всего железо встречается в *закисной и окисленной* формах. В поверхностных водах железо (II) содержится в виде достаточно устойчивого гуминового железа. В подземных водах встречается, главным образом, в виде бикарбоната $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. При контакте подземной воды с воздухом бикарбонат железа (закисное железо) переходит в окисное. Соединения трехвалентного железа с гуминовыми веществами выпадают в виде бурых хлопьев $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$, рыхлого осадка, придающих воде мутность и желтую окраску (если содержание железа превышает 0,3 мг/л). Железо переходит в осадок при увеличении pH воды.

Значительное количество железа может попадать в водоем при спуске в него промышленных сточных вод. Присутствие железа в сотых или десятых долях миллиграмма на 1 л воды говорит о чистоте водоема.

Высокие концентрации железа неблагоприятны как для рыбоводных целей: содержание железа в воде более 1 мг/л вредно сказывается на рыбоводстве, так как $\text{Fe}(\text{OH})_3$ откладывается на жабрах рыб и вызывает их гибель.

А также высокие концентрации железа неблагоприятны и для качества воды (вкус, запах, цветность, прозрачность), усиливают размножение железоусваивающих микроорганизмов в водопроводных трубах, что ведет к зарастанию труб. При незначительном содержании железа в воде образуются железобактерии и железистые водоросли, которые, развиваясь, могут вызвать сужение и даже закупорку водопроводных труб.

При концентрации железа выше 1 – 2 мг/л вода приобретает вяжущий привкус и малопригодна для технических целей. Гидрокарбонат железа, содержащийся в воде, способствует образованию накипи.

Окисное железо – трехвалентное железо – окрашивает раствор в розовый или красно - кирпичный цвет.

Для обозначения суммарной концентрации всех растворенных форм железа в воде используют термин «железо общее». Термин «валовое содержание» или «валовая концентрация» используется, когда говорят о суммарном содержании в воде как растворенных, так и взвешенных форм железа.

Метод измерений

Чтобы определить общее растворённое железо в природной воде используют фотоколориметрический метод (измерения делают на приборе КФК-3).

Значение измерений и принцип метода

Метод предназначен для суммарного содержания растворенного железа в водах, включая ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} полимерные и связанные с органическими и неорганическими веществами комплексной формы. Метод пригоден для анализа неокрашенных и слабоокрашенных вод с содержанием железа от 0,02 до 4 мг Fe/л.

Метод измерения основан на восстановлении Fe(III) гидроксиламином до Fe(II) в результате взаимодействия последнего с 1,10-фенантролином в кислой среде (рН около 3) с образованием окрашенного в оранжево-красный цвет комплекса с максимумом в спектре поглощения при 510 нм. Метод основан на измерении оптической плотности растворов.

Интенсивность окраски образующихся комплексов пропорциональна концентрации железа в растворе. Ее измеряют на фотоколориметре и по величине оптической плотности определяют концентрацию железа. Принцип действия фотометра КФК-3 основан на сравнении потока излучения Φ_0 , прошедшего через «холостую» пробу и потока излучения Φ , прошедшего через исследуемый раствор.

Средства измерений и вспомогательные средства:

1. Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр типа ФЭК-3
2. Пипетки на 0,5 мл, 1мл, 2 мл, 10 мл, 25 мл и 50 мл – по 1 шт.
3. Цилиндры Нesslerа – 8 шт.
4. Кюветы – 2 шт.

Реактивы и материалы:

1. Кислота соляная концентрированная HCl.
2. Раствор гидроксилamina солянокислого $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$
3. Раствор 2,2-дипиридила
4. Аммиак водный, концентрированный NH_4OH
5. Дистиллированная вода
6. Рабочий стандартный раствор железа

Ход определения:

1. В цилиндры Нesslerа № 1, 2, 3, 4, 5, 6, отмерить 2,5 мл; 5,0 мл; 7,5 мл; 10,0 мл рабочего стандартного раствора;
2. Добавить по 8 капель концентрированной HCl;
3. Довести до объема 50 мл дистиллированной водой. Концентрация приготовленных растворов будут соответственно равны 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мг Fe^{3+2+} л;
4. В цилиндр №6 внести 8 капель концентрированной HCl и довести до 50 мл дистиллатом (холостая проба);
5. В цилиндр №7 внести 8 капель концентрированной HCl и довести до 50 мл исследуемым раствором (задачей);
6. Добавить во все цилиндры по 1 мл раствора гидроксилamina, по 1 мл раствора 2,2 раствора дипиридила и по 15 капель концентрированного аммиака;
7. Измерить оптические плотности стандартных растворов на КФК в кюветах с толщиной слоя 30 мм при длине волны 510 нм против дистиллированной воды с реактивами («холостая» проба);

8. По результатам измерения оптической плотности приготовленных стандартных растворов построить калибровочный график, т.е. по ост X откладываются значения концентраций стандартных растворов, а по оси У – соответствующие им оптические плотности;
9. Исследуемый раствор отколориметрировать против «холостой» пробы, по полученным значениям оптической плотности по графику определить концентрацию исследуемого раствора;
10. Полученные результаты занести в таблицу

Таблица

№ цилиндра	V (мл) рабочего раствора	C, мг Fe ³⁺²⁺ /л	D	Ki
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				

11. Построить калибровочную кривую, отложив на оси абсцисс концентрацию железа в мг Fe/л, на оси ординат – оптическую плотность.

Вычисление и оформление результатов измерений

По соответствующей градуировочной зависимости найти массовую концентрацию ионов железа, отвечающую полученному значению оптической плотности. Оптическую плотность растворов измеряют против дистиллированной воды.

Массовую концентрацию железа общего или железа валового X, мг/дм³, в анализируемой воде рассчитывают формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50 \cdot K}{V}$$

где С- массовая концентрация ионов железа в фотометрируемом объеме, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³;

К – коэффициент, учитывающий систематическую погрешность; К-0,93, если С принимает значения менее 0,13 мг/дм³, в других случаях К = 1;

V – объем аликвоты пробы воды, взятый для выполнения измерений, см³.

$$K_i = C/D$$

Интерпретация полученных значений

В речных и озерных водах концентрация железа общего в большинстве случаев находится в пределах от 0,01 до 1,0 мг/дм³. Она подвержена заметным сезонным изменениям, обусловленным как участием этого металла в физико-химических и биологических процессах, активно протекающих в водной среде, так и гидрологическим режимом водного объекта. В болотных, кислых шахтных, грунтовых и термальных водах концентрации железа могут достигать нескольких десятков и даже сотен миллиграммов в кубическом дециметре. ПДК железа составляет 0,3 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности – органолептический). По постановлению органов санэпиднадзора для конкретной системы водоснабжения содержание железа может достигать до 1,0 мг/дм³. ПДК – 0,1 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности – токсикологический).

Содержание железа в воде выше 102 мг/дм³ значительно ухудшает органолептические свойства, придавая ей неприятный вяжущий вкус и делая малоприспособленной для использования в технических целях.

2.2.9. Водородный показатель

Общая характеристика и методы определения

Величина pH воды – один из важнейших показателей качества вод. От величины pH зависят развитие и жизнедеятельность водных растений, устойчивость различных форм миграции элементов, агрессивное действие воды на металлы и бетон. Величина pH воды также влияет на процессы превращения различных форм биогенных элементов, изменяет токсичность загрязняющих веществ.

Водород – самый распространенный химический элемент во Вселенной. Тем не менее, содержание ионов водорода в природных водах очень низкое. Только в сильноокислых водах концентрация его может достигать больших значений. Концентрация водородных ионов является важнейшей характеристикой природных вод, так как ионы H^+ играют исключительную роль в гидрохимических и биологических процессах.

Природные воды – многокомпонентные системы, и различаются по концентрации свободных водородных ионов в миллиарды раз. Особенно это касается пресных вод. Воды болотного типа являются кислыми, особенно в местах, где имеется живой мох-сфагнум. Вода в этих местах по кислотности равна $0,001\text{н. } H_2SO_4$. В водоемах с сильным «цветением» воды наблюдается повышенная щелочность. Например, в местах скопления нитчатых водорослей, в теплое время при сильном солнечном свете, щелочность может достигать величины равной $0,001\text{н. NaOH}$ и в редких случаях даже $-0,01\text{ н. NaOH}$.

В них происходят разнообразные реакции, которые являются дополнительными источниками ионов водорода и гидроксид-ионов. Вследствие этого в природных водах pH обычно не равен 7, а колеблется в широких пределах.

Произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов в химически чистой воде является постоянной величиной, равной 10^{-14} при

температуре 25⁰ С. Оно остается неизменным и в присутствии веществ, диссоциирующих на водородные или гидроксильные ионы.

РАБОТА №12

Определение водородного показателя и удельной электрической проводимости вод.

Методика выполнения измерений электрометрическим методом

Предназначена для определения содержания ионов водорода в широком диапазоне рН (от 0 до 14) и температур (от 0 до 100⁰С). При измерении рН воды электрометрическим методом используется система, состоящая из стеклянного электрода, потенциал которого зависит от концентрации (активности) ионов водорода, и вспомогательного электрода.

Стеклянный электрод представляет собой трубку с полым шариком на конце из специального электродного стекла с водородной функцией.

Выполнение измерений

1. Перед измерением необходимо подготовить рН-метр к работе. Для этого проверить и установить «механический нуль» прибора перед его включением.
2. Включить рН-метр и после прогрева (прибор после включения должен прогреться в течение 5 минут), установить «электрический нуль».
3. Проверить настройки прибора: тумблер в положении «включено», горит контрольная лампочка.
4. Измерение рН. Пробу на рН отобрать в таком количестве, чтобы электроды были погружены в нее 4-5 см. *Перед каждым погружением электроды надо промывать дистиллированной водой и вытирать фильтровальной бумагой!*

5. За величину рН принять среднюю величину из двух измерений, отличающихся не более чем на 0,05 ед. рН

Интерпретация полученных результатов измерений

В зависимости от рН природные условно делят на семь групп.

Таблица 11

Группы природных вод в зависимости от рН

Группа	рН	Примечание
Сильнокислые воды	< 3,0	Образуются в результате гидролиза солей тяжелых металлов, что особенно характерно для шахтных и рудничных вод.
Кислые воды	3,0-5,0	Образуются в результате разложения органических веществ и поступления в воды угольной кислоты, фульвокислот, других органических кислот.
Слабокислые воды	5,0-6,5	Присутствие гумусовых кислот в почве и болотных водах (воды лесной зоны)
Нейтральные воды	6,5-7,5	Наличие в водах $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Эта обстановка менее благоприятна для большинства металлов, которые осаждаются в форме нерастворимых солей.
Слабощелочные воды	7,5-8,5	наличие в водах $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Эта обстановка менее благоприятна для большинства металлов, которые осаждаются в форме нерастворимых солей.
Щелочные воды	8,5-9,5	Присутствие соды (Na_2CO_3 или NaHCO_3)
Сильнощелочные воды	> 9,5	Присутствие соды (Na_2CO_3 или NaHCO_3)

Наиболее высокие значения pH (до 11,5) характерны для термальных вод. Для поверхностных вод, содержащих небольшие количества CO_2 , характерна щелочная реакция.

Электропроводность – это численное выражение способности водного раствора проводить электрический ток. В чисто физическом смысле это величина (электропроводность), обратная электрическому сопротивлению воды при температуре 25°C , находящейся между двумя электродами с поверхностью 1 см^2 . Различают удельную и эквивалентную электропроводность. Кондуктометрический метод основан на измерении удельной электропроводности раствора и может быть использован в анализе вод. Однако, учитывая, что природные воды представляют собой многокомпонентную систему, данный метод используют для определения *общей минерализации* раствора.

Единица удельной электрической проводимости – Сименс на 1 м (См/м). для воды в качестве единицы измерения используют производные величины – миллисименс на 1 м (мСм/м) или микросименс на 1 см (мкСм/см).

Электрическая проводимость природной воды зависит в основном от концентрации растворенных минеральных солей и температуры. Природные воды представляют в основном смешанные растворы сильных электролитов. Минеральную часть воды составляют ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Этими ионами и обуславливается электропроводность природных вод. Присутствие других ионов, например, Fe(II) , Fe(III) , Mn(II) , Al(III) , NO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- не сильно влияет на электропроводность. Растворенные газы также не оказывают заметного влияния на электропроводность воды.

Величина удельной электропроводности служит приблизительным показателем суммарной концентрации электролитов, главным образом, неорганических и используется в программах наблюдений за состоянием

водной среды для оценки минерализации вод. Удельная электропроводность – удобный суммарный индикаторный показатель антропогенного воздействия.

Многие производства, сельское хозяйство, предприятия питьевого водоснабжения предъявляют определенные требования к качеству вод, в частности к минерализации, так как воды, содержащие большое количество солей, отрицательно влияют на растительные и животные организмы, технологию производства и качество продукции, вызывают ускоренное образование накипи на стенках котлов, коррозию, засоление почв.

Метод определения

Метод основан на измерении электропроводности анализируемых растворов, изменяющейся в результате химических реакций и зависящий от природы электролита, его температуры и концентрации раствора.

Преимуществом методов переменного тока низкой частоты является высокая точность измерений. При изменении температуры на 10°C величина удельной электрической проводимости изменяется (возрастает с ростом температуры) примерно на 2%. Поэтому для исключения данной погрешности измерение проводят в термостатируемой пробе или с использованием автоматического термокомпенсатора. В противном случае в результаты вносят поправки.

Значение измерений и принцип метода

Электропроводимость растворов электролитов обуславливается движением ионов под действием электрического поля. Перенос электричества в растворах электролитов осуществляется ионами. Как и все проводники, растворы электролитов характеризуются определенным сопротивлением. Для измерения электропроводности растворов применяют методы переменного тока низкой частоты и постоянного тока, которые по типу измерительного устройства делятся на мостовые и компенсационные.

Величина электропроводности является приблизительным показателем концентрации электролитов, главным образом неорганических. Поэтому она применяется для оценки минерализации вод.

Электрохимические процессы на электродах приводят к изменению концентрации ионов у поверхности электродов. Из-за медленной диффузии ионов к электроду наблюдается концентрационная поляризация. С увеличением концентрации величина поляризационного сопротивления уменьшается вследствие уменьшения градиента концентрации.

Выполнение измерений

Измерительную ячейку (датчик) ополаскивают дважды анализируемой пробой воды и выполняют измерение в соответствии с инструкцией по эксплуатации используемого кондуктометра и ячейки.

Для каждой пробы провести не менее двух параллельных измерений.

Интерпретация полученных результатов измерений

По значениям электропроводности можно судить о минерализации воды с помощью предварительно установленных зависимостей. В таблице 12 приведена классификация природных вод по минерализации.

Таблица 12

Классификация природных вод по минерализации

Категория вод	Минерализация, г/дм ³
Ультрапресные	<0,2
Пресные	0,2-0,5
Воды с относительно повышенной минерализацией	0,5-1,0
Солоноватые	1,0-3,0
Соленые	3-10
Воды повышенной солености	10-35

Рассолы	>35
---------	-----

Минерализация природных вод, определяющая их удельную электропроводность, изменяется в широких пределах.

Большинство рек имеет минерализацию от нескольких десятков миллиграммов на литр до нескольких сотен миллиграммов. Их удельная электропроводность варьирует от 30 до 1500 мкСм/см. минерализация подземных вод и соленых озер изменяется от 40-50 мг/дм³ до 650 г/кг.

Удельная электропроводность атмосферных осадков (с минерализацией от 3 до 60 мг/дм³) составляет 20-120 мкСм/см.

Нормируемые величины минерализации в 1000 и 1500 мг/дм³ приблизительно соответствуют удельной электропроводности в 2 и в 3 мСм/см в случае как хлоридной (в перерасчете на NaCl), так и карбонатной (в перерасчете на CaCO₃) минерализации. В соответствии гигиеническими требованиями к качеству питьевой воды суммарная минерализация не должна превышать величины 1000 мг/дм³. По согласованию с органами санэпиднадзора для водопровода, подающего воду без соответствующей обработки (например, из артезианских скважин), допускается увеличение минерализации до 1500 мг/дм³.

3.ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛУЧАЕМЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ

3.1.Общие положения

Растворимость газов зависит от их химической природы, температуры, давления, минерализации воды. Растворимость газа в воде уменьшается с повышением температуры, что связано с повышением кинетической энергии молекул газа. Процесс растворения газа обратим: молекулы газа переходят из газа в жидкость - абсорбция и выделяются из раствора, переходя в газовую, -

десорбция. Концентрация газа в растворе при поступлении равновесия характеризует величину растворимости данного газа. Чем больше молекул газа находится в единице объема газа над жидкостью, т.е. чем больше будет давление газа над жидкостью, тем больше будет абсорбция газа водой. На величину растворимости газов влияют температура и присутствие солей, при их увеличении растворимость уменьшается.

На растворимость газов в растворе речных вод наибольшее значение оказывают кислород и углекислый газ, содержание которых в воде определяется взаимодействием с атмосферой и процессами образования и разложения органического вещества. увеличение концентрации кислорода происходит в результате поступления его из атмосферы и выделения растениями при фотосинтезе.

Поглощение кислорода обусловлено биохимическими и окислительными процессами концентрация растворенного кислорода в природных условиях колеблется в ограниченных пределах и стремится к достижению нормального значения, определяемого законом Генри-Дальтоном. Режим растворения двуокиси углерода противоположен режиму кислорода.

К основным факторам, определяющим концентрации соединений азота и фосфора в природных водах, относятся: поглощение их при фотосинтезе, выделение при разложении органического вещества, обмен между органическими и неорганическими формами.

Содержание ионов аммония в естественных условиях не превышает 0,5 мг/л, нитритные ионы в речных водах очень неустойчивы и их концентрация обычно не более сотые и десятые доли мг/л. Концентрация фосфора в природных водах составляет сотые-десятые доли мгР/л.

Органическое вещество в природных водах находится в растворенном и взвешенном состоянии. Растворенное органическое вещество имеет сложный

состав, в котором преобладают фульво- и гуминовые кислоты (до 60-80%), причем содержание фульвокислот обычно на порядок выше содержания гуминовых кислот; фульво- и гуминовые кислоты образуют в растворах полидисперсные системы с молекулярным весом от менее 300 до 300 000 и более. Значительная часть органического вещества в воде- коллоиды, состоящие из обломков высокомолекулярных биополимеров.

В воду органическое вещество поступает за счет смыва с водосборной площади и в процессе образования и разложения растительных и животных организмов в водных объектах. Предельное содержание растворенного органического вещества в речной воде составляют 1-30 мг С/л. Во многом концентрация органического вещества зависит от физико-географических условий бассейна. Среднегодовое содержание – 5,7 мг/л, средней тайге – 9,7 мг/л, южной тайге и смешанных лесах – 10,8 , широколиственных лесах и лесостепи – 5,8 , степи – 4,5 , пустыне – 3,1 , субтропиках 1,1 мг/л

Основными факторами, определяющими содержание микроэлементов в речных водах, являются: геохимические свойства элементов, состав пород и почв, климатические условия и растительный покров на водосборе, окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия в воде, интенсивность сорбционных процессов и поглощение живыми организмами. Для большинства микроэлементов в природных водах характерны низкие концентрации. Это связано с их малой распространенностью в природе, ограниченной растворимостью многих тяжелых металлов, интенсивной адсорбцией минеральными и органическими взвесями, извлечением из воды растениями и животными.

Концентрация гидрокарбонатных ионов строго коррелируется с концентрацией ионов кальция.

3.2. Антропогенные изменения в водных объектах

В водных системах техногенные вещества включаются в существующие циклы миграции, распространяются и накапливаются во всех компонентах водной экосистемы – воде, взвеси, донных отложениях, живых организмах. В результате этого нарушается структура и природные взаимосвязи экосистем, происходит загрязнение их химическими веществами, возникают техногенные геохимические аномалии.

Степень преобразования водной системы определяется с одной стороны мощностью антропогенного воздействия, а с другой – способностью водоемов или водотоков противостоять ему. Последнее зависит от объема водного стока, гидрологического и гидрохимического режимов. В малых реках антропогенные изменения обусловлены воздействием преимущественно одного или нескольких факторов. В городских районах это бытовые, промышленные, поверхностные стоки, в сельских районах – стоки сельскохозяйственных угодий, животноводческих комплексов, коллекторно-дренажные системы. На крупные реки влияет множество техногенных факторов и наблюдаемые изменения являются результатом техногенеза всем водосборе реки.

Наиболее существенное антропогенное преобразование испытывают малые реки, нередко принимающие основные объемы сточных вод. Кроме того, малые реки, являясь притоками более крупных рек, оказывают огромное влияние на формирование их геохимического режима.

В малых реках, протекающих через промышленные и жилые зоны, происходит коренное преобразование гидрохимического режима. Увеличивается минерализация воды, изменяется соотношение главных ионов, воды из гидрокарбонатно-кальциевых превращаются в сульфатно-кальциевые. Значительно возрастает концентрация биогенных элементов.

Возникает резкая пространственная и временная неоднородность распределения компонентов солевого состава воды.

В водном потоке увеличивается концентрация микроэлементов: ртути, свинца, кадмия, меди, цинка, олова, хрома и т.д. Содержание указанных элементов повышается как в растворе, так и во взвеси. На загрязненном участке реки, по сравнению с естественными условиями, значительно изменяется соотношение взвешенных и растворенных форм элементов.

Растворенная составляющая техногенного водного потока отличается максимальной динамичностью. За короткий промежуток времени (часы-сутки) содержание элементов может измениться в десятки и сотни раз. Техногенное воздействие приводит к увеличению абсолютных содержаний элементов в неорганических и органических растворенных формах, а также к изменению их природного состояния.

Взвешенная составляющая в техногенном водном потоке, по сравнению с растворенной, характеризуется меньшей динамичностью и большей представительностью для многих элементов. Аномальные концентрации взвешенных форм образуются как за счет общего увеличения количества взвеси, так и за счет более высоких концентраций элементов во взвешенном материале, где они находятся преимущественно в подвижных, легко извлекаемых формах, имеют высокую миграционную способность и потенциальную экологическую опасность.

В реке техногенные элементы из раствора в результате химических превращений, сорбции, биогенного поглощения переходят во взвешенное состояние. На участках реки с пониженной транспортирующей способностью взвешенные вещества осаждаются на дно, образуя техногенные потоки рассеяния в донных отложениях. Донные отложения являются наиболее стабильным компонентом водной системы, чутко реагируют на все антропогенные воздействия, концентрируют в себе широкий комплекс

элементов, содержания которых в зоне загрязнения могут превышать фоновые в десятки и сотни раз.

Техногенные потоки рассеяния в осадках малых рек характеризуются высокой вариантноcтью содержания элементов, обусловленной дискретностью поступления загрязнителей и геоморфологическим строением русла.

Повышенные содержания элементов в донных отложениях рек приурочены к выполненным или расширенным участкам русла затонам, отмелям, на которых снижается транспортирующая способность потока, происходит осаждение взвешенного материала и аккумуляция его на дне. Такие участки являются геохимическими барьерами. Для большинства элементов характерно закономерное увеличение их содержания при уменьшении крупности осадков от песков к глинистым илам. В крупных реках наибольшие антропогенные изменения наблюдаются в степной зоне, где ощущается острый дефицит воды и где на речные системы приходится максимальная техногенная нагрузка. На берегах расположены крупные промышленные зоны, в бассейне рек ведется интенсивное сельскохозяйственное производство, распространено орошаемое земледелие, в руслах созданы водохранилища и гидроузлы, осуществляется глубокое регулирование и использование водного стока.

В результате совместного действия указанных факторов кардинально изменяется гидрохимический режим рек. В естественных условиях в реках наблюдается четкая связь между содержанием главных ионов и изменением водного стока. В половодье минерализация воды уменьшалась, а межень увеличивалась. За счет перемешивания меженных и паводковых вод и усреднения их химического состава в водохранилищах эта связь нарушилась. Содержание главных ионов в реках ниже водохранилища на протяжении года изменяется меньше и не зависит от водного стока. Максимальные содержания

ионов отмечаются зимой, при малых расходах воды или весной во время паводка, минимальные – летом, при возросших расходах воды.

За счет регулирования и сокращения водного стока, а также увеличивающегося объема сточных вод повышается минерализация речной воды. Возрастают концентрации практически всех ионов, но в большей степени увеличивается количество натрия, сульфатов и хлоридов. Воды из гидрокарбонатно-кальциевых превращаются в сульфатно-кальциево-натриевые, хлоридно-сульфатно-натриевые.

Под действием техногенеза глубокие преобразования претерпевает и режим биогенных элементов. Во многих реках, на которых построены водохранилища, сокращается содержание и сток минерального фосфора и увеличивается концентрация и сток азота. Это связано с тем, что основная часть фосфора, мигрирующего в реках преимущественно во взвешенной форме, осаждается в водохранилищах.

В отличие от фосфора, общее содержание азота в воде рек возрастает, в основном за счет органических и аммонийных форм.

Увеличение концентрации азота в речных водах обусловлено его поступлением с промышленными, бытовыми, сельскохозяйственными стоками, смывом части удобрений с поверхности водосборов.

Негативное влияние техногенеза проявляется в резком увеличении содержания микроэлементов, в т.ч. тяжелых металлов.

В зонах влияния крупных промышленных центров за счет поступления большого количества органического вещества в воде рек снижается содержание растворенного кислорода, величина окислительно-восстановительного потенциала, уменьшается рН воды. В илистых осадках образуется сероводородная обстановка. С различными видами стоков в водные объекты поступает много химических элементов и соединений,

которые загрязняют водную среду, накапливаются в осадках и живых организмах.

Если в водном потоке максимальные концентрации многих элементов в воде и взвеси находятся в районе сброса загрязняющих веществ и убывают по мере удаления от него, то в донных отложениях элементы могут концентрироваться на значительном расстоянии – в десятках километров ниже по течению от источника загрязнения. В донных отложениях водных объектов не происходит полной консервации продуктов техногенеза. Значительная их часть находится там в подвижных формах, накапливается в иловых растворах и при определенных условиях (изменение окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий, образование органо - минеральных комплексов) может переходить в водную толщу. Донные отложения с восстановительной обстановкой и высокой концентрацией продуктов техногенеза являются источником вторичного загрязнения реки.

3.3. Методы выявления антропогенных изменений в водных объектах.

В настоящее время формирование химического состава природных вод происходит под действием как природных, так и антропогенных факторов.

Природные факторы (климат, рельеф, породы, почвы), определяют геохимические особенности водных объектов на данной территории, за сравнительно небольшой отрезок времени изменяются незначительно. Установившиеся в результате их суммарного воздействия равновесия и взаимосвязи являются более или менее устойчивыми, что обуславливает относительно постоянный химический состав вод, донных отложений, растительности и определенные закономерности миграции элементов.

Под влиянием техногенных факторов сложившиеся естественные равновесия нарушаются, возникают новые связи, изменяются интенсивность

и характер миграции вещества. Причем скорость антропогенных изменений значительно выше природных, и система в целом удаляется от своего первоначального естественного состояния. Это важнейшее положение лежит в основе выявления антропогенных изменений в водных объектах.

Универсальными гидрохимическими параметрами являются среднегодовые и многолетние величины содержания отдельных элементов и их соединений и среднегодовой сток химических веществ. Они относительно постоянны и позволяют сравнивать гидрохимические показатели разных лет с учетом короткопериодических природных изменений химического состава воды. Гидрохимические параметры, рассчитанные для разных промежутков времени, отражают антропогенную динамику химического состава воды, а также его изменения в связи с вводом в действие того или иного техногенного фактора (сооружение плотин и гидроузлов, промышленных объектов, орошение земель).

3.4. Оценка качества воды

Понятие качества воды включает в себя совокупность показателей состава и свойств воды, определяющих пригодность ее для конкретных видов водопользования и водопотребления. По характеру водопользования и нормированию качества воды водоемы подразделяются на две категории: 1 – питьевого и культурно-бытового назначения; 2 – рыбохозяйственного назначения.

Оценка качества воды производится по следующим параметрам: содержанию взвешенных и плавающих веществ, запаху, привкусу, окраске, температуре воды, значению рН, наличию кислорода и органического вещества, концентрации вредных и токсичных примесей.

Вредные и ядовитые вещества, в зависимости от их состава и характера действия, нормируются по лимитирующему показателю вредности (ЛПВ), под

которым понимают наибольшее отрицательное влияние, оказываемое данными веществами. При оценке качества воды в водоемах питьевого и культурно-бытового назначения используют три вида ЛПВ: санитарно-токсикологический, общесанитарный и органолептический; в рыбохозяйственных водоемах к указанным трем добавляются еще токсикологический и рыбохозяйственный ЛПВ.

Вода считается чистой, если ее состав и свойства ни по одному из показателей не выходят за пределы установленных нормативов, а содержание вредных веществ не превышает предельно-допустимых значений (ПДК).

Таблица 13

Критерии оценки загрязненности поверхностных вод

Ингредиенты и показатели	Предельно допустимая концентрация, мг/л	Лимитирующий показатель вредности
Аммоний солевой (NH_4^+)	0,5 (0,39)	Токсикологический
Нитрат-ион (NO_3^-)	40 (9,1)	Санитарно токсикологический
Нитрит-ион (NO_2^-)	0,08 (0,02)	Токсикологический
Железо (Fe^{3+})	0,5	Органолептический
Кальций (Ca^{2+})	180,0	Санитарно-токсикологический
Магний (Mg^{2+})	40,0	Санитарно-токсикологический
Хлориды (Cl^-)	300,0	Санитарно-токсикологический
Минерализация	1000	Общие требования

Рекомендуемая форма представления результатов титриметрического анализа

[illegible]

Рекомендуемая форма представления результатов фотометрического анализа

[illegible]

Таблица III

**Общие требования к составу и свойствам воды водных объектов,
используемых для рыбохозяйственных целей.**

Показатели состава и свойства воды водоема или водотока	Категория водопользования	
	Высшая и первая	Вторая
Взвешенные вещества	При сборе возвратных (сточных) вод конкретным водопользователем, производстве работ на водном объекте и в прибрежной зоне содержание взвешенных веществ в конкретном створе (пункте) не должно увеличиваться по сравнению с естественными условиями более чем на: 0,25 мг/дм³ 0,75 мг/дм³ Для водоемов, содержащих в межень более 30 мг/дм³ природных взвешенных веществ, допускается увеличение содержания их в воде в пределах 5 %. Возвратные (сточные воды), содержащие взвешенные вещества со скоростью осаждения более 0,4 мм/сек запрещается сбрасывать в водотоки и более 0,2 мм/сек – в водоемы.	
Плавающие примеси (вещества)	На поверхности воды не должны обнаруживаться пленки нефте-продуктов, масел, жиров и скопления других примесей.	
Окраска, запахи и привкусы	Вода не должна приобретать посторонних запахов, привкусов и окраски и сообщать их мясу рыб.	
Температура	Температура воды не должна повышаться по сравнению с естественной температурой водного объекта более чем	

	на 5⁰С с общим повышением температуры водного объекта более чем до 20⁰С летом и 5⁰С зимой для водных объектов, где обитают холоднолюбивые рыбы (лососевые и сиговые) и более чем на 28⁰С летом и 8⁰С в остальных случаях. В местах нерестилищ налива запрещается повышать температуру воды зимой более чем на 2⁰ С.
Водородный показатель (рН)	Не должен выходить за пределы 6,5 – 8,5
Минерализация воды	Нормируется согласно таксации рыбохозяйственных водных объектов
Растворенный кислород	В зимний (подледный) период должен быть не менее: 6,0 мг/дм³ 4,0 мг/дм³ В летний (открытый) период во всех водных объектах должен быть не менее 6 мг/ дм³.
Биохимическое потребление кислорода БПК _{полн}	При температуре 20⁰С не должно превышать: 3,0 мг/ дм³ 3,0 мг/ дм³ Если в зимний период содержание растворенного кислорода в водных объектах высшей и первой категории снижается до 6,0 мг/дм³, а в водных объектах второй категории до 4 мг/дм³, то можно допустить сброс в них только тех сточных вод, которые не изменяют БПК воды.
Токсичность воды	Сточная вода на выпуске в водный объект не должна оказывать острого токсического действия на тест-объекты. Вода водного объекта в контрольном створе не должна оказывать хронического токсического действия на тест-объекты.

Таблица IV

**Показатели химического состава воды, влияющие на ее
органолептические свойства**

Показатель	Норматив, не более	Показатель	Норматив, не более
Водородный показатель pH	6,0...9,0	Полифосфаты остаточные, мг/л	3,5
Железо Fe, мг/л	0,3	Сульфаты SO_4^{2-} , мг/л	500,0
Жесткость общая мг- экв/л (ммоль/л)	7,0	Сухой остаток, мг/л	1000,0
Марганец Mn, мг/л	0,1	Хлориды Cl^- , мг/л	350,0
Медь Cu, мг/л	1,0	Цинк Zn, мг/л	5,0

Таблица V

Показатели и содержание вредных веществ (наиболее часто встречающихся в природных водах на территории Российской Федерации)

Показатели	Нормативы ПДК	
	для вод хозяйственно-питьевого назначения	для вод рыбохозяйственного назначения
Запах при 20 ⁰ С, баллы, не более	2	
Вкус и привкус при 20 ⁰ С, баллы, не более	2	
Цветность, градусы, не более	20 (35)	
Мутность по станд. шкале, мг/л, не более	1,5 (2,0)	
Водородный показатель (рН)	6,0 – 9,0	6,5 – 8,5
Общая минерализация (сухой остаток), мг/л	не выше 1000(1500)	1000
Жесткость общая, мг-экв/л,		7
Окисляемость перманганатная, мг О/л	не более 7 (10) 5,0	3,0
Растворенный кислород, мг/л		не ниже 6
Х П К, мг О/л,	не ниже 4	30
Б П К ₅ , мг О ₂ /л,	не выше 15	2
Нефтепродукты, (суммарно) мг/л,	не более 3	0,05
С П А В, (анионоактивные)мг/л,	не более 0,1	0,1
Полифосфаты (по РО ₄ ³⁻), мг/л,	не более 0,5	0,6
NH ₄ ⁺ (по азоту), мг/л,	не более 3,5	0,5
NO ₂ ⁻ (по азоту), мг/л,	не более 2	0,02
NO ₂ ⁻ (по NO ₂ ⁻), мг/л,	не более 1,0	0,08

NO ₃ ⁻ (по азоту), мг/л,	не более 3,3	9,1
NO ₃ ⁻ (по NO ₃ ⁻), мг/л,	не более 10,2	40
Сульфаты (SO ₄ ²⁻), мг/л,	не более 45	100
Хлориды (Cl ⁻), мг/л,	не более 500	300
Фториды (F ⁻), мг/л,	не более 350	0,75
Гидрокарбонаты (HCO ₃ ⁻), мг/л,	не более 1,5	до 400-500
Цианиды (CN ⁻), мг/л,	более 500	0,05
Кальций (Ca ²⁺), мг/л	не более 0,1	180
Магний (Mg ²⁺), мг/л (расчетным	200	40
способом)	100	
Натрий (Na ⁺), мг/л		120
Калий (K ⁺), мг/л	200	50
Железо (Fe, суммарно), мг/л		0,1
Кадмий (Cd, суммарно), мг/л,	не более 0,3 (1,0)	0,0005
Активированная кремнекислота	не более 0,001	20,0
(по Si), мг/л,	10,0	
Марганец (Mn, суммарно), мг/л,		0,01
Медь (Cu, суммарно), мг/л,	не более 0,1 (0,5)	0,001
Никель (Ni, суммарно), мг/л,	не более 1,0	0,01
Ртуть (Hg, суммарно), мг/л,	не более 0,1	0,0001
Цинк (Zn ²⁺), мг/л,	не более 0,0005	0,01
	не более 5,0	

Список литературы

1. *Алекин О.А.* Химический анализ вод суши. – Л.: Гидрометеиздат, 1954. – 199 с.
2. *Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А.* Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. - Л.: Гидрометеиздат, 1973. – 270 с.
3. Перечень рыбохозяйственных нормативов предельно-допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно-безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. – М.: ВНИРО, 1999. – 304 с.
4. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши/ *под ред. А.Д.Семенова.*- Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 542 с.
5. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1/ *под ред. Л.В.Боевой.* – Ростов –на –Дону: «НОК», 2009. -1044 с.
6. СанПиН 2.1.4.1074 -01. Санитарные правила и нормы. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – М., 2002.- 103 с.
7. *Строганов Н.С., Бузинова Н.С.* Гидрохимия.- М.: Изд. Московского Университета, 1969.- 240 с.