

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова

Т. Н. Орлова
Д. А. Базлов
В. Ю. Орлов

Химия природных и промышленных вод

Учебное пособие

Рекомендовано
Научно-методическим советом университета
для студентов, обучающихся по направлению Биология

Ярославль
ЯрГУ
2013

УДК 543.3(075.8)
ББК Е082я73
О66

*Рекомендовано
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного издания. План 2013 года.*

Рецензенты:

Г. А. Ефимова, кандидат химических наук,
доцент кафедры охраны труда и природы ЯГТУ;
кафедра общей и физической химии Ярославского государ-
ственного технического университета

Орлова, Татьяна Николаевна.

О66 Химия природных и промышленных вод: учеб. пособие
/ Т. Н. Орлова, Д. А. Базлов, В. Ю. Орлов; Яросл. гос. ун-т
им. П. Г. Демидова. — Ярославль : ЯрГУ, 2013. — 120 с.
ISBN 978-5-8397-0974-4

В настоящем пособии рассмотрены вопросы химии, классификации природных и промышленных вод, даны основные понятия гидрохимии и методы очистки сточных вод.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 020400.62 Биология (дисциплина «Большой практикум», цикл БЗ), очной формы обучения.

УДК 543.3(075.8)
ББК Е082я73

ISBN 978-5-8397-0974-4

© ЯрГУ, 2013

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы химии воды и водных растворов, позиционированные как гидрохимия, связаны с таким глобальным природным образованием, как гидросфера. Под этим термином понимают водную оболочку Земли, представляющую собой совокупность океанов, морей и водных объектов суши (реки, озера, водохранилища, болота, подземные воды), включая скопления воды в твердой фазе (снежный покров, ледники).

Вопросы влияния деятельности человека на водную среду, в том числе на ее химический состав, весьма актуальны. Гидросфера служит естественным аккумулятором большинства загрязняющих веществ, поступающих в атмосферу или литосферу. Это связано с наличием глобального круговорота воды, со способностью воды к растворению различных газов, минеральных солей, некоторых органических соединений. Кроме того, любой водоем служит своего рода ямой, куда вместе с потоками воды попадают с суши всевозможные твердые частицы и нерастворимые жидкости. Вода в силу своего широкого использования в промышленности, сельском хозяйстве, в быту подвержена и непосредственному антропогенному загрязнению. Вместе с тем, будучи естественной средой обитания живых организмов (*гидробионтов*), вода находится в динамически равновесном состоянии обмена биогенными веществами с биотой. Присутствие в водной среде загрязняющих веществ, чуждых живой природе, оказывает влияние на процессы жизнедеятельности отдельных организмов и на функционирование всей водной экосистемы. Огромную роль играет вода во всех живых системах. Практически все химические, физиологические и коллоидные процессы в организме протекают в водных растворах или при обязательном участии воды.

Вода — это единственное вещество на Земле, существующее в природе во всех трех агрегатных состояниях: жидком, твердом и газообразном. Под действием солнечного тепла вода испаряется из естественных водоемов и водотоков, из почвы. Водяной пар, будучи легче воздуха, поднимается в верхние слои атмосферы и конденсируется в мельчайшие капли жидкой воды, образуя облака. Из облаков вода возвращается на земную поверхность

в виде атмосферных осадков — дождей и снега. Выпадающая вода поступает непосредственно в водные объекты, собирается в верхних слоях почвы, образуя поверхностные и грунтовые воды. Последние, взаимодействуя с минеральными и органическими веществами, частично растворяют их, формируя химический состав природных вод.

Таким образом, вода играет в биосфере Земли уникальную роль. Это связано с ее строением, физическими и химическими свойствами.

Процессы формирования химического состава воды и его метаморфизации; химический состав атмосферных осадков, подземных вод, воды рек, озер, водохранилищ, океанов и их гидрохимический режим; методы химического анализа и методология исследования природных вод: прогнозирование изменений химического состава природных вод; вопросы рационального использования и охраны природных вод от загрязнения в условиях антропогенного воздействия напрямую связаны с гидрохимией. В системе наук о Земле она занимает двойственное положение и является частью, с одной стороны, геохимии, а с другой — комплекса дисциплин о гидросфере — гидрологии. Гидрохимия изучает все воды гидросферы, однако изучение гидрохимии некоторых водных объектов входит в состав смежных с ней наук: океанологии (изучает физические, химические, геологические, биологические процессы океанов, морей), озероведения (лимнологии), геохимии, которая изучает подземную гидросферу.

1. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВОДЫ

Физико-химические свойства воды по сравнению с иными жидкостями, вероятно, самые необычные, а термодинамические параметры резко выделяются из ряда гидридов, соединений водорода с соседями по Периодической таблице. Например, экстраполяция точки кипения этих веществ относительно молекулярной массы дает для воды температуру почти на две сотни градусов ниже фактического значения. Вода плотнее льда, что также необычно, т. к. тепловое движение молекул при кристаллизации ограничивается, приводя к более плотной упаковке.

Вода (H_2O , молекулярная масса $M = 18$) — устойчивое химическое соединение водорода с кислородом. Молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода. При этом водород представлен тремя изотопами. В составе обычной воды H_2O имеется небольшое количество тяжелой воды D_2O (вместо обыкновенного водорода H — противя входит его тяжелый изотоп D — дейтерий) и совсем незначительное количество сверхтяжелой воды T_2O (в ее состав входит еще более тяжелый изотоп водорода T — тритий). В природной воде на 1 000 молекул H_2O приходится две молекулы D_2O и на одну молекулу T_2O — 1 019 молекул H_2O .

Несмотря на простую химическую формулу, вода — вещество с очень нетривиальными свойствами. В значительной степени набор её свойств определяется структурой этого соединения и межмолекулярными взаимодействиями в системе.

Молекула воды представляет собой маленький диполь, содержащий положительный и отрицательный заряды на полюсах (рис. 1). Электронное облако стягивается в сторону кислородного ядра. При этом ядра водорода «оголяются». Таким образом, электронное облако имеет неоднородную плотность. Около ядер водорода имеется недостаток электронной плотности, а на противоположной стороне молекулы, около ядра кислорода, наблюдается избыток электронной плотности. Именно такая структура и определяет полярность молекулы воды. Некоторые энергетические и геометрические параметры молекулы воды представлены в табл. 1.

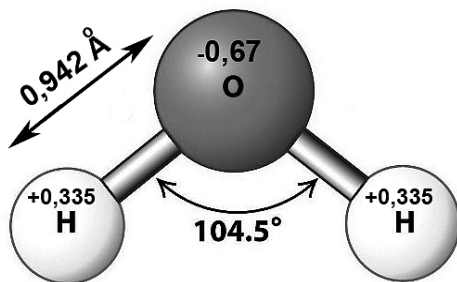


Рис. 1. Строение молекулы воды

Таблица 1

Некоторые параметры молекулы воды

Длина связи ОН, нм	0,0942
Угол НОН, град	106
Дипольный момент, Д	1,85
Энергия диссоциации, эВ	4,8
Энергия ионизации, эВ	12,6
Энергия водородной связи в димере (H ₂ O) ₂ , эВ	0,24

Наличие зарядов на атомах кислорода и водорода приводит к их взаимному притяжению и образованию водородной связи (рис. 2).

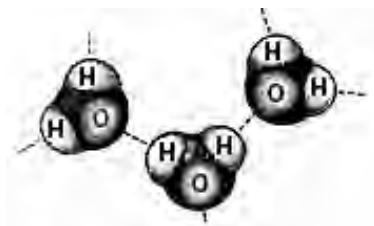


Рис. 2. Водородная связь между молекулами воды

Сейчас наукой установлено, что особенности физических свойств воды и многочисленные короткоживущие водородные связи между соседними атомами водорода и кислорода в молекуле воды создают благоприятные возможности для образования особых структур — ассоциатов молекул воды (кластеров), способных воспринимать, хранить и передавать самую различную информацию о внутренних и внешних воздействиях.

Непосредственной причиной образования водяных кластеров являются водородные связи между молекулами воды. Они возникают между ядрами водорода одних молекул и «сгущениями» электронной плотности у ядер кислорода других молекул воды. Водородные связи легко разрушаются под действием тепловых колебаний молекул и быстро восстанавливаются, что делает структуру воды исключительно изменчивой. Именно благодаря этим связям в отдельных микрообъемах воды непрерывно

возникают структурные элементы — кластеры воды. Возникновение и распад кластеров можно выразить схемой:



В результате в жидком (и даже частично в газообразном, где наблюдаются и димеры) состоянии вода представляет собой сложную и динамически меняющуюся сеть из водных кластеров. В жидком состоянии вода — неупорядоченная жидкость; эти водородные связи — спонтанные, короткоживущие, быстро рвутся и образуются вновь (рис. 3). Всё это приводит к неоднородности в структуре воды.

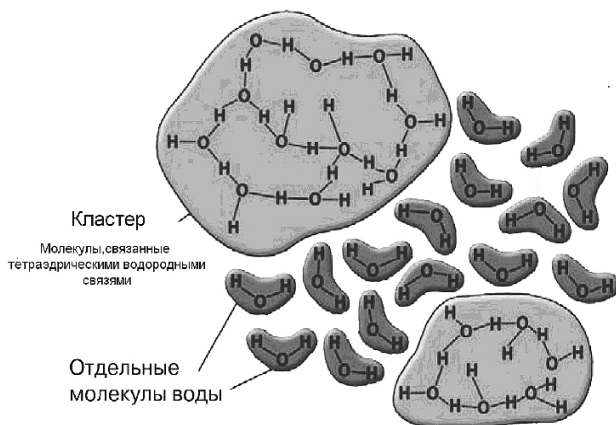


Рис. 3. Структура воды

С современной точки зрения вода — это громадный полимер множества молекул воды, связанных друг с другом водородными связями, которые постоянно рвутся и образуются вновь, что и объясняет многие аномальные свойства воды. Но классический полимер — это молекула, все атомы которой объединены ковалентными связями, а не водородными, которые до недавнего времени считались чисто электростатическими. Однако в 1999 г. было экспериментально показано, что водородная связь между молекулами воды во льду имеет частично (на 10 %) ковалентный характер (Isaacs E. D. et al., 1999). И это «разрешает» по меньшей мере 10 % молекул воды объединяться в полимерные устойчивые ассоциаты.

По шкале Цельсия температура плавления воды принята за 0 °С, а температура кипения — за 100 °С. Температура кипения воды является аномальной и в то же время наиболее важной, т. к. именно поэтому стало возможным существование на Земле воды в жидкой фазе. Если сравнить H_2O с ближайшими химическими аналогами — водородными соединениями халькогенов (H_2S , H_2Se , H_2Te), то сразу бросается в глаза, что при атмосферном давлении и комнатной температуре они присутствуют в газообразном состоянии. Это объясняется наличием достаточно сильной водородной связи у воды.

Высокая теплоемкость воды способствовала тому, что Мировой океан стал регулятором климата, перераспределяя тепло по поверхности Земли. Среди существующих в природе жидкостей вода обладает наибольшей теплоемкостью. Это ее качество оказывает существенное влияние на климат. Основным терморегулятором климата являются воды океанов и морей: накапливая тепло летом, они отдают его зимой. Отсутствие водоемов на местности обычно приводит к образованию резко континентального климата.

Была установлена природа этой аномальной теплоемкости. Как было показано, связи водорода между молекулами воды находятся в постоянном движении, постоянно разрываются и меняются. При каждом значении температуры в воде устанавливается свое динамическое равновесие в этом процессе. При нагревании воды часть теплоты затрачивается на разрыв водородных связей в кластерах. При этом на разрыв каждой связи расходуется 0,26–0,5 эВ. Этим и объясняется аномально высокая теплоемкость воды по сравнению с расплавами других веществ, не образующих водородных связей. При нагревании таких расплавов энергия расходуется только на сообщение тепловых движений их атомам или молекулам. На правильность такой точки зрения указывает и то обстоятельство, что удельная теплоемкость водяного пара при 100 °С практически совпадает с удельной теплоемкостью льда при 0 °С.

Известно, что молекулы, находящиеся на поверхности жидкости, имеют избыток потенциальной энергии и поэтому стремятся втянуться внутрь так, что при этом на поверхности остается

незначительное количество молекул. За счет этого вдоль поверхности жидкости всегда действует сила, стремящаяся сократить поверхность. Это явление в физике получило название поверхностного натяжения жидкости. Среди существующих в природе жидкостей поверхностное натяжение воды уступает только ртути. С поверхностным натяжением воды связано ее сильносмачивающее действие (способность «прилипать» к поверхности многих твердых тел).

При замерзании чистая вода расширяется, морская — на меньшую величину. Поскольку вода при замерзании расширяется, увеличение внешнего давления понижает температуру ее замерзания; температура плавления льда, наоборот, повышается с давлением. В лабораторных условиях при давлении более 40 тыс. атмосфер можно получить лед, который будет плавиться при температуре 175 °С. Теплємкость и теплота плавления льда уменьшаются с температурой, теплопроводность же почти не зависит от температуры. Когда толщина льда на поверхности водоема достигает 15 см, он становится надежным теплоизолятором между водой и воздухом.

Морская вода замерзает при температуре $-1,91$ °С. При дальнейшем понижении температуры из раствора выпадает хлористый натрий. Так как часть рассола при кристаллизации уходит из льда, солєность его меньше солєности морской воды. Многолетний морской лед настолько опресняется, что из него можно получать питьевую воду.

Иногда вода замерзает и при плюсовой температуре. Такое явление наблюдается в трубопроводах и почвенных капиллярах. В трубопроводах вода может замерзнуть при температуре $+20$ °С. Объясняется это присутствием в воде метана. Поскольку молекулы метана занимают примерно в 2 раза больший объем, чем молекулы воды, они «расталкивают» молекулы воды, увеличивают расстояние между ними, что приводит к понижению внутреннего давления и повышению температуры замерзания. В почвенной влаге подобную роль выполняют молекулы белка. За счет влияния белковых молекул температура замерзания воды в почвенных капиллярах может возрасти до $+4,4$ °С.

Наибольшую плотность вода имеет при 4 °C (1 000 кг/м³). Плотность льда при 0 °C составляет 916,8 кг/м³, а плотность воды — 999,968 кг/м³. Такая уникальная зависимость плотности воды от температуры позволяет сохраниться в холодные периоды всей водной биосфере. При температурах до 4 °C плотность льда становится меньше плотности воды и лед всплывает. Поверхностный слой воды легче глубинных слоев, что приводит к образованию льда на поверхности воды. Подобное распределение при возрастании глубины: лед — вода с температурой 0 °C — вода с температурой 4 °C — является тепловым барьером, защищающим гидросферу от полного вымерзания и переохлаждения.

Разгадка структуры твердой воды кроется в строении ее молекулы. H₂O можно упрощенно представить себе в виде тетраэдра (пирамиды с треугольным основанием). В центре находится кислород, в двух вершинах — по водороду, точнее — протону, электроны которых задействованы в образовании ковалентной связи с кислородом. Две оставшиеся вершины занимают пары валентных электронов кислорода, которые не участвуют в образовании внутримолекулярных связей, отчего их называют неподеленными. При взаимодействии протона одной молекулы с парой неподеленных электронов кислорода другой молекулы возникает водородная связь, менее сильная, чем связь внутримолекулярная, но достаточно могущественная, чтобы удерживать рядом соседние молекулы. Каждая молекула может одновременно образовывать четыре водородные связи с другими молекулами под строго определенными углами, которые не позволяют при замерзании создавать плотную структуру. Этот невидимый каркас из водородных связей располагает молекулы в виде ажурной сетки с полыми каналами. Таким образом, благодаря наличию водородных связей каждая молекула воды образует водородную связь с 4 соседними молекулами, образуя ажурный сетчатый каркас в молекуле льда (рис.4). Стоит лед нагреть, как кружево рушится: молекулы воды начинают проваливаться в пустоты сетки, приводя к более плотной структуре жидкости, — вот почему вода тяжелее льда. В процессе плавления льда четкая, но рыхлая тетраэдрическая структура заменяется менее определенной, но более компактной сетью водородных связей.

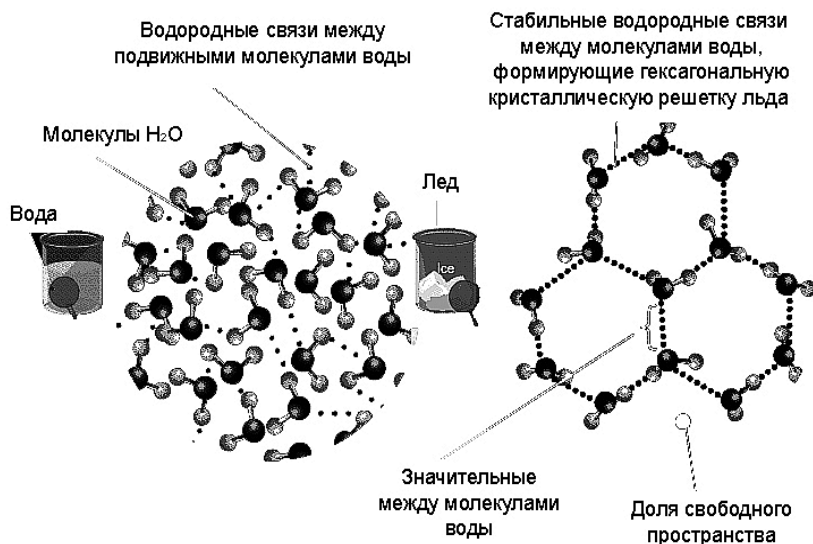


Рис. 4. Сравнение структуры жидкой воды и льда

Вода, вследствие своего строения, имеет высокое значение диэлектрической проницаемости. С этим связана способность воды растворять очень многие вещества ионного строения либо имеющие сильнополярные связи. Это позволяет в любой природной системе формировать водный раствор электролита, в котором возможно протекание ряда процессов, не реализуемых в безводной среде.

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНЫ ГИДРОХИМИИ

Водные объекты, водоем, водоток. К водным объектам относятся реки, озера, водохранилища, пруды, каналы, ледники, моря, океаны, грунтовые и подземные воды. Водоем — бессточный или с замедленным стоком водный объект (море, озеро, водохранилище и т. д.). Водоток характеризуется активным движением воды в направлении естественного уклона земной поверхности (река, канал).

Гидрохимический режим. Гидрохимический режим — это закономерное изменение химического состава воды водного объекта во времени, обусловленное физико-географическими условиями бассейна и антропогенным воздействием. Гидрохимический режим проявляется в виде многолетних сезонных и суточных колебаний концентрации компонентов химического состава и показаний физических свойств воды, изменений в процессах загрязнения и самоочищения объектов, уровня загрязненности воды.

Гидрологический режим. Гидрологический режим включает многолетние, сезонные и суточные колебания уровня воды (режим уровня), расходов воды (режим стока), ледовых явлений (ледовый режим), температуры воды (температурный режим), количества и состава переносимого потоком твердого материала (режим наносов), изменений русла реки (режим руслового процесса). Гидрологический режим обусловлен физико-географическими, в первую очередь климатическими условиями бассейна. Годичный интервал, включающий периоды пополнения и расходования воды, называется гидрологическим годом. В него входят весенний, летне-осенний и зимний гидрологические сезоны. Гидрологический режим нередко существенно изменяется под влиянием деятельности человека. Поэтому различают естественный и регулируемый режимы.

Минерализация природных вод — это суммарное содержание всех найденных при химическом анализе воды минеральных веществ. Выражается в мг/дм³ (до 1000 мг/дм³) и ‰ (более 1 000 мг/кг).

Жесткость воды представляет собой свойство природной воды, зависящее от наличия в ней, главным образом, растворенных солей кальция и магния. Суммарное содержание этих солей называют **общей жесткостью**. Общая жесткость подразделяется на **карбонатную**, обусловленную концентрацией гидрокарбонатов (и карбонатов при pH 8,3) кальция и магния, и **некарбонатную** — концентрацию в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот. Поскольку при кипячении воды гидрокарбонаты переходят в карбонаты, которые выпадают в осадок, карбонатную жесткость называют **временной**, или **устранимой**.

Остающаяся после кипячения жесткость называется постоянной. Результаты определения жесткости обычно выражают в мг-экв/л.

В естественных условиях ионы кальция, магния и других щелочноземельных металлов, обуславливающих жесткость, поступают в воду в результате взаимодействия растворенного диоксида углерода с карбонатными минералами и других процессов растворения и химического выветривания горных пород.

Жесткость воды колеблется в широких пределах. Вода с жесткостью менее 4 мг-экв/л считается мягкой, от 4 до 8 мг-экв/л — средней жесткости, от 8 до 12 мг-экв/л — жесткой и выше 12 мг-экв/л — очень жесткой. Общая жесткость колеблется от единиц до десятков, иногда сотен мг-экв/дм³, причем карбонатная жесткость составляет до 70–80 % от общей жесткости.

Величина общей жесткости в питьевой воде не должна превышать 10,0 мг-экв/л. Особые требования предъявляются к технической воде (из-за образования накипи).

Жесткость воды выражается в ммоль-экв/л, мг-экв/л. Есть и другие единицы (немецкий градус, Н°: английский градус, бывают и другие).

В гидрохимической практике часто используют классификацию вод по О. А. Алекину, где величина жесткости природных вод выражается в мг-экв/л:

- до 1,5 мг-экв/л — очень мягкая,
- 1,5–3,0 мг-экв/л — мягкая,
- 3,0–6,0 мг-экв/л — умеренно жесткая,
- 6,0–9,0 мг-экв/л — жесткая,
- более 9,0 мг-экв/л — очень жесткая.

Есть другие классификации природных вод по жесткости.

Щелочность воды — это свойство обусловлено наличием в ней солей, образованных катионами сильных оснований (главные катионы: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) и анионами слабых кислот, главным образом угольной (карбонаты, гидрокарбонаты, силикаты, бораты, фосфаты). Это общая щелочность, обусловленная гидролизом названных солей (АЛК общ). Ее определяют количеством вещества — эквивалента сильной кислоты, необходимого для титрования 1 дм³ воды до $\text{pH} = 4,0$, измеряется в ммоль-экв/дм³, мг-экв HCO_3^- /100 мл.

Кислотность природных вод. Понятие, связанное с наличием в них свободных кислот и соответственно низкими значениями рН воды (органические кислоты, главным образом гуминовые, угольная, а иногда и соляная кислота в кислых рудных и шахтных водах вулканического происхождения). Природные воды, обладающие свойством кислотности, называются кислыми (рН 5,0). Общую кислотность определяют количеством вещества — эквивалента сильного основания, необходимого для титрования 1 дм³ воды до рН=8,3, измеряется в ммоль/дм³.

Железистость определяется содержанием катионов железа (в мг) в 1 дм³ природной воды. Формы присутствия разнообразны: подземные воды — $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, поверхностные — $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (рН=8,0, а при рН< 8,0 — в виде солей, в болотных водах в виде комплексов с солями гуминовых кислот).

Агрессивность — это способность воды и растворенных в ней веществ разрушать химическим путем различные материалы (бетон, известковые кладки, металлы и др.). Различают выщелачивающую, магнезиальную, общекислотную, сульфатную, углекислотную агрессивность природных вод. Предварительная оценка агрессивности воды имеет большое практическое значение при подготовке проектов гидротехнических сооружений (является обязательной).

Гомотермия — это явление постоянства температуры воды по глубине водоема, которое наблюдается осенью, после прямой стратификации (осенняя гомотермия); весной, после разрушения обратной стратификации (весенняя гомотермия) и в течение всего лета на мелководных, открытых действию ветра водоемах.

Метаморфизация химического состава водоема — это процесс направленного изменения химического состава под воздействием физико-географических условий. Сопровождается переходом состава воды в другой класс. Например, от гидрокарбонатного к сульфатному, а затем — к хлоридному. Такое направление метаморфизации химического состава называется прямым или нормальным (1-го рода). Наблюдается при сухом климате и в направлении сверху вниз (подземные воды). Обратный процесс (также распространенный) называется обращенным (2-го рода) и связан с увлажнением климата.

3. ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Формирование химического состава природных вод — весьма сложный процесс. Он определяется:

- *прямыми* факторами: непосредственно воздействуют на водный объект горные породы, почва, живые организмы, хозяйственная деятельность человека;

- *косвенными* факторами: определяют условия, в которых действуют прямые (климат, рельеф, гидрологический режим, растительность, гидрогеологические условия и т. д.).

Под физико-географическими условиями формирования состава природных вод следует понимать:

Рельеф. От него зависит:

- а) размер поверхностного стока,
- б) дренирование подземных вод,
- в) перераспределение выпавших на земную поверхность осадков,
- г) солевой режим почв,
- д) заболоченность местности.

Климат. Он определяет метеорологические условия, от которых зависит водный режим поверхностных и подземных вод. К основным метеорологическим условиям относятся атмосферные осадки, температура, испарение. Атмосферные осадки (дождь, морось, снег, град и т. д.) наименее минерализованы, являются одним из главных факторов формирования химического состава поверхностных и части подземных вод. Испарение — мощный фактор формирования химического состава поверхностных и грунтовых вод. Особенно сильно он проявляется в зонах пустынь, полупустынь и сухих степей. Температура водоема определяется целым рядом одновременно протекающих процессов: солнечная радиация, испарение, турбулентный обмен с атмосферой, турбулентное перемешивание водных масс и т. д. С температурой связано протекание многих физических, химических и биологических процессов, что определяет в значительной мере формирование химического состава воды.

Процессы выветривания. Различают физическое (механическое), химическое и биологическое выветривание. Физическое выветривание происходит под влиянием колебаний температуры, неравномерного прогрева пород, что приводит к их механическому раздроблению. Химическое выветривание совершается при воздействии химических веществ окружающей среды (углекислый газ, угольная кислота, оксиды серы, азота и соответствующие им кислоты, вода как растворитель, кислород, соли, основания). Биологическое выветривание происходит под влиянием живых организмов (животные и растения) и продуктов их жизнедеятельности.

Почвенный покров. Почвы обогащают воду ионами, газами, органическими веществами, в частности гуминовыми и фульвокислотами, образующимися в почвах при разложении растительных и животных остатков.

Наряду с физико-географическими условиями, на химический состав природных вод влияют:

- *горные породы.* В водоносных горизонтах, заключенных в осадочных толщах, происходит обогащение вод ионами за счет выщелачивания растворимых минералов, находящихся в породах. Основными минералами, определяющими состав природных вод, являются галит (NaCl), гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), кальцит (CaCO_3), доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Есть растворимые минералы, имеющие узкое локальное распространение, например мирабилит. Пути выщелачивания и растворения различны. Например: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$;

- *смешение вод.* Это явление имеет место в реках и озерах под влиянием их притоков, обладающих различным химическим составом. Особенно сильное влияние оказывает перемешивание подземных вод;

- *биологические факторы.* Обуславливают биогенную метаморфизацию природных вод. Растительность оказывает влияние на накопление органического вещества в водоемах, характер почвенных реакций и т. д. Например, хвойные леса способствуют усилению кислотности, лиственные леса и травяная растительность — основности почв. Некоторые растительные организмы

обогащают воды микрокомпонентами (железо, марганец, медь и др.). Важна роль микроорганизмов (десульфатизирующие, сульфатредуцирующие бактерии, аммонификаторы, денитрификаторы, нитрификаторы и многие другие). Микроорганизмы принимают активное участие в процессах естественной очистки загрязненных природных вод.

4. СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

Природные воды представляют собой сложные системы, содержащие растворенные вещества в виде ионов и молекул, минеральные и органические соединения в форме коллоидов, суспензий и эмульсий. Прежде всего различают соленую воду Океана и пресную воду суши. Океан занимает 71 % поверхности Земли, его средняя глубина 4 км, масса воды $1,5 \cdot 10^{18}$ т. Запасы воды в гидросфере составляют почти $1,5 \cdot 10^9$ км³, при этом запасы соленой воды колоссальны, а пресной воды очень малы и составляют лишь около 3 % общего объема вод. Кроме того, значительная часть пресной воды слабо доступна — это воды ледников и основной части подземных вод. В настоящее время объем пригодных для использования пресных вод составляет около 0,3 % общего запаса гидросферы (примерно $4 \cdot 10^6$ км³).

Химические компоненты природных вод условно делят на пять групп (О. А. Алекин): главные ионы; растворенные газы; биогенные вещества; микроэлементы; органические вещества.

Главные ионы — это ионы, содержащиеся в природных водах в наибольших концентрациях: катионы: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ; анионы: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} .

В океанической воде дополнительно: Br^- , F^- и некоторые другие.

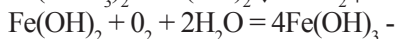
К главным ионам относятся те, содержание которых равно или более 25 % от количества вещества эквивалента в 1 дм³ исследуемой воды.

В природных водах постоянно присутствуют ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые обуславливают общую жесткость воды. Основной источник их поступления в воду — растворение пород, содержащих

известняки, доломит, гипс, сложные алюмосиликаты. Ионы Ca^{2+} характерны для мало- и среднеминерализованных вод. При повышении солесодержания до 1 г/л концентрация ионов Mg^{2+} увеличивается. В минерализованных водах они становятся преобладающими, что связано с лучшей растворимостью в воде солей магния.

Ионы Na^+ и K^+ встречаются почти во всех природных водах. Соли натрия, присутствующие в водяном паре, обуславливают пенистый переброс солей. Последнее делает нежелательным их присутствие в воде, идущей для питания паровых котлов среднего и высокого давления.

Железо всегда присутствует в природных водах, т. к. оно повсеместно рассеяно в горных породах. В степени окисления 2+ железо находится лишь в кислых водах ($\text{pH} < 5,5$) в условиях повышенных концентраций растворенного углекислого газа. В подземных водах при этих условиях и в отсутствие кислорода концентрация гидрокарбоната железа (II) может достигать нескольких десятков и сотен мг/дм^3 — это шахтные, рудные воды. Переход $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ широко распространен в природе и имеет огромное значение. Процесс осуществляется при участии железобактерий, при выходе подземных природных вод на поверхность и достаточной аэрации. В последнем случае протекают процессы:



При $\text{pH} = 8$ основной формой является гидроксид железа (III), растворимый в воде мало. При уменьшении кислотности среды происходит изменение соотношения между формами железа в природной воде и сильно повышается доля свободных ионов Fe^{3+} .

Содержание соединений железа в поверхностных водах, например рек, составляет десятые доли мг/дм^3 , вблизи болот — единицы мг/дм^3 . Повышенное содержание ($> 1 \text{ мг/дм}^3$) ухудшает качество воды и возможность использования ее для питьевых и технических целей. ПДК в $\text{Fe}^{2+} = 0,5 \text{ мг/дм}^3$, ПДК в $\text{Fe}^{3+} = 0,05 \text{ мг/дм}^3$.

Гидрокарбонат-ион часто преобладает в пресных водах. Наличие его в природных водах связано с растворением карбонатных пород под действием диоксида углерода. Ион HCO_3^- устойчив

в природных водах в интервале значений pH 4,2–12. Вместе с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} он обуславливает карбонатную жесткость воды. Для большинства природных вод содержание гидрокарбонат-иона характеризует их общую щелочность.

Первичными источниками хлоридов в природных водах являются магматические породы, в состав которых входят хлор-содержащие минералы, например хлораматит, соленосные отложения, в основном галид (NaCl), силовин (KCl), корналлит ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и др. Значительные количества хлоридов поступают в природные воды в результате промывания почв (галид — один из главных минералов в солончаках), а также почв, засоленных атмосферными осадками. Определенный вклад вносят сточные воды.

Хлорид-ионы относятся к главным ионам химического состава природной воды. Концентрация хлоридов колеблется от долей мг до десятков, сотен, а иногда и тысяч мг в 1 дм^3 воды (обычно до 40 мг/дм^3). Рек, относящихся к хлоридному классу, немного (примерно 7 % площади всех речных бассейнов страны). Повышенное содержание этих ионов делает воды малопригодными для питьевого водоснабжения и иных целей. ПДК в С1 составляет 300 мг/дм^3 . Содержание хлорид-ионов подвержено значительным сезонным колебаниям и соответствует изменениям минерализации воды.

Сульфат-ионы являются, как и хлорид-ионы, главными анионами и присутствуют практически во всех природных водах. Источники поступления многообразны. Это процессы химического выветривания и растворения серосодержащих минералов, в основном гипса и ангидрита ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CaSO_4), окисление сульфидов и серы.

Содержание сульфат-иона за счет этих процессов может достигнуть 3–4 г/кг. Воды с высоким содержанием сульфат-иона могут формироваться при растворении залежей и включений мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), эпсомита ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и др.

Значительные количества сульфатов поступают в природные воды за счет окисления веществ растительного и животного происхождения. Определенный вклад вносят и сточные воды.

Процессы восстановления сульфатов (сульфатредукция) имеют большое значение в геохимическом балансе соединений серы в природе.

Ионная форма сульфатов характерна для маломинерализованных вод. Содержание сульфатов ограничивается сравнительно малой растворимостью сульфата кальция. В речных водах и в воде пресных озер концентрация сульфат-ионов колеблется от 5 до 60 мг/дм³, в подземных водах — до нескольких десятков промилле. Сульфат-ионы преобладают в природных водах повышенной минерализации (до 5 ‰), относящихся к сульфатному классу. Повышенное содержание сульфат-ионов ухудшает органолептические свойства воды. ПДК в SO₄²⁻ составляет 500 мг/дм³. Содержание сульфат-ионов в поверхностных водах подвержено значительным сезонным колебаниям и обычно соответствует изменениям минерализации воды.

Биогенные вещества. К этой группе относят соединения, необходимые для жизнедеятельности водных организмов и образующиеся ими в процессе обмена веществ. Азот и фосфор относятся к биогенным элементам в природных водах.

Азот присутствует в виде NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, азотсодержащие органические соединения находятся в воде во взвешенном и растворенном состоянии.

Концентрация общего азота в виде органических (на долю органического азота приходится до 75 % от общего содержания) и неорганических соединений колеблется в широких пределах и зависит от трофности водного объекта: для олиготрофных — 0,3–0,7 мг/дм³, для мезотрофных — 0,7–1,3 мг/дм³, для евтрофных — 0,8–2,0 мг/дм³.

Аммиак в природных водах образуется при разложении азотсодержащих органических веществ (аммонификация). Принято определять аммиак и аммонийный азот (NH₄⁺) без разбавления.

Повышенное содержание аммонийного азота (более $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-2}$ мг/дм³) указывает на ухудшение санитарного состояния водного объекта. В аэробных условиях аммиак NH₄⁺ окисляется до нитритов и нитратов. Этот процесс называется нитрификацией и осуществляется нитрифицирующими бактериями.

Нитриты — неустойчивые компоненты природных вод. При благоприятных условиях их окисления, характерных для поверхностных вод, нитриты содержатся в незначительных концентрациях (сотые и тысячные доли мг/дм³). В подземных водах, особенно в верхних водоносных горизонтах, содержание значительно выше (десятые и сотые доли мг/дм³). Повышенное содержание нитритов указывает на неблагоприятное состояние водоема. ПДКв NO₂⁻ = 0,08 мг/дм³. Сезонные колебания содержания нитритов характеризуются их отсутствием зимой, появлением весной при разложении нового органического вещества. Максимально содержание в конце лета, осенью содержание нитритов уменьшается.

Нитраты, как и нитриты, образуются в природной воде в результате нитрификации аммиака и аммонийных ионов через промежуточное образование нитритов. В незагрязненных поверхностных водах концентрация нитратов составляет $n * 10^{-3} - n * 10^{-2}$ мг N/дм³. При переходе от олиготрофных к мезо- и евтрофным водоемам концентрация нитратов возрастает, достигая значений $n * 10^{-1}$ мг N/дм³. Повышенное содержание нитратов указывает на ухудшения санитарного состояния водоема. ПДК в NO₃⁻ составляет 40 мг/дм³.

Денитрификация — процесс восстановления нитратов и нитритов до свободного азота (в основном) или аммиака.

Органические формы азота представлены белками и продуктами их распада. В результате биохимического распада они переходят в минеральные соединения.

Важным биогенным элементом является фосфор, определяющий продуктивность водоема. Концентрация общего растворенного фосфора (в минеральных и органических соединениях) зависит от многих факторов: процессов выветривания почв и пород (важнейшие фосфорные минералы апотиты и фосфотиты), скорости распада органических веществ, гидробиологических процессов и др. В незагрязненных природных водах его концентрация обычно изменяется в пределах от 5 до 200 мкг/дм³. Важным фактором повышенного содержания фосфорсодержащих соединений в воде является хозяйственная деятельность человека (использо-

вание фосфорсодержащих удобрений, моющих средств). Это приводит к евтрофированию водного объекта. В загрязненных водах концентрация фосфатов (минерального фосфора, флоторсагентов и др.) может достигать несколько мг/дм³.

Соединения кремния встречаются в природных водах в форме различных минеральных и органических соединений. Это кремниевая кислота, ее соли (гидросиликаты и силикаты), а также частицы различных алюмосиликатов в коллоидном и взвешенном состоянии и органические соединения кремния. Концентрация кремния в природных водах обычно не превышает нескольких миллиграммов в литре, но в водах северных рек она выше и может достигать десятков мг/л. Соединения кремния вызывают образование на стенках теплообменной аппаратуры трудноустраняемой накипи, имеющей малую теплопроводность.

Органические вещества. Основную часть органического вещества природных вод составляют гумусовые соединения, которые образуются при разложении растительных остатков. Водный гумус содержит в основном лигнинно-протеиновые соединения. В его состав входят также углеводы, жиры и воск. Почвенный гумус включает в себя нерастворимый гумин, перегнойные кислоты и другие продукты распада сложных органических веществ. Перегнойные (гумусовые) кислоты делятся на *гуминовые* (гуминовая и ульминовая) и *фульвокислоты* (креновая и апокреновая). Гуминовые кислоты — высокомолекулярные соединения, продукты конденсации ароматических соединений типа фенола с аминокислотами и протеинами. В зависимости от размера молекул гуминовые соединения могут образовывать в воде истинные, коллоидные растворы и взвеси. Гуминовые кислоты способны, вследствие межмолекулярных взаимодействий, образовывать агрегаты молекул — мицеллы. Фульвокислоты — высокомолекулярные соединения типа оксикарбоновых кислот, содержащие азот, с меньшим количеством углеродных атомов, чем гуминовые. Кислотные свойства у них выражены достаточно сильно. Концентрация органических веществ (водного гумуса) может достигать 50 мг/л и выше. Гуминовые кислоты составляют незначительную часть водного гумуса, основная часть его представлена фульвокислотами.

Органическое вещество представлено в природных водах в разнообразных формах. Подразделяется на 2 группы:

- продукты распада растительных и животных остатков;
- продукты разложения разнообразных отходов, попадающих в воду со стоками.

Ионы металлов (например, медь, железо и др.) являются неизменными компонентами природных вод. В зависимости от условий (рН-среды, наличие лигандов и др.) они присутствуют в водоеме в разных степенях окисления и входят в состав разнообразных неорганических и металлоорганических веществ. Соединения могут быть представлены в виде истинных растворов, коллоидных систем или входить в состав взвесей. Растворенные формы металлов, в свою очередь, весьма разнообразны и зависят от процессов гидролиза, образования полиядерных гидроксокомплексов и комплексообразования с различными лигандами.

Одной из основных характеристик природной воды, связанной с формами существования металлов, является ее комплексообразующая способность. Ее количественным выражением служит максимальная концентрация форм ионов металла (в г-ион/л) в природной воде в виде комплексных соединений. При таком определении комплексообразующая способность различается для разных металлов и зависит от присутствия в воде конкурентных ионов, образующих комплексы с природными лигандами.

Основными природными лигандами являются фульвокислоты. Вследствие наличия в составе фульвокислот фенольных и карбоксильных групп эти вещества образуют с ионами многих металлов прочные хелатные комплексы. В области рН 5–9 фульвокислоты находятся в растворе в виде ассоциатов из нескольких мономерных звеньев, относительная молекулярная масса каждого из которых составляет до 300. С ростом рН значение относительной молекулярной массы фульвокислот увеличивается, достигая нескольких тысяч единиц. Комплексообразование металлов с гумусовыми соединениями возможно по двум типам — салицилатному (а) или фталатному (б) (рис. 5).

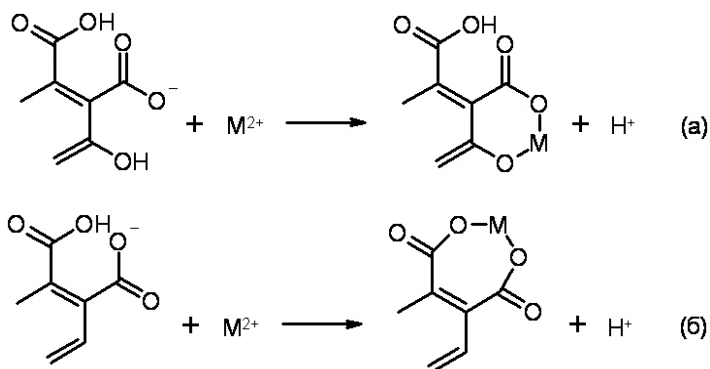


Рис. 5. Структуры комплексов ионов металлов с гумусовыми соединениями

В связывании металлов могут принимать участие также входящие в состав гумусовых соединений аминогруппы. Кроме фульвокислот, природными лигандами служат азотсодержащие белковые вещества, имеющие, как правило, относительную молекулярную массу ≤ 10000 .

Растворенные газы. В поверхностных водах растворены кислород, углекислый газ, в подземных — сероводород, метан, иногда углекислый газ в водах глубоких горизонтов. В поверхностных водах растворен в небольших количествах азот (воздушного происхождения).

Кислород. Кислород в природных водах находится как в связанном, так и в свободном состоянии. Убыль кислорода в атмосфере (окисление, гниение, горение, дыхание) возмещается за счет его выделения растениями при фотосинтезе. Кислород постоянно присутствует в природных водах. Его режим в значительной степени определяет химико-биологическое состояние водоема.

Содержание кислорода в поверхностных водоемах зависит от поступления его из воздуха, от жизнедеятельности водных макро- и микроорганизмов. Снижение концентрации растворенного кислорода может указывать на загрязнение водоема органическими соединениями. В придонных слоях кислорода меньше, т. к. он потребляется в процессе окисления донных отложений.

Максимум содержания растворенного кислорода наблюдается летом, в период интенсивной фотосинтетической деятельности растительных организмов. В зимний период содержание кислорода в воде резко уменьшается из-за трудности реаэрации и в связи с поступлением практически только подземных вод, почти не содержащих кислорода. Благодаря высокой химической активности кислород усиливает коррозию металлов.

Концентрация растворенного кислорода в поверхностных водах изменяется от 0 до 14 мг/дм³ и подвержена значительным сезонным и суточным колебаниям. Они определяются соотношением интенсивности процессов продуцирования кислорода и его потребления. В речных водах наиболее высокие концентрации кислорода наблюдаются обычно в осенний период, наиболее низкие — зимой, когда в результате образования ледяного покрова прекращается поступление кислорода из атмосферы. Дефицит кислорода чаще наблюдается в водоемах с высокими концентрациями загрязняющих органических веществ. Минимальная концентрация растворенного кислорода, необходимая для нормального развития рыб, составляет около 5 мг/дм³. Процент насыщения воды кислородом определяют по формуле:

$$Y = \frac{C_1 * 100}{C_2} * 100\%$$

C_1 — найденная концентрация кислорода, мг/л;

C_2 — концентрация кислорода, взятая из таблицы для температуры воды, измеренной при отборе пробы, мг/л;

100 — пересчет на процентное насыщение.

Диоксид углерода. Этот газ находится в воде как в растворенном виде, так и в форме угольной кислоты. Суммарное содержание $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$, которое определяется при анализе воды, объединяется понятием «свободная угольная кислота». Основным источником диоксида углерода в поверхностных водах являются биохимические процессы распада органических веществ. Кроме того, он попадает в поверхностные водоемы с подземными водами, поглощается водой из воздуха. Режим изменения содержания диоксида углерода в воде является противоположным аналогичному процессу для кислорода. В поверхностных водах содержание

диоксида углерода обычно составляет 0,5–2, максимум 20–30 мг/л. В подземных водах его концентрация выше (50 мг/л и более).

Сероводород. В водах, не содержащих растворенного кислорода, создаются условия для появления сероводорода. Он образуется в результате растворения сульфидных минералов под действием угольной кислоты, при биохимическом разложении серосодержащих органических соединений в отсутствие кислорода, например в донных отложениях. Так как сероводород является токсичным соединением и придает воде неприятный запах, который обнаруживается уже при концентрации его в воде более 0,3 мг/л, то наличие H_2S в питьевой воде не допускается. Кроме того, сероводород вызывает коррозию железа и способствует развитию серобактерий. Кроме растворенного сероводорода, в воде могут находиться сульфид- S^{2-} и гидросульфид-ионы HS^- , т. к. раствор сероводорода проявляет свойства слабой кислоты. При pH 5–9 в воде присутствует сероводород в равновесии с гидросульфид-ионом. При pH < 5 в воде находится только сероводород, а сульфид-ионы появляются в щелочной среде (pH > 9).

Микроэлементы (или микрокомпоненты). Микроэлементами условно называют элементы, входящие в состав соединений, концентрация которых в природных водах очень мала (менее 1 мг/л).

Формы нахождения самые разнообразные: взвешенные вещества, растворенные в форме комплексов, образованных с гуминовыми и другими органическими кислотами, в виде недиссоциированных молекул, ионном виде.

Микроэлементы входят в состав соединений, обладающих специфическими функциями (ферментов, витаминов, гормонов).

О. А. Алекин выделяет следующие группы микроэлементов:

- 1) типичные катионы (Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} и др.);
- 2) ионы тяжелых металлов (Cu^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Cd^{2+} и др.);
- 3) амфотерные комплексообразователи (Cr, Mo, V и др.);
- 4) типичные анионы (I^- , F^- , Bg^- и др.);
- 5) радиоактивные элементы (уран, радий).

Важное гигиеническое значение имеют соединения йода и фтора. Соединения йода содержатся в поверхностных водах в количестве нескольких тысячных долей мг/л. Концентрация

йода в морских водах исчисляется сотыми долями мг/л. При недостаточном содержании йода в питьевой воде наблюдается нарушение деятельности щитовидной железы (эндемический зоб). В воде йод содержится обычно в форме иодид-иона.

Фтор в природных водах встречается в форме фторид-иона. Его содержание изменяется от сотых долей до десяти мг/л и более. Концентрация фтора в природных водах России составляет от 0,01 до 12 мг/л. Соединения фтора активно участвуют в процессах минерализации костной ткани и зубов. При недостаточном содержании фтора в питьевой воде наблюдается кариес зубов, а при избытке развивается заболевание зубов — флюороз (пятнистая эмаль).

5. ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ И ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОДЫ

Показатели характеризуют физические свойства и химический состав воды: температура, прозрачность, запах, вкус, электрическая проводимость, окислительно-восстановительный потенциал (Eh), водородный показатель (рН), главные ионы, биогенные и органические вещества, растворенные газы, загрязняющие вещества.

Способы выражения концентрации растворенных веществ (главные ионы, растворенные газы, биогенные вещества)

В гидрохимической практике для выражения концентрации веществ, определяющих ее гидрохимический состав, применяют различные способы:

- содержание главных ионов при минерализации воды более 1 г/дм³ в промилле (‰, или г/кг), менее 1 г/дм³ в мг/дм³;
- растворенные газы — в мг/дм³, в океанической практике — в мл/дм³;
- биогенные вещества — в мг/дм³, иногда в мкг/дм³;

- микроэлементы — в мг/дм³ или мкг/дм³.

Кроме массовой концентрации, используют молярную (моль/дм³ или ммоль/дм³). При этом концентрация выражается количеством вещества эквивалента в 1 дм³ воды. Для однозарядных ионов эта форма тождественна молярной.

В англоязычной литературе распространена единица ppm (parts per million) — **часть на миллион частей раствора**. Соотношение единиц следующие: 1 г/кг = 1 ‰ = 1 000 мг/кг = 1 000 ppm.

Способы наглядного представления результатов химического анализа воды

Табличный метод представления результатов химического анализа воды

В таблицу, кроме результатов химического анализа воды (ммоль/дм³, ‰), вносят следующие сведения:

- объект и его месторасположение;
- дату отбора проб воды (год, месяц, число);
- погодные условия.

Результаты вносят в таблицу в таких формах:

- мг/дм³, г/дм³ или мг/л;
- моль-экв/дм³ или ммоль-экв/дм³ (количество вещества эквивалента);
- ‰ — массовая доля от суммы всех ионов (катионов или анионов), найденных в природной воде.

Формульный способ представления химического состава природных вод. Примером может служить формула М. Г. Курлова, которая представляет собой псевдодробь. Химический состав природных вод с помощью этой формулы можно изобразить так:

$$M_{0,9} \frac{Cl41SO430HCO329}{Na + K38Ca37Mg25}$$

В числителе указывается массовая доля главных анионов в порядке убывания их содержания (округляется до целых чисел), а в знаменателе — главные катионы. Указана общая минерализация воды ($M_{0,9}$). Эта формула неоднократно совершенствовалась (введены дополнительные показания).

Графические методы представления результатов химического анализа воды. Графически результаты могут быть представлены следующими фигурами: треугольник Ферре (рис. 6), график-квадрат Толстихина, график Роджерса (рис. 7).

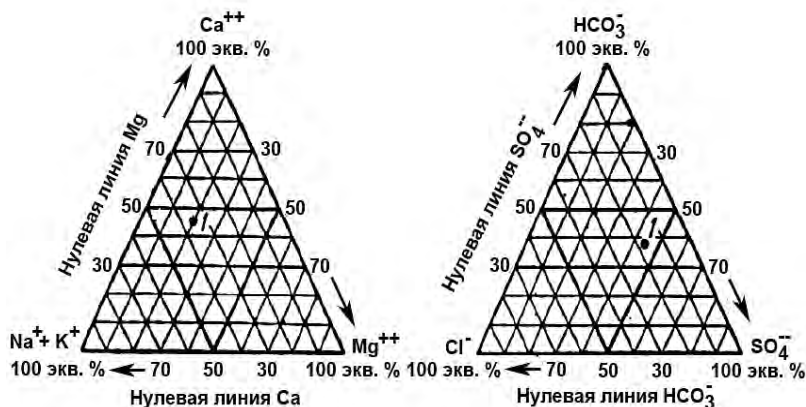


Рис. 6. Треугольник Ферре

Точка 1 на треугольнике Ферре показывает состав природных вод. В обоих случаях это смешанные воды.

График Роджерса показывает состав солей в природных водах.

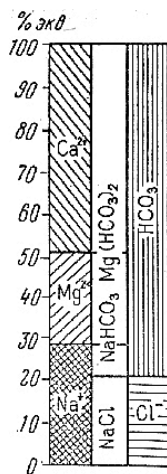


Рис. 7. График Роджерса

График-квадрат Толстихина (рис. 8) используется для изображения результатов химического анализа подземных вод. Это корреляционная диаграмма, позволяющая сопоставлять анионный и катионный составы и величину минерализации подземных вод и т. д. График-квадрат часто используют для первичной систематизации результатов химических анализов подземных вод. Наиболее часто пользуются график-квадратом Н. И. Толстихина и график-квадратом Бродского.

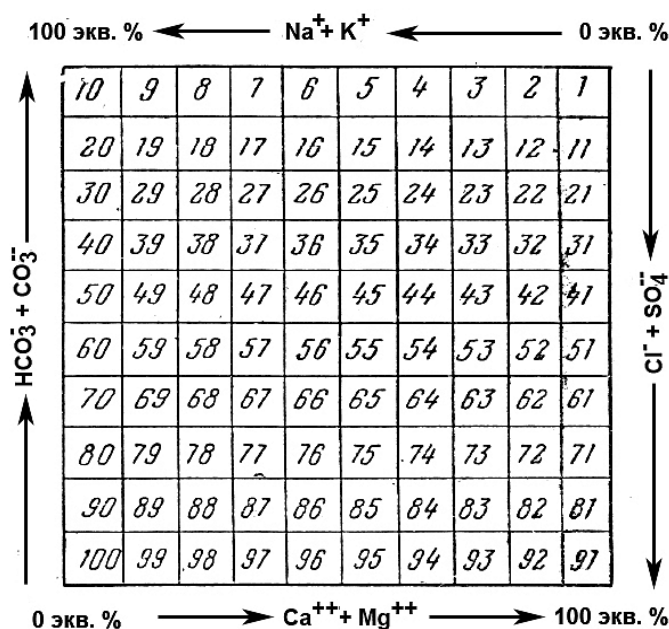


Рис. 8. График-квадрат

Графические методы используются, как правило, для первичной обработки результатов анализа и дают наглядное представление о полученных результатах.

Основными химическими свойствами воды, которые определяются макрокомпонентами, являются щелочность, жесткость, кислотность и соленость. На рис. 9 показаны основные соли и их сочетания, обуславливающие указанные характеристики.

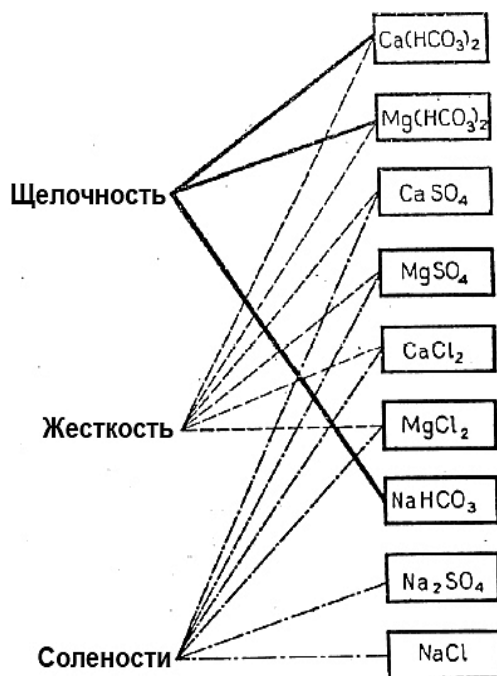


Рис. 9. Сочетание различных солей, обуславливающих некоторые главные свойства воды

6. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

Классификации природных вод по химическому составу основываются на самых различных признаках: минерализации, концентрации преобладающего компонента или их групп, соотношении между концентрациями разных ионов, наличии повышенных концентраций каких-либо специфических компонентов газового (CO_2 , H_2S , CH_4 и др.) или минерального (F^- и др.) состава. Известны попытки классифицировать природные воды в соответствии с общими условиями, в которых формируется их химический состав, а также по гидрохимическому режиму водных объектов.

Классификация О. А. Алекина — наиболее часто используемая в настоящее время классификация — сочетает принцип деления *химического состава воды по преобладающим ионам с делением по количественному составу между ними*.

По преобладающему аниону природные воды делятся на три класса:

- гидрокарбонатные и карбонатные (С) (большая часть маломинерализованных вод рек, озер, водохранилищ и некоторые подземные воды);

- сульфатные воды (S) (промежуточные между гидрокарбонатными и хлоридными водами);

- хлоридные воды (Cl) (высокоминерализованные воды морей, океанов, соленых озер, некоторые подземные воды).

Каждый класс по преобладающему катиону делится на три группы: кальциевая (Ca), магниевая (Mg), натриевая (Na).

Каждая группа, в свою очередь, подразделяется на 4 типа вод, определяемых соотношением между содержанием ионов:

I $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (чаще всего маломинерализованные);

II $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ (смешанные воды, это воды большинства рек, озер, подземных вод малой и умеренной минерализации);

III $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ или $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$ (воды метаморфизированные, включают в себя сильноминерализованные воды. Это воды морей, океанов, морских лиманов и т. п.).

IV $\text{IVHCO}_3 = 0$ (это кислые воды: болотные, шахтные, вулканические, воды, сильно загрязненные промышленными сточными водами. Принадлежат только к сульфатному и хлоридному классам).

Для краткого обозначения 27 видов природных вод используют символы, например, $\text{C}_{\text{III}}^{\text{Ca}}$ — это гидрокарбонатный класс, группа кальция, тип II, $\text{ClS}_{\text{III}}^{\text{Na}}$ — сульфатно-хлоридный класс, группа натриевая и магниевая, тип III. Второй анион или катион вводится в индекс в том случае, если его содержание лишь немного (в пределах 5 %) уступает первому. Кроме того, обозначают минерализацию (‰) — внизу и общую жесткость (ммоль-экв/дм³) — сверху (рис. 10).

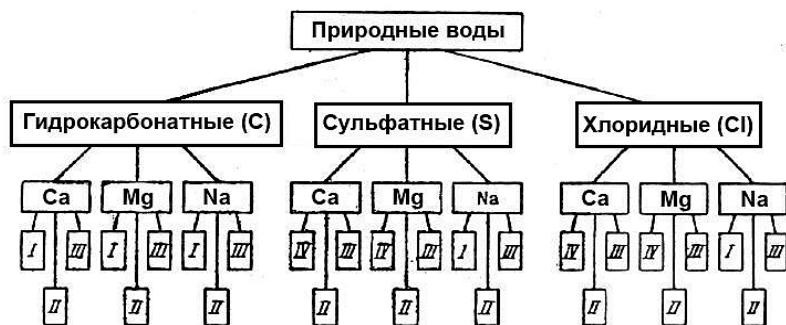


Рис. 10. Классификация природных вод

Выделяют несколько классификаций природных вод по степени *минерализации*. По О. А. Алекину предложено следующее деление природных вод по минерализации (в качестве единиц измерения используется ‰ — промилле, или тысячная доля):

- 1) рассолы (соленость > 50 ‰);
- 2) морские (соленость 25–30 ‰);
- 3) солоноватые (соленость 1–25 ‰);
- 4) пресные (соленость до 1 ‰).

7. АТМОСФЕРНЫЕ ОСАДКИ. ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

Первая стадия формирования химического состава поверхностных и подземных вод осуществляется в атмосфере. Атмосферные воды, находящиеся вблизи от поверхности Земли, обязательно содержат растворенный азот (15–20 мг/л), кислород (10–15 мг/л), углекислый газ (около 1 мг/л), аргон (около 0,5 мг/л). Кроме того, атмосфера всегда содержит мельчайшие минеральные частицы — аэрозоли. Главная их роль: они — ядра конденсации водяного пара. При этом образуется облако и туман и выпадает дождь или снег. Они же являются источником солевого состава атмосферных осадков. Причины появления аэрозолей в воздухе разные: ветровая эрозия земной поверхности, ветровой вынос со-

лей с поверхности океанов, морей, соленых озер, вулканические извержения, выносящие в атмосферу огромное количество газов и мелкодисперсного материала. Огромное значение приобрела наряду со сказанным выше деятельность человека: промышленные выбросы в атмосферу оксида серы (IV), углекислого газа, угарного газа, аммиака, оксидов азота и др.

Атмосферные осадки маломинерализованны. По химическому составу они крайне изменчивы во времени и в пространстве. Например, дождь или снег по мере движения к поверхности Земли растворяет соли аэрозолей, и их минерализация увеличивается. При этом минерализация уменьшается с увеличением количества выпадающих в единицу времени осадков. Однако в общем состав характерен для конкретной местности, отражает тип ее географического ландшафта. Например, на севере минерализация атмосферных осадков составляет около 10 мг/дм^3 , к югу она увеличивается до 60 мг/дм^3 , а в пустынных и полупустынных районах она выше. Химический состав: среди анионов преобладают сульфатные и гидрокарбонатные ионы, среди катионов — ионы кальция и натрия.

Принято деление атмосферных осадков на *6 групп*:

1 группа — это приморские районы севера европейской части страны и побережья Черного моря;

2 группа — это районы севера и северо-востока этой территории;

3 группа — центральный район европейской части страны;

4 группа — юг европейской части страны и Северный Кавказ;

5 группа — горные районы Кавказа;

6 группа — побережье Каспийского и Черного морей.

8. ГИДРОХИМИЯ РЕЧНЫХ ВОД

Река — это водный поток, как правило, постоянный, питающийся стоками атмосферных осадков со всего водосбора и имеющий подземное питание, текущий в разработанном русле.

Различают реки: равнинные, горные, озерные, болотные, карстовые. В зависимости от размера различают большие, средние и малые реки.

По минерализации воды реки делятся на *четыре группы*:

- с малой минерализацией, до 200 мг/дм³;
- со средней минерализацией, 200–500 мг/дм³;
- с повышенной минерализацией, 500–1 000 мг/дм³;
- с высокой минерализацией, более 1 000 мг/дм³.

В пределах первой группы выделяют реки с очень малой минерализацией — до 100 мг/дм³. Малая и средняя минерализация воды характерна для большинства рек земного шара.

По химическому составу большинство рек относится к гидрокарбонатному классу и почти исключительно группе кальция и крайне редко — магния и натрия. В речных водах повышенной минерализации наряду с ионами HCO_3^- доминирующими являются ионы SO_4^{2-} и Cl^- . Таким образом, для большинства рек типичен следующий порядок расположения главных ионов:



Реки имеют три основных источника питания: поверхностные воды, подземные воды, атмосферные осадки.

В течение года значение этих типов в водном балансе реки резко колеблется. Это определяется изменениями в минерализации и химическом составе речных вод. В целом же гидрохимический режим главных ионов определяют условия области питания: климатические, геологические, гидрогеологические.

Снеговое питание создает малую минерализацию с преобладанием HCO_3^- и Ca^{2+} -ионов. Дождевое питание обуславливает малую минерализацию, но большую, чем снеговое питание. Горно-снеговое и ледниковое питание также определяют малую минерализацию (высокогорные области). Грунтовое питание обеспечивает достаточно высокую минерализацию. В целом во время половодья и паводков минерализация рек минимальна, а в межпаводковые периоды (зимняя и летняя межень) достигает наибольших значений.

О. А. Алекин установил *шесть типов гидрохимического режима рек*, основанных на двух признаках:

- характере изменения минерализации в течение года;
- преобладающем виде анионов в составе воды.

1 тип: восточноевропейский (минимум минерализации наступает в период максимального расхода воды в реке; наблюдается сравнительно большая амплитуда колебания минерализации);

2 тип: казахстанский (быстрое нарастание минерализации после максимума расхода воды; амплитуда колебания минерализации сравнительно велика);

3 тип: сибирский (минимум минерализации наступает после максимума расхода; амплитуда колебания минерализации сравнительно велика);

4 тип: дальневосточный (связь между расходом и минерализацией нечеткая, очень малая амплитуда колебания минерализации во времени);

5 тип: черноморский (крайняя неустойчивость водного режима, который почти не влияет на изменение минерализации воды);

6 тип: Тянь-Шаньский (минимум минерализации наступает во время максимума расхода воды; кривая уменьшения и увеличения минерализации сильно растянута во времени).

По преобладающему аниону при наличии гидрокарбонатного (С), сульфатного (S) и хлоридного (Cl) классов воды возможны семь комбинаций состава речной воды в течение года:

C; C, S. Cl; S, Cl; C, S; C, Cl; Cl.

В течение года (по сезонам) эти комбинации могут меняться.

9. ГИДРОХИМИЯ ОЗЕР. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОДЫ ОЗЕР. ТРОФИЧНОСТЬ ОЗЕР

Озеро — естественный водоем, который представляет собой углубление в земной поверхности, заполненной водой. Характерной особенностью озера является замедленный водообмен. Основным фактором, определяющим минерализацию и химический состав озера, является проточность. В зависимости от проточности озёра делят на *три группы*:

- проточные — приток и отток осуществляется поверхностными и подземными путями;

- бессточные — имеет место только приток, отток отсутствует;

- промежуточного типа — отток происходит лишь в отдельные сезоны года, например весной. Их называют также временно-сточные.

Промежуточные озера характерны для зоны избыточного увлажнения, их средняя минерализация невелика и близка к средней минерализации притоков.

Бессточные озера характерны для засушливых районов. Сильное испарение способствует постоянному повышению минерализации и изменению ионного состава воды. При этом ведущая роль принадлежит минералообразованию. Выпадение солей из воды радикально меняет ее состав.

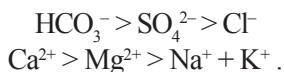
Озера промежуточного типа расположены в зоне недостаточного увлажнения. Непрерывного накопления минеральных веществ не происходит, но в целом минерализация воды озера выше минерализации воды притоков.

По минерализации О. А. Алекин подразделяет озера:

- на пресные (до 1 ‰);
- солоноватые (до 25 ‰);
- соленые (свыше 25 ‰).

Химический состав, как и минерализация, зависит от проточности озера, его глубины и конфигурации, химического состава воды притоков, а также от внутриводоемных процессов.

Для пресных озер типичен следующий порядок распределения главных ионов:



С ростом минерализации озера указанный порядок нарушается.

Анионы. Если минерализация свыше 1 ‰ — это чаще всего сульфатные ионы. При минерализации 3–5 ‰ — сульфатные и хлоридные.

Катионы. Преобладающая роль катионов кальция сохраняется в озере до минерализации 1–2 ‰. При дальнейшем росте минерализации увеличивается количество ионов натрия в воде. Ионы магния сохраняют промежуточное положение при любой минерализации. Поэтому пресные озера являются карбонатно-кальциевыми (Байкал, Ладожское, Мичиган и др.).

Ионный состав воды неоднороден по акватории и глубине. Степень неоднородности зависит:

- от соотношения объема озера и объема поступающей с притоками воды (например, для больших озер неоднородность состава воды достаточно заметна лишь в приустьевых участках);
- различия в минерализации воды в озере и вносимой с притоками;
- конфигурации (формы) озера. Вытянутые по форме озёра, наличие обособленных плесов способствуют неоднородности в составе воды;
- неоднородность химического состава наблюдается по глубине (вертикальная гидрохимическая зональность). Она наиболее отчетливая в малых озерах.

Количество и состав органических и биогенных веществ характеризует кормность (трофичность) питания водных организмов в озере. Различают:

- гумифицированные озера со слабо развитыми возможностями питания водных организмов (относятся к дистрофным озерам);
- озера с более богатой жизнью (эвтрофные);
- озера с малой трофичностью и негумифицированной водой (олиготрофные).

10. ОСНОВНЫЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ ГИДРОСФЕРЫ

Антропогенное воздействие на гидросферу весьма многообразно. Значительное влияние на водные экосистемы оказывает вмешательство человека в гидродинамический режим водообмена и процесс переноса масс воды. Кроме того, присутствие разнообразных ксенобиотиков и нарушение гидрохимических балансов сильно влияет на жизнедеятельность как отдельных организмов, так и функционирования всех водных экосистем.

К основным загрязнителям водоемов относятся нефтепродукты, соли тяжелых металлов, неорганические кислоты, хлорорганические соединения, синтетические поверхностно активные вещества, фенолы и ряд других. В настоящем разделе будет рас-

смотрено явление, достаточно специфическое именно для водных систем и связанное с воздействием антропогенных загрязнителей и нарушением баланса гидрохимических процессов. Это процесс антропогенного *эвтрофирования* (или эвтрофикации) водоемов.

Суть эвтрофикации заключается в повышении уровня первичной продукции вод благодаря увеличению в них концентрации биогенных элементов, главным образом азота и фосфора. При незначительном содержании в воде указанных биогенов преимущественно развиваются бентосные растения (связанные с донной поверхностью и соответственно получающие азот, фосфор и др. через корневую систему). Вода в таких водоемах достаточно прозрачная, как следствие, в ней много кислорода, отмечается большое разнообразие рыб и моллюсков. Подобное состояние водоемов называется *олиготрофным*. Когда содержание в воде фосфора, азота и некоторых других элементов, например калия, превышает критический уровень, ускоряются жизненные процессы водных растительных организмов, существующих в толще воды. При этом преимущественно развивается фитопланктон и уменьшается прозрачность, что приводит к сокращению фотосинтеза и содержания кислорода. Интенсивное развитие растений приводит к накоплению органического вещества вследствие неполной минерализации. Переход водоёмов от олиготрофного состояния через мезотрофное (умеренное содержание в воде органических и биогенных минеральных веществ) к эвтрофному (воды богаты азотом и фосфором, уменьшается содержания кислорода в глубинных слоях во время фаз застоя) связан с накоплением в них донных отложений и возрастанием концентрации биогенных элементов.

Антропогенное эвтрофирование весьма отрицательно влияет на пресноводные экосистемы, приводя к перестройке структуры трофических связей гидробионтов, резкому возрастанию биомассы фитопланктона. Благодаря массовому размножению сине-зеленых водорослей (выделяющих опасные не только для гидробионтов, но и для человека токсины, например микроцистин), вызывающих «цветение» воды, ухудшается ее качество и условия жизни гидробионтов. Возрастание массы фитопланктона со-

проводится уменьшением разнообразия видов, что приводит к невосполнимой утрате генофонда, уменьшению способности экосистем к гомеостазу и саморегуляции.

Основным эвтрофирующим элементом для морских водоёмов служит азот, для пресноводных — фосфор (иногда азот, калий). Накопление биогенов в водоемах — результат нарушения баланса поступления и выхода биогенов из водной системы. Особенно ярко это проявляется для фосфора: газовой фазы для всего природного набора превращений (в отличие, например, от азота) и свободного перераспределения в экосистеме нет. Попадая в закрытые водоемы, фосфор насыщает и пересыщает систему. Фосфор и другие минеральные биогены циркулируют в системе лишь в том случае, если содержащие их отходы жизнедеятельности откладываются в местах поглощения данного элемента. В естественных экосистемах подобное равновесие соблюдается. Это касается как органической, так и чисто минеральной формы фосфора. Деятельность человека приводит к нарушению естественного цикла фосфора. Она разделяет места потребления и утилизации биогена, в частности фосфора. Урожай вместе с биогенами, извлеченными из почвы, перевозится на большие расстояния к потребителям. Продукты жизнедеятельности человека, содержащие фосфор, сбрасываются в водоемы и, пересыщая их этим элементом, вызывают эвтрофикацию.

11. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДОЕМОВ И ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Антропогенные загрязнения оказывают значительное влияние на концентрацию ионов водорода в воде. Значение pH в речных водах обычно варьирует в пределах 6,5–8,5, в атмосферных осадках 4,6–6,1, в болотах 5,5–6,0, в морских водах 7,9–8,3. Концентрация ионов водорода подвержена сезонным колебаниям. Зимой величина pH для большинства речных вод составляет 6,8–7,4, летом 7,4–8,2.

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды у пунктов питьевого водопользования, воды в зонах рекреации,

а также в водоемах рыбохозяйственного назначения значения рН не должны выходить за пределы интервала 6,5–8,5. Природные воды в зависимости от рН рационально делить на семь групп (табл. 2).

Таблица 2

Группы природных вод в зависимости от рН

<i>Группа</i>	<i>рН</i>	<i>Примечание</i>
Сильнокислые воды	< 3,0	Результат гидролиза солей тяжелых металлов (шахтные и рудничные воды)
Кислые воды	3,0–5,0	Поступление в воду угольной кислоты, фульвокислот и других органических кислот в результате разложения органических веществ
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 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
Слабощелочные воды	7,5–8,5	Наличие в водах $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
Щелочные воды	8,5–9,5	Присутствие Na_2CO_3 или NaHCO_3
Сильнощелочные воды	9,5	Присутствие Na_2CO_3 или NaHCO_3

Интегральными характеристиками общего количества вещества в подземных водах являются расчетные величины: *минерализация* (синонимы: общая или суммарная минерализация, степень минерализации) и сумма ионов, а также определяемый экспериментально сухой остаток.

Суммарное содержание всех найденных при химическом анализе воды минеральных веществ обычно выражается в мг/л (до 1 000 мг/л) и ‰ (при минерализации более 1 000 мг/л).

Предприятия питьевого водоснабжения предъявляют определенные требования к качеству вод, в частности к минерализации, т. к. воды, содержащие большое количество солей, отрицательно влияют на растительные и животные организмы, технологию производства и качество продукции, вызывают образование накипи на стенках котлов, коррозию, засоление почв (табл. 3).

Таблица 3

Классификация природных вод по минерализации

<i>Категория вод</i>	<i>Минерализация, мг/л</i>
Ультрапресные	< 200
Пресные	200–500
Воды с относительно повышенной минерализацией	500–1 000
Солоноватые	1 000–3 000
Соленые	3 000–10 000
Воды повышенной солености	10 000–35 000
Рассолы	> 35000

В соответствии с гигиеническими требованиями к качеству питьевой воды суммарная минерализация не должна превышать величины 1 000 мг/л.

Окисляемость — это величина, характеризующая содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых (при определенных условиях) одним из сильных химических окислителей. Выражается этот параметр в миллиграммах кислорода, пошедшего на окисление этих веществ, содержащихся в 1 л воды. Различают несколько видов окисляемости воды: перманганатную, бихроматную, йодатную, цериевую. Наиболее высокая степень окисления достигается бихроматным и йодатным методами. В практике водоочистки для природных малозагрязненных вод определяют перманганатную окисляемость, а в более загрязненных водах — как правило, бихроматную окисляемость (называемую также ХПК — «химическое потребление кислорода»).

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водоемов у пунктов питьевого водопользования величина ХПК не должна превышать 15 мг О/л; в зонах рекреации в водных объектах допускается величина ХПК до 30 мг О/л (табл. 4).

Таблица 4

**Величины ХПК в водоемах
с различной степенью загрязненности**

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

Степень загрязнения воды органическими соединениями также определяют как количество кислорода, необходимое для их окисления микроорганизмами в аэробных условиях (*биохимическое потребление кислорода* (БПК)). Биохимическое окисление различных веществ происходит с различной скоростью. К легкоокисляющимся («биологически мягким») веществам относят формальдегид, низшие алифатические спирты, фенол, фурфурол и др. Среднее положение занимают крезолы, нафтолы, ксиленолы, резорцин, пирокатехин, анионоактивные ПАВ и др. Медленно разрушаются «биологически жесткие» вещества, такие как гидрохинон, сульфенол и др.

Полным биохимическим потреблением кислорода (БПК_п) считается количество кислорода, требуемое для окисления органических примесей до начала процессов нитрификации. Количество кислорода, расходуемое для окисления аммонийного азота до нитритов и нитратов, при определении БПК не учитывается. БПК_п для внутренних водоемов рыбохозяйственного назначения (I и II категории) при 20 °С не должна превышать 3 мг О₂/л.

В лабораторных условиях наряду с БПК_п определяется БПК₅ — биохимическая потребность в кислороде за 5 суток. В поверхностных водах величины БПК₅ изменяются обычно в пределах 0,5–4 мг О₂/л 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 °С. 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 в течение суток изменяться на 2,5 мг О₂/л в зависимости от соотношения интенсивности процессов его продуцирования и потребления. Весьма значительны изменения величин БПК₅ в зависимости от степени загрязненности водоемов.

В зависимости от категории водоема величина БПК₅ регламентируется следующим образом: не более 3 мг О₂/л для водоемов хозяйственно-питьевого водопользования и не более 6 мг О₂/л для водоемов хозяйственно-бытового и культурного водопользования.

Окисляемость природных вод (бихроматная и перманганатная). Это величина, характеризующая содержание в воде органических и минеральных веществ. Они в определенных условиях способны окисляться сильными химическими окислителями. В гидрохимической практике, как правило, определяют перманганатную (ПО) и бихроматную (БО) окисляемость. Окисляемость выражается в мг О₂/дм³ (табл. 5).

Таблица 5

Окисляемость природных вод

	<i>ПО</i>	<i>БО</i>
предельно чистая вода	менее 2	менее 7
чистая вода	до 4	до 12
удовлетворительной чистоты	до 10	до 30
умеренно загрязненная	до 15	до 40
грязная	более 25	более 80

Окисляемость загрязненных поверхностных вод проявляет довольно отчетливую физико-географическую зональность. Выделяются зоны:

- очень малых значений (до $2 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$);
- малых (2–5), это водные объекты горных областей;
- средних (5–10), это водные объекты зоны широколиственных лесов, лесостепи, степи, полупустыни, а также тундры;
- повышенных (15–20), это водные объекты зоны северной и южной тайги.

Окислительно-восстановительный потенциал (E_h) — мера химической активности элементов или их соединений в обратимых химических процессах, связанных с изменением заряда ионов в растворах. Значения окислительно-восстановительных (редокс) потенциалов выражаются в вольтах (милливольтах).

В природной воде значение E_h колеблется от -400 до $+700$ мВ и определяется всей совокупностью происходящих в ней окислительных и восстановительных процессов, и в условиях равновесия характеризует среду сразу относительно всех элементов, имеющих переменную степень окисления.

Изучение редокс-потенциала позволяет выявить природные среды, в которых возможно существование химических элементов с переменной степенью окисления в определенной форме, а также выделить условия, при которых возможна миграция металлов.

Различают несколько основных типов геохимических обстановок в природных водах:

окислительный — характеризуемый значениями $E_h + (100-150)$ мВ, присутствием свободного кислорода, а также целого ряда элементов в высшей форме своей степени окисления (Fe^{3+} , Mo^{6+} , As^{5+} , V^{5+} , U^{6+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{4+});

переходный окислительно-восстановительный — определяемый величинами $E_h + (100-0)$ мВ, неустойчивым геохимическим режимом и переменным содержанием сероводорода и кислорода. В этих условиях протекает как слабое окисление, так и слабое восстановление целого ряда металлов;

восстановительный — характеризуемый отрицательными значениями E_h . В подземных водах присутствуют металлы низ-

ких степеней окисления (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{4+} , V^{4+} , U^{4+}), а также сероводород.

Растворенный кислород находится в природной воде в виде молекул O_2 . На его содержание в воде влияют две группы противоположно направленных процессов: одни увеличивают концентрацию кислорода, другие уменьшают ее. К первой группе процессов — обогащающих воду кислородом — следует отнести: процесс абсорбции кислорода из атмосферы; выделение кислорода водной растительностью в процессе фотосинтеза; поступление в водоемы с дождевыми и снеговыми водами, которые обычно пересыщены кислородом.

В поверхностных водах содержание растворенного кислорода варьирует в широких пределах — от 0 до 14 мг/л и подвержено сезонным и суточным колебаниям. Концентрация кислорода определяет величину окислительно-восстановительного потенциала и в значительной мере направление и скорость процессов химического и биохимического окисления органических и неорганических соединений. Кислородный режим оказывает глубокое влияние на жизнь водоема. Минимальное содержание растворенного кислорода, обеспечивающее нормальное развитие рыб, составляет около 5 мг/л. Понижение его до 2 мг/л вызывает массовую гибель (замор) рыбы. Неблагоприятно сказывается на состоянии водного населения и пересыщение воды кислородом в результате процессов фотосинтеза при недостаточно интенсивном перемешивании слоев воды.

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водоемов у пунктов питьевого и санитарного водопользования содержание растворенного кислорода в пробе, отобранной до 12 часов дня, не должно быть ниже 4 мг/л в любой период года.

Взвешенные твердые вещества, присутствующие в природных водах, состоят из частиц глины, песка, ила, суспензированных органических и неорганических веществ, планктона и различных микроорганизмов. Концентрация взвешенных частиц связана с сезонными факторами и режимом стока, зависит от пород, слагающих русло, а также от антропогенных факторов, таких как сельское хозяйство, горные разработки и т. п.

Взвешенные частицы влияют на прозрачность воды и на проникновение в нее света, на температуру, состав растворенных компонентов поверхностных вод, адсорбцию токсичных веществ, на состав и распределение отложений и на скорость осадкообразования. Вода, в которой много взвешенных частиц, не подходит для рекреационного использования по эстетическим соображениям.

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

12. КЛАССИФИКАЦИЯ И СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Подземные — это природные воды, залегающие в земной толще в жидком, твердом и парообразном состоянии. Подземные и поверхностные воды тесно взаимосвязаны и являются единой системой. Выделяют два типа подземных вод:

- грунтовые воды,
- артезианские (напорные) воды.

В особую группу выделяют минеральные воды.

Грунтовые — это подземные воды первого от поверхности земли постоянного водоносного слоя, воды интенсивного или свободного водообмена. Поверхность грунтовых вод в общих чертах повторяет форму земного рельефа, для них характерно отсутствие напора (если есть, то местный). Уровень грунтовых вод зависит от гидрометеорологических факторов (температуры воздуха, атмосферного давления, количества выпавших осадков). Для грунтовых вод характерна гидрохимическая зональность: с севера на юг европейской части страны увеличивается глубина залегания грунтовых вод и минерализация воды (горизонтальная гидрохимическая зональность). Выделяют две зоны:

- зону грунтовых вод выщелачивания (формируются в областях избыточного увлажнения, в областях умеренно влажных, но характеризующихся наличием хорошо проницаемых пород, высокой динамичностью вод, активным движением). Их минерализация, как правило, не превышает 1 г/дм³;

- зону грунтовых вод континентального засоления (формируются в условиях аридного климата на территории пустынь, полупустынь и сухих степей). Более минерализованна, чем в первой зоне.

Артезианские — подземные воды, залегающие между водопорными слоями и имеющие напор. Основная форма залегания — водонапорные (артезианские) бассейны. Диапазон изменения минерализации артезианских вод велик (доли г/дм³ до 650 ‰). Выделяют воды:

- пресные (до 1 ‰);
- солоноватые (до 10 ‰);
- соленые (до 35 ‰);
- рассольные (более 35 ‰).

Грунтовые воды выщелачивания содержат в своем составе ионы HCO_3^- , Ca^{2+} , в южных районах зоны избыточного увлажнения встречаются воды, содержащие ионы SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ ; SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , для этой же зоны характерно большое количество растворенного органического вещества (до 35 мг/дм³).

Грунтовые воды континентального засоления характерны для аридного климата, разнообразны по составу: гидрокарбонатно-сульфатные, сульфатные, сульфатно-хлоридные. Обычно обогащены микроэлементами.

Напорные (артезианские) воды:

- пресные воды содержат обычно HCO_3^- , Ca^{2+} ; HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} ; SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} и близки по составу к поверхностным водам;

- солоноватые воды весьма разнообразны по химическому составу: гидрокарбонатные, сульфатные, реже хлоридные. Катионный состав: в них могут преобладать Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ . В газовом составе этих вод увеличивается содержание H_2S , CH_4 . Вблизи нефтяных и газовых залежей воды могут содержать углеводородные компоненты;

- соленые и рассольные воды занимают основной обмен подземной гидросферы, образуются в зоне наиболее затрудненного водообмена. Предполагают обычно ионы Cl^- и Na^+ Ca^{2+} . В меньших количествах содержат ионы SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Mg^{2+} и K^+ . Содержат разнообразные разные микроэлементы. Из газов содержат метан, сероводород, углекислый газ и азот.

13. ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ

Формирование химического состава зависит во многом от географической зоны, в которой расположены природные воды.

Гидрохимическая зональность — это частный случай проявления общего закона зональности (географической и геологической). Гидрохимическую зональность определяют:

- климатические условия;
- почвенный покров;
- растительность.

Аридный (пустынный) климат формирует засоленные почвы (солончаки, солонцы), поверхностные и грунтовые воды высокой минерализации.

Гумидный климат, характеризующийся большим количеством выпадающих осадков, формирует мало- или умеренно-минерализованные воды (как поверхностные, так и грунтовые). При продвижении с севера на юг наблюдается постепенный рост минерализации природных вод, изменяется их химический состав, т. е. происходит смена гидрохимических зон. Воды гумидной зоны менее минерализованны, чем воды аридной зоны. Наиболее ярко выражена географическая зональность у озерных вод (сильное влияние испарения и замедленный водообмен). Зона соляных озер охватывает степь Азово-Черноморского побережья, Прикаспия, полупустыни Казахстана, пустынно-степной части Сибири и Забайкалья. Однако в аридных климатических условиях существуют и пресные озера, которые питаются речными и проточными водами.

Для зоны, совпадающей с лиственными лесами и лесостепями, характерен гидрокарбонатный кальциевый или гидрокарбонатно-

магниево-кальциевый состав вод с минерализацией порядка 200–600 мг/дм³. Севернее, в полосе произрастания хвойных лесов, располагается зона вод с еще меньшей минерализацией. Для них характерно относительно высокое содержание органических веществ в воде и ее кислая реакция. По химическому составу они кремнеземно-гидрокарбонатные или силикатно-гидрокарбонатные. В области тундры расположены пресные и ультрапресные воды (минерализация 10–20 мг/дм³, кислая реакция). Они богаты органическим веществом.

Вертикальная гидрохимическая зональность состоит в зональном изменении состава и минерализации подземных вод. Вертикальная гидрохимическая зональность характерна для артезианских бассейнов. С приближением к кристаллическому фундаменту минерализация возрастает. Различают три гидрохимические зоны:

- верхняя зона пресных вод с минерализацией менее 1 г/дм³;
- средняя — солоноватых вод с минерализацией от 1 до 10 ‰;
- нижняя — соленых вод — рассолов с минерализацией свыше 10 ‰.

Состав верхней гидрохимической зоны определяется в основном климатическими факторами (количеством выпавших осадков). Это, как правило, пресные гидрокарбонатно-кальциевые воды.

Подземные воды второй гидрохимической зоны (часто минеральные лечебные воды) имеют большую минерализацию (до 10 ‰), преобладают в них ионы SO_4^{2-} и Cl^- .

Подземные воды третьей зоны обычно высокоминерализованные и, как правило, хлоридно-натриевые.

14. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ ДЛЯ ПИТЬЕВЫХ ЦЕЛЕЙ

Одной из центральных проблем экологии человека и охраны окружающей среды является обеспечение ресурса питьевой воды. Выбор и оценка качества источника водоснабжения базируются на результатах изучения его санитарного состояния. При этом исследуются возможные источники загрязнения водо-

ема, проводится химический и бактериологический анализ воды, указываются мероприятия, направленные на предотвращение загрязнения водоема, рассматриваются предполагаемые методы очистки воды и дается их технико-экономическое обоснование.

К питьевой воде предъявляют следующие требования:

- она должна быть прозрачной, бесцветной, освежающего вкуса, без запаха;

- присутствие веществ, обычно растворенных в природной воде, не должно превышать некоторых пределов (стандарты качества питьевой воды, ГОСТ 2874-73, Международный (ВОЗ), Европейский, США);

- содержание вредных для здоровья человека веществ не должно превышать установленных значений (ПДК);

- вода не должна содержать болезнетворных микроорганизмов. Минерализация воды не должна быть выше 1 ‰. Очень малая минерализация (до 100 мг/дм³) тоже ухудшает качество воды. Жесткость воды для питьевых целей должна быть не выше 7 ммоль/дм³. Активная реакция среды (рН) должна находиться в пределах 6,5–9,5.

Качество воды обуславливается совокупностью растворенных в ней минеральных и органических веществ, газов, коллоидов, взвешенных веществ и наличием микроорганизмов.

Показатели качества питьевой воды классифицируются по трем группам:

1) органолептические; 2) токсичные химические соединения; 3) бактериологические.

Питьевая вода — это вода, в которой бактериологические, органолептические показатели и показатели токсичных химических веществ находятся в пределах норм питьевого водоснабжения (отсутствие запаха, вкуса, цвета, минерализация не более 1 000 мг/л, жесткость не должна превышать 7,0 ммоль/л, рН в пределах 6,5–9,5, концентрация нитрат-иона не более 45–50 мг/л, коли-индекс¹ не более 3, коли-титр не менее 300).

¹ Коли-индекс, коли-титр — количественные показатели фекального загрязнения воды, пищевых продуктов, почвы и других объектов окружающей среды, основанные на исследовании содержания в них кишечной палочки.

Оценка качества воды начинается с характеристики физических показателей (цвет, вкус, запах, температура, прозрачность, содержание взвешенных веществ).

Грубодиспергированные примеси (частицы диаметром более 100 нм) обуславливают **мутность** воды. Она может быть вызвана присутствием таких неорганических частиц, как песок и глина, некоторых органических компонентов, например продуктов распада растительных и животных организмов. Качественное определение проводят описательно: слабая опалесценция, опалесценция, слабая, заметная и сильная муть. В соответствии с гигиеническими требованиями к качеству питьевой воды мутность не должна превышать 1,5 мг/л. Величина мутности зависит от характера питания водоема, свойств береговых пород, климатических и погодных условий. Максимальные значения мутности воды наблюдаются в предпаводковый период и во время паводка. Мутность воды достигает при этом тысячи мг/л и более.

Измеряют мутность различными методами, основанными на сравнительной оценке исследуемой пробы со стандартным раствором, мутность которого создается внесением в дистиллированную воду стандартной суспензии диоксида кремния. Наличие в воде нерастворенных и коллоидных примесей можно оценить и по степени прозрачности пробы.

Мутность воды определяют также турбидиметрически (по ослаблению проходящего через пробу света). Турбидиметрическое определение предназначено для вод, имеющих переменчивый состав и форму тонкодисперсных примесей. Без предварительного фильтрования пробы турбидиметрически будут определяться не только коллоидные, но и грубодисперсные частицы.

Мутность воды определяют гравиметрическим и нефелометрическими методами. Гравиметрический метод, основанный на взвешивании осадка, просушенного до постоянной массы, довольно точный, но требует много времени для выполнения. В практике водоочистки используются также визуальный и фотоэлектроколориметрический (нефелометрический) методы.

Фотоэлектроннефелометрический метод определения мутности основан на способности взвешенных частиц рассеивать свет.

Воды, содержащие незначительное количество взвешенных частиц, прозрачны. Поэтому качество таких вод характеризуется величиной, обратной мутности, – прозрачностью.

Прозрачность (или светопропускание) природных вод обусловлена их цветом и мутностью, т. е. содержанием в них различных окрашенных и взвешенных органических и минеральных веществ.

Она выражается высотой столба воды, через который просматривается «крест» (толщина линий 1 мм), нанесенный черной краской на белую фарфоровую пластинку (метод определения прозрачности «по кресту»), или определенный шрифт (определение «по шрифту»). Вода, идущая для хозяйственно-питьевого водоснабжения, должна иметь прозрачность «по кресту» не менее 300 см, а «по шрифту» не менее 30 см.

Гуминовые и фульвокислоты и их растворимые соли (гуматы и фульваты железа), водоросли, могут сообщать воде окраску. Интенсивность окраски цветных вод характеризуется цветностью.

Цветность поверхностных вод в основном обусловлена присутствием гуминовых веществ, источником которых являются торфяники и соединения железа. Цветность зависит и от геологических условий водоносных горизонтов. Она вызывается также присутствием в воде микроорганизмов (бактерий, фито- и зоопланктона), частичек ила и различных примесей, попадающих со сточными водами предприятий. Поэтому оттенки воды могут быть различными.

Цветность определяется по платиново-кобальтовой шкале и выражается в градусах. Один градус такой шкалы соответствует содержанию в 1 л раствора 2,49 мг гексахлорплатината калия $K_2[PtCl_6]$ и 2,018 мг хлорида кобальта $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Определение осуществляется путем сравнения окраски испытуемой воды с эталонами.

Различают «истинный» цвет, обусловленный только растворенными веществами, и «кажущийся» цвет, вызванный присутствием в воде коллоидных и взвешенных частиц, соотношения между которыми в значительной мере определяются величиной pH.

Высокая цветность воды ухудшает ее органолептические свойства и оказывает отрицательное влияние на развитие водных растительных и животных организмов в результате резкого сниже-

ния концентрации растворенного в воде кислорода, который расходуется на окисление соединений железа и гумусовых веществ.

Запах и вкус природных вод обусловлены растворенными солями, газами, органическими соединениями, образующимися в процессе жизнедеятельности водных организмов. В соответствии с происхождением запахов их делят на естественные и искусственные. Естественные запахи (рыбный, гнилостный, болотный, плесневый и др.) возникают в результате жизнедеятельности водных организмов, при разложении органических веществ. Искусственные запахи (фенольный, хлорфенольный и др.) появляются при загрязнении источников сточными водами. Согласно ГОСТ 2874-73 определение запаха проводится при температуре воды 20 °С и при подогреве до 60 °С. При этом дается качественная и количественная характеристика. Определение запаха и вкуса производится органолептически; у воды отмечают горький, сладкий, кислый или соленый вкус. Все остальные вкусовые ощущения определяются как привкусы. Количественно запах и вкус воды оцениваются по пятибалльной шкале запахов и вкусов (табл. 6).

Таблица 6

Определение интенсивности запаха воды

<i>Оценка интенсивности запаха, баллы</i>	<i>Интенсив- ность запаха</i>	<i>Характер проявления запаха</i>
0	Никакого запаха	Отсутствие ощутимого запаха
1	Очень слабый	Запах, не замечаемый потребителем, но обнаруживаемый специалистом
2	Слабый	Запах, обнаруживаемый потребите- лем, если обратить на это внимание
3	Заметный	Запах, легко обнаруживаемый, мо- жет быть причиной того, что вода неприятна для питья
4	Отчетливый	Запах, обращающий на себя внима- ние, может заставить воздержаться от питья
5	Очень сильный	Запах, настолько сильный, что де- лает воду непригодной для питья

Интенсивность запаха воды должна быть не более 2 баллов при 60 °С. Вкус воды тоже не должен быть более 2 баллов (при 20 °С).

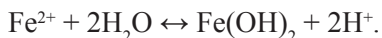
Химические соединения, содержащиеся в питьевой воде, при достижении пороговой концентрации могут сильно изменять органолептические свойства воды и ухудшать ее качество. Поэтому предусматриваются предельно допустимые концентрации (ПДК) таких компонентов или регламентируется определенный показатель качества воды. Прежде всего — общее солесодержание или минерализация воды. Минерализованные воды, содержащие более 1 г/л растворенных солей, имеют солоноватый или вязущий привкус, хуже утоляют жажду, ограниченно пригодны для хозяйственно-бытовых нужд.

Общее содержание нелетучих минеральных и частично органических соединений в питьевой воде характеризуется величиной сухого остатка. Она определяется массой осадка, образующегося после выпаривания и высушивания до постоянной массы при 105 °С профильтрованной пробы воды. При использовании этой методики определения в полученный результат включаются и коллоидные примеси воды, т. к. они не удаляются при фильтровании.

Важным показателем чистоты и свойств состава воды является рН. Согласно ГОСТ допускаются колебания рН в пределах 6,5–8,5. Отклонение рН от этих значений указывает на нарушение стабильности воды и возможное ее загрязнение. Содержание ионов водорода (гидроксония H_3O^+) в природных водах определяется в основном количественным соотношением концентраций угольной кислоты и ее ионов:



Для поверхностных вод, содержащих небольшие количества диоксида углерода, характерна щелочная реакция. Изменения рН тесно связаны с процессами фотосинтеза (при потреблении CO_2 водной растительностью высвобождаются ионы OH^-). Источником ионов водорода являются также гумусовые кислоты, присутствующие в почвах. Гидролиз солей тяжелых металлов играет роль в тех случаях, когда в воду попадают значительные количества сульфатов железа, алюминия, меди и других металлов.



15. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД. ОТБОР ПРОБ И ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

В зависимости от целей химических исследований необходимо установить сроки и место отбора проб на анализ, глубину отбора, количество проб, отметить температурный режим воды, погодные условия, особенности водоема, неоднородность водоема и другие особые условия, при которых берется проба. Пробу воды нужно взять так, чтобы она максимально соответствовала составу исследуемой воды, устранить случайности: временную взмученность, фито- и зоопланктон, наличие источников внешних загрязнений и т. д.

Для взятия проб воды используют батометры системы Скадовского — Зернова или Рутнера. При отсутствии батометра можно использовать обычную бутылку объемом 2–3 л с резиновой пробкой. Ее закрывают, вставляют в футляр, на дне которого прикреплен груз, способный опустить пустую бутылку на определенную глубину. На нужной глубине пробку выдергивают из горлышка и вода наполняет бутылку. При таком способе взятия пробы вода перемешивается с воздухом, что мешает определению содержания газов, ионов железа и легкоокисляющихся веществ. Все склянки для хранения воды должны быть чистыми и пронумерованными.

Такие показатели, как реакция среды (рН), содержание растворенных кислорода (O_2), углекислого газа (CO_2), сероводорода (H_2S), необходимо определять сразу после отбора. Не допускается определение этих показателей позднее чем через 2 часа после отбора пробы.

Хранение (консервация). При определении растворенного в воде кислорода отобранные пробы необходимо обработать (зафиксировать) реактивами Винклера сразу после отбора.

Анализ некоторых ионов (Fe^{2+} , Fe^{3+} , SiO_3^{2-} и др.) производится не позднее 1 ч после отбора проб. Образцы можно хранить несколько часов при охлаждении до 0 °С, несколько месяцев при охлаждении до –20 °С.

Пробы, в которых будут определять окисляемость, аммиак, консервируют раствором 25 %-й серной кислоты (на 500 мл исследуемой воды 1 мл 25 %-й серной кислоты).

Для определения нитритов, нитратов, фосфатов пробы воды консервируют антисептиками (на 500 мл исследуемой воды 1 мл толуола, ксилола или хлороформа). Для стабилизации форм минерального азота прибавляют на 1 мл исследуемой воды 0,1 г оксида ртути.

Пробы для анализа щелочности, других катионов и анионов консервируют хлороформом.

Температура – неотъемлемая часть гидрохимического анализа воды. Ее измерение проводится в местах взятия проб на той же глубине, что и отбор воды. Измерение температуры на поверхности (на глубине 10–15 см) можно проводить обычными термометрами, фиксируя показания в воде. Термометр следует держать на глубине взятия пробы не менее 7–10 мин.

Если пробы воды берутся с определенной глубины, необходимо снабдить термометр особой муфтой для сохранения в ней некоторого количества воды с исследуемой глубины водоема. Вода, заполнив муфту, в течение 5–10 мин может сохранить показания термометра без изменения.

Прозрачность. Возможность прохождения световых и солнечных лучей через слой воды во многом зависит от ее цвета и мутности. Мерой светопропускания служит высота столба жидкости, сквозь который можно наблюдать белый диск определенных размеров. Чаще всего для определения прозрачности используют диск Секки (белая пластина диаметром в 20 см, закрепленная на мерной веревке или тросе). При измерении прозрачности воды указывают способ измерения, время суток, освещенность.

Пластину осторожно опускают в воду при рассеянном дневном свете. Определяют глубину (по мерной веревке), при которой пластина перестала быть видимой. Измерения повторяют несколько раз, записывают и вычисляют среднюю высоту.

Цветность. Определение цветности ведут по-разному: в естественной, в профильтрованной, в отслоенной воде. Цветность воды определяют в неконсервированной пробе спустя 2 ч после отбора. Если определение цветности воды не входит в основную схему гидрохимических исследований, ее можно определить визуально, рассматривая пробу в цилиндре сверху

на белом фоне при дневном освещении. Более точные определения сводятся к сравнению окраски исследуемой воды с цветом приготовленных стандартных растворов.

Визуальное определение. Пробу воды наливают в цилиндр с плоским дном, высота столбика — 10 см. Рассматривают пробу сверху на белом фоне при рассеянном дневном освещении. Результат определения описывают словесно с указанием интенсивности окрашивания и оттенка (бесцветная, зеленоватая, слабожелтая, бурая и т. д.).

Определение цветности путем сравнения со стандартами

Смесь хлорплатината калия и хлорида кобальта. Пробы воды, близко отвечающие по окраске одной из ряда приготовленных смесей стандартных растворов, сравниваются в цилиндрах Генера с этим стандартом. Результаты выражаются в мг Pt/л. Если окраска 1 мл исследуемой пробы соответствует окраске стандартного раствора, содержащего 0,1 мг платины, то интенсивность окраски исследуемой воды отвечает 1 град цветности.

Оборудование и реактивы. Мерные колбы, цилиндры Генера, пипетки 1 мл — 1 шт., 5 мл — 1 шт., 10 мл — 1 шт.

Стандартный раствор, (0,5 мг Pt/мл), готовится путем растворения 1,246 г K_2PtCl_6 и 1г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в 1л дистиллированной воды, содержащей 100 мл концентрированной HCl (плотность 1,17). Таким образом, интенсивность окраски 1 мл стандартного раствора будет соответствовать 5 град. цветности.

Ход определения. Рабочие стандартные растворы для определения цветности воды готовят следующим образом. В мерные колбы на 100 мл последовательно вносят 0,5; 1; 2... 20 мл стандартного раствора и добавляют до метки дистиллированной водой. Приготовленные таким образом стандартные растворы переливают в высокие цилиндры из неокрашенного стекла равного диаметра.

Цветность, град.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
Ст. раст- вор, мл	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16	18	20

Подбирают один из стандартных растворов, близкий по цвету к исследуемой воде и переливают в цилиндр Генера. Воду из мерной колбы такого же объема переливают в другой цилиндр и рассматривают растворы сверху, уравнивая интенсивность окраски, спуская часть воды из пробы или стандартного раствора. Если интенсивность цвета пробы выходит за пределы приготовленных стандартов, то её разбавляют дистиллированной водой определенное число раз. Результаты сравнения пересчитывают с учетом разбавления. Цветность исследуемой воды определяют по формуле:

$$\text{Цветность} = \frac{h_{\text{ст}}^* c}{h_{\text{и}}} \text{ град},$$

где $h_{\text{ст}}$ — высота столба жидкости в стандарте (объем), мл ;

c — цветность стандарта, град.;

$h_{\text{и}}$ — высота столба исследуемой воды (объем), мл.

Вкус воды определяют органолептически. Определение проводят в момент отбора пробы при комнатной температуре следующим образом. В рот берут небольшое количество (10–15 мл) воды, несколько секунд держат её, а затем выливают обратно. Рот прополаскивают и опять определяют. Процедуру следует повторить 3–4 раза.

Выделяют четыре основных вида вкуса: солёный, кислый, сладкий и горький. Остальные ощущения — привкусы (железный, хлорный, металлический, щелочной, землистый и т. д.).

Запах. Чистые родниковые, артезианские, речные воды не имеют запаха. В озёрных, прудовых водах запах может давать метан и сероводород, выделяющиеся со дна водоёма в результате гниения остатков водных организмов в анаэробных условиях. Питьевая вода, полученная путём обработки поверхностных вод, может иметь специфический запах, вызванный технологическим процессом улучшения качества. Запах воды может возникнуть в результате загрязнения её промышленными сточными водами.

При определении запаха исследуемых вод необходимо сначала установить характер запаха воды, затем его интенсивность. Характер запаха определяют при 20° и 60°, описывая его словесно, например: землистый, гнилостный, травянистый, фенольный,

запах нефти, рыбный и т. д. Интенсивность запаха определяют органолептически при той же температуре, что и характер запаха.

Определение запаха при 20 °С

В колбу с притёртой пробкой на 250–350 мл отмеряют 100 мл исследуемой воды. Колбу термостатируют при температуре 20 °С. Воду в колбе несколько раз перемешивают, открывают и определяют характер запаха и его интенсивность.

Определение запаха при 60 °С

Колбу со 100 мл исследуемой воды нагревают до 60 °С. Содержимое колбы перемешивают и определяют характер и его интенсивность.

Интенсивность запаха оценивают по 6-балльной шкале (табл. 7).

Таблица 7

Оценка интенсивность запаха пробы воды

<i>Балл</i>	<i>Характер проявления запаха</i>	<i>Интенсивность запаха</i>
0	никакого запаха	отсутствие ощутимого запаха
I	очень слабый	запах, не замечаемый потребителем, но обнаруживаемый специалистом
II	слабый	запах, обнаруживаемый 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

рН. Это условная величина ($\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$). Если $\text{pH} = 7$, то реакция среды считается нейтральной. Если вода имеет кислую реакцию, pH меньше 7, щелочную — больше 7.

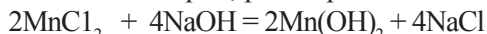
Ориентировочные значения pH можно получить с помощью универсального индикатора. Смачивая полоску индикаторной бумаги исследуемой водой, получают полосу окраски. Сравнивая эту полосу со стандартом на прилагаемой индикаторной шкале, определяют pH с точностью до 0,5.

После грубого определения с помощью универсального индикатора проводят более точное определение на рН-метре.

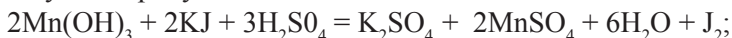
Определение растворенного в воде кислорода по Винклеру

Принцип метода основан на проведении трех последовательных (обменной и окислительно-восстановительных) реакций:

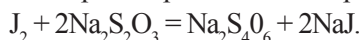
- связывается кислород, растворенный в воде (фиксация):



- освобождается свободный йод в эквивалентном зафиксированному кислороду количестве:



- оттитровывается свободный йод раствором тиосульфата натрия, и по его объему, пошедшему на титрование, вычисляется содержание растворенного кислорода:



Оборудование и реактивы. Перед определением калибруют пикнометр — определяют его точный объем. Сухой пикнометр с пробкой взвешивают, наполняют дистиллированной водой так, чтобы под пробкой не осталось пузырьков воздуха, и взвешивание повторяют. Масса воды в пикнометре вычисляется по разнице. Пикнометр и вода должны иметь температуру 20 °С (плотность воды при этой температуре 1,0027). Объем пикнометра $V = m/1,0027$. Если температура иная, то при расчете объема берется соответствующая плотность воды из справочника.

Пипетки 1 мл — 5 шт., 3 мл — 1 шт., 20 мл — 1 шт.; конические колбы ($V = 250$ мл); бюретка ($V = 25$ мл).

32 %-й раствор хлорида марганца (II): растворяют 32 г соли в 68 мл дистиллированной воды.

32 %-й раствор гидроксида натрия + 10 %-й раствор йодида калия. Готовят отдельно: 32 г NaOH растворяют в 68 мл дистиллированной воды и 10 г KJ растворяют в 90 мл дистиллированной воды, затем соединяют в равных объемах.

Серная кислота, разбавленная 1:1 или концентрированная фосфорная (85 %-я).

0,2 %-й раствор крахмала (свежеприготовленный): 0,2 г крахмала растворяют в 100 мл теплой дистиллированной воды и доводят до кипения.

Тиосульфат натрия, 0,01 N: 2,48 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в колбе на 1 л, доливая кипяченой дистиллированной водой до метки. Раствор хранят в плотно закрытой темной склянке.

Бихромат калия, 0,01 N: 0,4903 г очень мелкого кристаллического $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворяют в мерной колбе на 1л, доливая дистиллированной водой до метки.

15 %-й раствор йодида калия: 15 г KJ белого цвета растворяют в 85 мл дистиллированной воды.

25 %-я серная кислота по объему: один объем серной кислоты (98 %) вносят в три объема дистиллированной воды.

Определение поправки на молярную концентрацию эквивалента тиосульфата. В колбу последовательно наливают 20 мл 0,01 N дихромата калия, 3 мл 25 %-й серной кислоты и 1 мл 15 %-го йодида калия. Выделяющийся в результате химической реакции йод окрашивает раствор в желто-коричневый цвет. Колбу закрывают часовым стеклом, чтобы не улетучился йод, и оставляют стоять 3 мин. После этого содержимое колбы титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски (добавляют в конце титрования).

$$K = \frac{20}{V},$$

где 20 — объем 0,01 N раствора дихромата калия, мл;

V — объем тиосульфата, пошедшего на титрование, мл.

Ход определения. В пикнометры при помощи сифона (опущенного на уровень дна) осторожно наливают исследуемую воду. Вода медленно поднимается и вытесняет верхние слои воды. Примерно 1/3 объема должно вытечь. Пикнометр закрывают пробкой, устанавливая точный объем исследуемой воды. После этого, осторожно открыв, прибавляют реактивы Винклера: 1 мл раствора гидроксида натрия с йодидом калия и 1 мл хлорида марганца (II). Конец пипетки с реактивом погружают на 1/3 высоты склянки и медленно вынимая пипетку, приливают раствор. Затем склянку осторожно закрывают так, чтобы не осталось пузырьков воздуха.

При этом выливается 2 мл анализируемой воды (объем прибавленных реактивов), что учитывается в расчетной формуле. Тщательно перемешивают содержимое, и пробу с зафиксированным кислородом ставят в темное место на 40–60 мин. По истечении этого времени пикнометры осторожно открывают, не допуская взбалтывания осадка, и прибавляют 1 мл концентрированной фосфорной или серной кислоты (1:1). Пипетку опускают на 1/4 высоты склянки. Кислоту выливают медленно, чтобы не допустить взбалтывания осадка. После перемешивания и полного растворения осадка содержимое пикнометра выливают в коническую колбу и титруют из бюретки тиосульфатом натрия до получения еле заметного желтого цвета. Потом прибавляют 0,5 мл 0,2 %-го раствора крахмала и получившийся синеватого цвета раствор осторожно титруют до полного обесцвечивания. После этого часть бесцветного раствора переливают обратно в пикнометр. Раствор чуть синее. Пробу дотитровывают до полного обесцвечивания раствора. Содержание растворенного кислорода:

$$X = \frac{v * 0,08 * K * 1000}{V_1 - V_2}, \text{ мг } O_2/\text{л},$$

где V — объем тиосульфата натрия, пошедшей на титрование, мл;
0,08 — масса кислорода, которая соответствует 1 мл 0,01 N раствора тиосульфата натрия, мг;

K — поправка на нормальность тиосульфата;

1 000 — пересчет на 1 л;

V_1 — объем пикнометра, мл;

V_2 — объем прибавленных реактивов Винклера, мл.

Часто полезно знать не абсолютное содержание кислорода в исследуемой воде, а относительное — процент насыщения воды кислородом от нормы при данной температуре.

Из таблицы (см. приложение) находят, сколько должно быть растворенного в воде кислорода при данной температуре (в пробе в момент взятия). Насыщение воды кислородом, %:

$$Y = \frac{c_1 * 100}{c_2},$$

где C_1 — найденная концентрация растворенного кислорода, мг $O_2/\text{л}$;

C_2 — концентрация кислорода, взятая из таблицы для температуры воды, измеренной при отборе пробы, мг O_2 /л.

Например, при температуре 1,5 °C концентрация растворенного кислорода составляет 14,04 мг O_2 /л, определенная концентрация растворённого кислорода равна 13,98 мг O_2 /л.

$$Y = \frac{13,98 * 100}{14,04} = 99,57 \%$$

В период усиленного фотосинтеза Y бывает больше 100 % (пересыщенный раствор). В ночное время процент насыщения воды кислородом снижается. Зимой эта величина существенно меньше 100 %. Величина дефицита кислорода ($100 - Y$) иногда достигает 85–95 % (в таких случаях в водоеме наблюдают заморные явления).

Примечание. Определению содержания растворенного в воде кислорода мешают взвешенные вещества, которые способны адсорбировать на своей поверхности йод, и результат занижается. Воду, содержащую взвешенные вещества, необходимо предварительно осветлить прибавлением к 1 л пробы 10 мл 10 %-го раствора сульфата алюминия-калия ($10 \text{ г } KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ растворяют в 90 мл дистиллированной воды) и 2 мл концентрированного раствора аммиака. Бутыль закрывают пробкой так, чтобы не осталось пузырьков воздуха, и содержимое перемешивают. После отстаивания прозрачную пробу над осадком с помощью сифона берут на анализ.

Определению также мешают восстановители, реагирующие с выделяющимся йодом в кислой среде (сульфиты, тиосульфаты, сульфиды, некоторые органические соединения). Мешают и окислители, выделяющие в тех же условиях йод из йодида калия (свободный хлор, гипохлориты, хлорамины, диоксид хлора, нитриты, пероксиды, дихромат- и перманганат-ионы, ионы железа (III)). Ряд органических соединений вступает с выделенным йодом в реакции замещения или присоединения.

Влияние восстановителей устраняют предварительным окислением перманганатом калия в кислой среде. Прибавлением роданида калия можно устранить влияние всех сильных окислителей.

Биохимическое потребление кислорода (БПК) — это количество кислорода, потребляемое за определенное время (5, 20, 30 суток) при биохимическом окислении содержащихся в воде веществ в аэробных условиях. Выражается в $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$. Значения БПК используются для оценки степени загрязненности веществ. В поверхностных водах значения БПК_5 колеблются от 0,5 до 4,0 $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$ и подвержены сезонным изменениям. Последние зависят в основном от изменения температуры и от исходной концентрации растворенного кислорода (соотношение интенсивности процессов продуцирования кислорода и потребления). Суточные изменения также определяются этими соотношениями.

Оборудование и реактивы. Инкубационные склянки с притертыми пробками, термостат с водяным охлаждением.

Оборудование и реактивы для определения растворенного кислорода по Винклеру.

Вода для разбавления: готовится из дистиллированной, насыщенной кислородом воздуха воде, на 1 л которой добавляют по 1 мл из четырех указанных растворов: фосфатный буферный раствор (растворить 8,5 г KH_2PO_4 ; 33,4 г Na_2HPO_4 ; 1,7 г NH_4Cl и 21,75 г K_2HPO_4 в дистиллированной воде и довести до 1 л), раствор сульфата магния (растворить 22,5 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде и довести до 1 л), раствор хлорида кальция (растворить 27,5 г CaCl_2 в дистиллированной воде и довести до 1 л), раствор хлорида железа (III) в 1 л дистиллированной воды. 0,05 %-й раствор этилентеиомочевины. 500 мг этилентеиомочевины растворяют в 1 л дистиллированной воды.

Биохимическое потребление кислорода определяется содержанием кислорода в воде ($\text{мг O}_2/\text{л}$), который требуется для дыхания микроорганизмов, а также на окисление легко окисляющихся веществ до начала нитрификации при инкубации в темноте при температуре 20 °С. БПК определяют по убыли растворенного в воде кислорода за любое число суток, но, как правило, за 5 (БПК_5), за 20 (БПК_{20}) или 30 суток ($\text{БПК}_{\text{полн.}}$). Значение БПК зависит от процессов, протекающих в пробе в период между ее отбором и обработкой. Поэтому пробы необходимо обрабатывать немедленно. Перед анализом природная вода насыщается кис-

лородом путем аэрации (содержание растворенного кислорода не ниже 8 мг O_2 /л при температуре 20 °С. Потребление кислорода во время инкубационного периода должно быть около 50 %, его остаточная концентрация после пятидневной инкубации не менее 3 мг O_2 /л. Определение проводят в натуральной или разбавленной пробе. Для ее разбавления применяют искусственно приготовленную разбавляющую воду, которая содержит минеральные питательные вещества.

Ход определения (без разбавления). Исследуемую воду наливают в бутыл (2/3 объема), устанавливают температуру воды 20 °С, вносят 0,25 мл этилентииомочевини на каждые 200 мл исследуемой воды, сильно встряхивают в течение 1 мин для насыщения её кислородом. Затем сифоном отбирают пробы в четыре инкубационные склянки. В двух из них сразу определяют концентрацию растворённого в воде кислорода, две другие ставят в термостат (20 °С) на 30 суток и по истечении этого срока определяют содержание оставшегося в воде кислорода.

Определение растворенного в воде кислорода ведут по методу Винклера.

Величина БПКполн.:

$$\text{БПК}_{\text{полн.}} = C_1 - C_2, \text{ мг } O_2/\text{л},$$

где C_1 — содержание растворенного в воде кислорода до инкубации, мг O_2 /л;

C_2 — то же после инкубации, мг.

При определении БПК с разбавлением ее величина определяется по формуле:

$$\text{БПК}_{\text{полн.}} = \frac{(C_1 - C_2) - (c_1 - c_2) * 1000}{V} \text{ мг } O_2/\text{л},$$

где C_1 — содержание растворенного в воде кислорода до инкубации, мг O_2 /л;

C_2 — то же после инкубации, мг O_2 /л;

c_1 — содержание растворенного в воде кислорода в разбавляющей воде до инкубации, мг O_2 /л;

c_2 — то же после инкубации, мг O_2 /л;

V — объем природной воды, содержащейся в 1 л пробы после разбавления, мл.

Соединения азота. Определение аммиака

Принцип метода. Аммиак и ион аммония определяют без разделения. Наиболее надежным методом является колориметрический метод с реактивом Несслера. Этот реактив — бесцветный щелочной раствор комплексной соли K_2HgI_4 , который, реагируя с MnH_3 и NH_4^+ , дает йодистый меркураммоний желтого цвета. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации аммиака.



Колориметрирование проводят в цилиндрах Генера или на фотоэлектроколориметре (ФЭКе).

Оборудование и реактивы. Мерные колбы ($V=100$ мл), конические колбы ($V = 250$ мл), пипетки 1 мл — 1 шт., 2 мл — 2 шт., 5 мл — 1 шт., 10 мл — 2 шт., цилиндры Генера, ФЭК.

В цилиндры наливают окрашенные растворы; в один цилиндр — стандартный раствор, а в другой — окрашенную пробу. Затем сравнивают их окраски (колориметрируют), наблюдая сверху на белом фоне. Если растворы отличаются по интенсивности окраски, через кран сливают тот раствор, который окрашен сильнее, добиваясь равенства окрасок жидкостей в обоих цилиндрах. Записывают высоты столбов жидкостей в стандарте и пробе.

Стандартный раствор хлорида аммония: 3,819 г чистого NH_4Cl растворяют в 1 л дистиллированной воды. Из него готовят рабочий раствор путем разведения 10 мл стандартного раствора до 1 л дистиллированной водой. 1 мл рабочего раствора содержит 0,01 мг азота, что эквивалентно 0,0129 мг NH_3 .

Реактив Несслера: 250 г сегнетовой соли ($NaKC_4H_4O \cdot 4H_2O$), растертой в ступке, растворяют при нагревании и доводят дистиллированной водой до 1 л. Затем прибавляют 25 мл реактива Несслера для удаления аммиака. Раствор должен отстояться в течение 3 суток, после чего делают пробу на полноту удаления аммиака реактивом Несслера.

Сульфат цинка: растворяют 100 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в 1 л дистиллированной воды.

Построение калибровочной кривой (для определения азота с использованием ФЭКа). В мерные колбы емкостью 100 мл последовательно вносят 1, 2, 3... 20 мл рабочего раствора, добавляют дистиллированную воду и реактивы для определения. Доводят объем раствора до метки, получая содержание азота от 0,01 до 0,2 мг в каждой колбе. Определяют оптическую плотность растворов на ФЭКе. Строят калибровочную кривую — график зависимости оптической плотности раствора от содержания азота аммиака. Работают на синем светофильтре, $\lambda = 410$ нм, $l = 1$ см.

Ход определения. В зависимости от содержания аммиака берут 100 мл или менее исследуемой воды (в этом случае объем доводят до 100 мл дистиллированной водой). Готовят раствор для сравнения: берут от 1 до 10 мл и более рабочего раствора хлорида аммония, 1 мл которого содержит 0,01 мг азота, и доводят дистиллированной водой в мерной колбе до 100 мл. Одновременно в исследуемую воду и раствор для сравнения вносят по 2 мл сегнетовой соли для связывания катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , а затем по 2 мл реактива Несслера. Перемешивают содержимое колб. Через 10 мин производят колориметрирование этих двух растворов в цилиндрах Генера.

Содержание аммонийного азота:

$$X = \frac{C_{\text{ст}} * n * h_{\text{ст}} * 1000}{h_{\text{и}} * V} \text{ мг N/л,}$$

где $C_{\text{ст}}$ — концентрация азота в рабочем растворе, мг/мл;

n — объем рабочего раствора, взятого для определения ($n = 2$, если для приготовления 100 мл разбавленного рабочего раствора взято 2 мл), мл;

$h_{\text{ст}}$ — высота столба жидкости рабочего раствора в цилиндре Генера при равенстве окрасок (объем), мл;

$h_{\text{и}}$ — высота столба жидкости исследуемой воды в цилиндре Генера при равенстве окрасок (объем), мл;

1000 — пересчет на 1 л;

V — объем исследуемой воды, взятый для определения, мл.

В лабораторных условиях для определения содержания аммонийного азота измеряют оптическую плотность исследуемого раствора после прибавления сегнетовой соли и реактива Несслера.

Содержание аммонийного азота:

$$X = \frac{A^*}{V} 1000 \text{ мг N/л,}$$

где А — содержание аммонийного азота, определенного по калибровочной кривой, мг;

V — объем исследуемой воды, мл.

Примечание. Определению аммонийного азота мешает присутствие большого количества ионов железа, сульфид-ионов, взвешенных веществ. Их устраняют прибавлением к 100 мл исследуемой пробы 1 мл раствора сульфата цинка, растворы тщательно перемешивают. Затем рН пробы доводят до 10,5 прибавлением 25 %-го раствора гидроксида натрия или калия. После взбалтывания и образования хлопьев осадок отфильтровывают через фильтр Шотта. Фильтрат используют для определения аммиака. Увеличение объема жидкости за счет прибавленных реактивов учитывается при расчете.

Определение нитритов

Принцип метода. Наиболее чувствительным методом определения нитритов является метод Грисса. Он позволяет определять азот нитритов с точностью до 0,001 мг N/л.

Этот колориметрический метод основан на способности нитритов и сульфаниловой кислоты образовывать diaзосоединение в кислой среде. Реакция протекает по схеме: вначале получают diaзосоединение, а затем ярко окрашенные в красно-розовый цвет азосоединения при реакции с α -нафтиламином. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию нитритов.

Оборудование и реактивы. Мерные колбы ($V = 250$ мл), конические колбы ($V = 100$ мл), цилиндры Генера, пипетки 1 мл — 1 шт., 5 мл — 2 шт., водяная баня или термостат.

Реактив Грисса (готовят два раствора):

раствор сульфаниловой кислоты: 0,5 г $\text{SO}_3\text{HC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ растворяют при нагревании в 150 мл 12 %-й уксусной кислоты (плотность 1,04);

раствор α -нафтиламина: 0,25 г α -нафтиламина растворяют в нескольких каплях уксусной кислоты, затем смешивают со 150 мл 12 %-й уксусной кислоты.

Перед употреблением оба раствора смешивают в равных объемах. Раствор Грисса пригоден, если он бесцветен или имеет слаборозовый оттенок. Существует готовый (в виде порошка) реактив Грисса. В этом случае готовят 2 %-й раствор.

Стандартный раствор нитрита натрия, содержащий в 1 мл 1 мг азота нитритов: 0,4927 г NaNO_2 растворяют в 1 л дистиллированной воды. Для защиты нитрита натрия от разрушения микроорганизмами прибавляют 7 мл хлороформа или толуола к 1 л раствора. Иногда стандартный раствор готовят более разбавленным, чем указано. Но растворы с меньшей концентрацией азота нитритов малоустойчивы. Разбавлением стандартного раствора в 10 или 20 раз получают рабочие растворы, 1 мл которых содержит 0,01 или 0,005 мг азота нитритов соответственно. Разбавленные рабочие растворы готовятся перед определением.

Гидроксид алюминия. Растворяют 125 г алюминиевых квасцов в 1 л дистиллированной воды и осаждают гидроксид алюминия раствором аммиака. Осадок тщательно промывают.

Построение калибровочной кривой (при определении нитритов с использованием ФЭКа). Для ее построения берут 1, 2, 3... 10 мл рабочего раствора, что соответствует 0,0005; 0,0010; 0,0015 ... 0,0050 мг азота нитритов. Далее проводят определение нитритов с реактивом Грисса, определяют оптическую плотность растворов на ФЭКе (зеленый светофильтр, $\lambda = 520$ нм, $l = 1 - 5$ см) и строят калибровочную кривую — график зависимости оптической плотности раствора от содержания азота нитритов.

Ход определения. Готовят раствор для сравнения: берут от 1 до 5 мл рабочего раствора, 1 мл которого содержит 0,005 мг азота, и доводят до метки в мерной колбе на 100 мл дистиллированной водой. В другую мерную колбу ($V=100$ мл) наливают исследуемую воду. Приготовленные растворы переливают в конические колбы и в каждую прибавляют по 5 мл реактива Грисса. Содержимое колб перемешивают, ставят на водяную баню или термостат при температуре 60–70 °С на 15–20 минут. Растворы колориметрируют в цилиндрах Генера или на ФЭКе. Интенсивность окраски, а следовательно, концентрация азота нитритов в исследуемой воде и растворе для сравнения должны быть близ-

ки. В противном случае готовят новый раствор для сравнения или разбавляют исследуемую воду.

Содержание азота нитритов:

$$X = \frac{C_{\text{ст}} * n * h_{\text{ст}} * 1000}{h_u * V} \text{ мг N/л,}$$

где $C_{\text{ст}}$ — концентрация азота в рабочем растворе, мг/мл;

n — объем рабочего раствора, взятый для приготовления 100 мл раствора для сравнения, мл;

$h_{\text{ст}}$ — высота столба жидкости раствора для сравнения в цилиндре Генера при равенстве окрасок (объем), мл;

h_u — высота столба жидкости исследуемой воды в цилиндре Генера при равенстве окрасок (объем), мл;

1000 — пересчет на 1 л;

V — объем исследуемой воды взятой для определения, мл.

Если определение содержания нитритов в воде ведут на ФЭКе определяя оптическую плотность раствора, то содержание азота нитритов рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A * 1000}{V} \text{ мг N/л,}$$

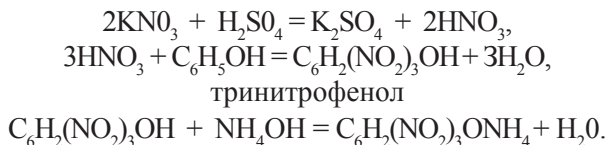
где A — содержание азота нитритов, определенное по калибровочной кривой, мг;

V — объем исследуемой воды, взятой на определение, мл.

Примечание. Определению азота нитритов мешают взвешенные вещества и мутность воды. В этом случае исследуемую воду перед анализом отфильтровывают. Если этого недостаточно, пробу следует осветлить коагулированием, используя для этой цели гидроксид алюминия.

Определение нитратов

Принцип метода. В основе этого метода лежит взаимодействие нитратов с серной кислотой. Вытесненная серной кислотой из соответствующей соли азотная кислота нитрирует фенол в тринитрофенол (пикриновую кислоту). Последний, реагируя с аммиаком, образует пикрат аммония, окрашивающий жидкость в желтый цвет. Интенсивность окраски зависит от концентрации нитратов в исследуемой воде.



Оборудование и реактивы. Фарфоровые чашки с пестиками, мерные колбы ($V = 100$ мл), цилиндры Генера, пипетки 1 мл — 2 шт., 5 мл — 1 шт., 10 мл — 5 шт., нагревательный прибор.

Сульфофеноловый реактив: 3 г чистого бесцветного фенола растворяют в 20 мл серной кислоты (плотность 1,84). Колбу со смесью фенола и серной кислоты закрывают воздушным холодильником, ставят на кипящую водяную баню и нагревают в течение 6 часов. Хранят в склянке из темного стекла.

Стандартный раствор нитрата калия, содержащий в 1 мл 0,1 мг азота: 0,7216 г KNO_3 растворяют в 1 л дистиллированной воды. Для консервации прибавляют 1 мл толуола или хлороформа.

Для получения рабочего раствора с меньшим содержанием азота нитрата стандартный раствор разбавляют в 10 или 20 раз, получая рабочие растворы, в 1 мл которых содержится 0,01 или 0,005 мг азота нитратов соответственно. Рабочие растворы готовят непосредственно перед определением.

15 %-й раствор аммиака: берут 60 мл 25 %-го раствора аммиака и доводят до 100 мл дистиллированной водой.

Построение калибровочной кривой (при определении нитратов на ФЭКе). В мерные колбы емкостью 100 мл вносят 0,1, 0,3, 0,5... 20 мл рабочего раствора, что соответствует 0,001, 0,003, 0,005... 0,2 мг азота нитратов, выпаривают и добавляют 2 мл сульфофенолового реактива, 10 мл дистиллированной воды и 6–7 мл аммиака. Растворы переносят в мерные колбы на 100 мл. Для построения калибровочной кривой измеряют оптические плотности окрашенных растворов на ФЭКе (синий светофильтр, $\lambda = 410$ нм; $l = 3$ –5 см) и строят калибровочную кривую — график зависимости оптической плотности от концентрации азота нитратов.

Ход определения. В зависимости от ожидаемого содержания нитратов в воде берут 10–100 мл исследуемой воды, помещают в фарфоровую чашку и упаривают на нагревательном приборе.

Затем чашку остужают. Параллельно упаривают рабочий раствор с известной концентрацией нитратов (1– 20 мл в зависимости от содержания нитратов в исследуемой воде). Упаривают осторожно, не допуская прокаливания сухого остатка. Сухой осадок исследуемой воды и рабочего раствора обрабатывают 1 мл сульфифенолового реактива, растирая его пестиком по всей поверхности фарфоровой чашки. Обрабатывают очень аккуратно и внимательно. Оставляют стоять чашки с пестиками 5–10 мин, затем прибавляют 10 мл дистиллированной воды, во избежание разбрызгивания содержимого чашек при последующей нейтрализации кислоты перемешивают и прибавляют по 10 мл 15 %-го раствора аммиака.

Окрашенные в желтый цвет растворы переносят в мерные колбы объемом 50 или 100 мл, обмывая чашку и пестик несколько раз дистиллированной водой. Доводят содержимое колб до метки дистиллированной водой.

Окраски исследуемого и рабочего растворов сравнивают сразу же в цилиндрах Генера или на ФЭКе.

Содержание азота нитратов:

$$X = \frac{C_{\text{ст}} * n * h_{\text{ст}} * 1000}{h_{\text{и}} * V} \text{ мг N/л,}$$

где $C_{\text{ст}}$ — концентрация азота в рабочем растворе, мг/мл;

n — объем рабочего раствора, взятого для определения ($n = 5$, если для испарения взят такой объем рабочего раствора), мл;

$h_{\text{ст}}$ — высота столба жидкости рабочего раствора в цилиндре Генера при равенстве окрасок (объем), мл;

$h_{\text{и}}$ — высота столба жидкости исследуемой воды в цилиндре Генера при равенстве окрасок (объем), мл;

1000 — пересчет на 1 л;

V — объем исследуемой воды, взятой для определения (испарения), мл.

В лабораторных условиях для определения содержания нитратов используется ФЭК. Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора после выпаривания и прибавления реактивов.

Содержание азота нитратов:

$$X = \frac{A * 1000}{V} \text{ мг N/л,}$$

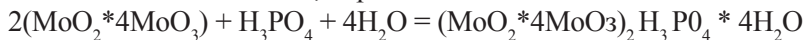
где А — содержание нитратов, определенное по калибровочной кривой, мг;

V — объем исследуемой воды, мл.

Примечание. Если исследуемая проба воды содержит взвешенные вещества или окрашена, ее предварительно обрабатывают суспензией гидроксида алюминия.

Определение неорганического фосфора (метод Дениже — Аткинса)

Принцип метода заключается в способности фосфатов образовывать с соединениями молибдена (VI) в присутствии хлорида олова комплексные соли, окрашенные в синий цвет.



Фосфор органических соединений сначала переводят в фосфаты нагреванием с концентрированной серной кислотой и затем колориметрически определяют суммарное содержание фосфатов (минерального и органического) в воде. По разности (суммарный — минеральный) можно вычислить количество фосфора в органических соединениях.

Оборудование и реактивы. Мерные колбы (V = 100 мл), пипетки 1 мл — 2 шт., 2 мл — 1 шт., 5 мл — 1 шт., 10 мл — 2 шт., цилиндры Генера, ФЭК.

Раствор молибдата аммония: 100 мл 10 %-го $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ смешивают с 300 мл 50 %-й по объему H_2SO_4 . Если раствор получится мутным, его необходимо профильтровать, помня, что обычная фильтровальная бумага загрязнена фосфорной кислотой. Поэтому ее предварительно промывают раствором серной кислоты (1:20), а затем отмывают от кислоты дистиллированной водой.

Раствор хлорида олова (II) (SnCl_2): 0,15 г металлического олова (фольги) растворяют в 2 мл концентрированной HCl , к которой в качестве катализатора прибавляют 1 каплю 4 %-го раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

После растворения фольги объем раствора доводят до 10 мл дистиллированной водой. При отсутствии фольги пользуются металлическим оловом. Мелкую стружку нагревают до 250 °C и сразу растирают в ступке до порошкообразного состояния.

Дальше поступают так же, как и с фольгой. Раствор должен быть свежеприготовленным.

Стандартный раствор гидрофосфата натрия, содержащий в 1 мл 0,1 мг P_2O_5 , 0,5047 г $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (х. ч.), растворяют в 1 л дистиллированной воды. При небольшом содержании фосфатов в исследуемой воде рекомендуется стандартный раствор разбавить в 10 или 20 раз. В результате получают рабочие растворы, где содержание фосфатов в 1 мл — 0,01 мг и 0,005 мг соответственно. Если содержание фосфора необходимо выразить не в форме P_2O_5 , а в форме P, то навеска для стандартного раствора должна быть увеличена в 2,31 раза.

1 %-й раствор гидроксида натрия: 1 г NaOH растворяют в 99 мл дистиллированной воды.

Построение калибровочной кривой (для определения фосфатов на ФЭКе). В мерную колбу емкостью 100 мл вносят 1, 2, 3...20 мл рабочего раствора, которые соответствуют 0,05, 0,1, 0,15...1 мг фосфатов, добавляют 50 мл дистиллированной воды и ведут определение. Для построения калибровочной кривой измеряют оптические плотности растворов на ФЭКе (красно-оранжевый светофильтр $\lambda = 670$ нм, $l = 1$ см) и строят калибровочную кривую — график зависимости оптической плотности от содержания фосфатов.

Ход определения. В мерную колбу объемом 100 мл наливают несколько мл исследуемой воды (в зависимости от содержания фосфатов), прибавляют при взбалтывании 2 мл раствора молибдата аммония, 4 капли раствора хлорида олова, доводят объем раствора до метки. Параллельно готовят растворы для сравнения: в мерную колбу вносят от 1 до 10 мл рабочего раствора, 2 мл раствора молибдата аммония и 4 капли хлорида олова, полученный раствор доводят дистиллированной водой до 100 мл. Растворы в колбах перемешивают. В присутствии фосфатов появляется синее окрашивание различной интенсивности в зависимости от их содержания. Через 5 мин после прибавления реактивов проводят колориметрирование в цилиндрах Генера или на ФЭКе. Содержание фосфатов:

$$X = \frac{C_{\text{ст}} * n * h_{\text{ст}} * 1000}{h_{\text{и}} * V} \text{ мг } P_2O_5/\text{л},$$

где $C_{\text{ст}}$ — концентрация фосфатов в рабочем растворе, мг/мл;
 n — объем рабочего раствора, взятого для приготовления
 100 мл раствора для сравнения, мл;
 $h_{\text{ст}}$ — высота столба жидкости рабочего раствора в цилиндре
 Генера при равенстве окрасок (объем), мл;
 h — высота столба жидкости исследуемой воды в цилиндре
 Генера при равенстве окрасок (объем), мл;
 1000 — пересчет на 1 л;
 V — объем исследуемой воды, взятой для определения
 (испарения), мл.

В лабораторных условиях для определения содержания фосфатов используется ФЭК. Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора после прибавления реактивов.

Содержание фосфатов:

$$X = \frac{A * 1000}{V} \text{ мг } P_2O_5 / \text{л},$$

где A — содержание фосфатов, определенное по калибровочной кривой, мг;

V — объем исследуемой воды, мл.

Определение органического фосфора

Фосфор органических соединений переводят в минеральный путем мокрого сжигания с концентрированной серной кислотой. Затем определяют его по методу Дениже — Аткинса.

Примечание. Определению мешает присутствие сероводорода и таких ионов, как сульфиды, хроматы, хромиты и арсенаты.

Мешающее влияние соединений кремния устраняют проведением реакции в кислой среде. В случае присутствия значительно количества соединений мышьяка их устраняют восстановлением сернистой кислотой или тиомочевинной. Азотную кислоту удаляют добавлением сульфаминовой кислоты.

Необходимо освободиться от взвешенных веществ. Достигается это фильтрацией воды через фильтр, промытый серной кислотой (1: 20) и затем анализируемой водой.

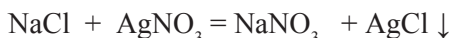
Если вода окрашена, необходимо при колориметрировании употреблять в качестве фона цветную бумагу, имитирующую

окраску воды. Цилиндр с раствором для сравнения располагают над окрашенной бумагой, а цилиндр с исследуемой водой — над белой бумагой. Цветность исследуемой воды можно устранить коагуляцией с сульфатом бария.

Определение хлоридов

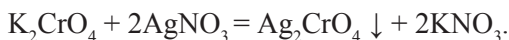
Объемный метод Мора с нитратом серебра

Принцип метода. Этот метод основан на образовании малорастворимого осадка хлорида серебра, получаемого по реакции:



В качестве индикатора добавляют хромат калия.

Хромат серебра (осадок красно-бурого цвета) не образуется до тех пор, пока в растворе все хлорид-ионы не перейдут в осадок хлорида серебра.



Это обусловлено большей растворимостью хромата серебра.

Оборудование и реактивы. Конические колбы ($V = 250$ мл), мерные колбы ($V = 100$ мл), пипетки 1 мл — 1 шт., 10 мл — 2 шт., бюретка для титрования ($V = 25$ мл).

Раствор хлорида натрия: 1 мл раствора содержит 1 мг хлорид-ионов; 1,6486 г NaCl (х. ч.) растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л.

Раствор нитрата серебра: 4,791 г AgNO_3 растворяют в мерной колбе в 1 л дистиллированной воды.

Раствор хромата калия: 100 г K_2CrO_4 растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют по каплям раствор AgNO_3 до появления слабого красно-бурого осадка. Через 1–2 дня раствор фильтруют и доводят объем до 1 л.

Определение поправки на молярную концентрацию эквивалента нитрата серебра

В мерную колбу наливают 10 мл раствора хлорида натрия и доводят объем до 100 мл дистиллированной водой, раствор переливают в коническую колбу для титрования, прибавляют 1 мл хромата калия и титруют при постоянном перемешивании

раствором нитрата серебра до появления устойчивого красно-бурого осадка. Определение поправки (K) повторяют 3 раза.

$$K = \frac{10}{V},$$

где 10 — объем хлорида натрия, мл;

V — объем раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование, мл.

Ход определения. В зависимости от содержания в исследуемой воде хлорид-ионов берут от 10 до 100 мл воды. Если содержание хлорид-ионов значительно, то объем исследуемой воды берут меньше 100 мл и доводят до 100 мл дистиллированной водой. Прибавляют 1 мл раствора хромата калия и титруют при постоянном перемешивании раствором нитрата серебра до перехода окраски из желтой в устойчивую красно-буроватую. Оттитрованную пробу следует оставить в качестве свидетеля для получения более точных результатов при последующих титрованиях исследуемых проб (не менее 3 раз). Содержание хлоридов:

$$X = \frac{v * 1 * K * 1000}{V} \text{ мг Cl/л,}$$

где v — объем раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование пробы, мл;

1 — масса хлорид-ионов, эквивалентная массе катионов серебра, содержащихся в 1 мл раствора нитрата серебра:

K — поправка на концентрацию раствора нитрата серебра:

V — объем исследуемой воды, взятой для анализа, мл.

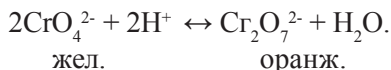
Примечание. Определению хлорид-ионов мешают сероводород, сульфид-ион, органические вещества, очень высокая кислотность и щелочность исследуемой воды (реакция среды; не должна выходить за пределы pH 6–10), большое содержание ионов железа, цветность воды. В этих случаях воду предварительно нейтрализуют бикарбонатом натрия или азотной кислотой; ионы железа осаждают оксидом цинка и затем осадок отфильтровывают; сульфиды окисляют перманганатом калия на холоду; органические вещества окисляют перманганатом калия при нагревании. Окислять можно и пероксидом водорода (2 мл на 100 мл воды при кипячении в течение 10 мин).

Определение сульфатов

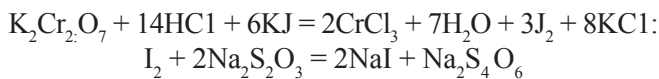
Объемный метод. При добавлении хромата бария к воде, содержащей сульфат-ион, происходит реакция ионного обмена:



Вследствие того, что $\text{PP}(\text{BaCrO}_4) < \text{PP}(\text{BaSO}_4)$, в растворе появляется дихромат-ион в количестве, эквивалентном сульфат-иону. Реакция протекает в кислой среде и хромат-ион переходит в дихромат-ион, что можно наблюдать по изменению цвета раствора до буроватого:



Образовавшийся дихромат-ион определяют йодометрически, оттитровывая выделившейся йод тиосульфатом натрия



Оборудование и реактивы. Нагревательный прибор, конические колбы ($V = 250$ и 500 мл), мерные колбы ($V = 100$ и 250 мл), пипетки 1 мл — 3 шт., 5 мл — 1 шт., 10 мл — 2 шт., воронки, бюретка для титрования ($V = 25$ мл).

Соляная кислота $2,5$ N ($2,5$ моль-экв/л): берут $20,8$ мл концентрированной соляной кислоты (плотность $1,17$) и доводят до 100 мл дистиллированной водой.

Суспензия хромата бария (BaCrO_4): берут $19,44$ г хромата калия (K_2CrO_4) (х. ч.), $22,44$ г хлорида бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (х. ч.) и растворяют каждый из них в 1 л дистиллированной воды. Затем нагревают до кипения и сливают оба раствора в мерную колбу на 3 л. Обе литровые колбы ополаскивают дистиллированной водой и выливают содержимое в трехлитровую колбу. Дают некоторое время постоять, чтобы жидкость над осадком хромата бария посветлела, затем ее сливают. Оставшийся осадок промывают 3 – 5 раз дистиллированной водой и переносят в мерную колбу, доводят объем суспензии до 1 л дистиллированной водой.

5 мл суспензии хромата бария осаждают 96 мг SO_4^{2-} , Используют и готовый хромат бария (х. ч.). Тогда берут 0,5 г хромата бария на 200 мл исследуемой воды.

10 %-й раствор йодида калия: 10 г KI растворяют в 90 мл дистиллированной воды. Этот раствор необходимо хранить в темноте.

5 %-й раствор аммиака: берут 20 мл 25 %-го раствора аммиака и доводят объем до 100 мл дистиллированной водой.

Раствор тиосульфата натрия 0,05 N (0,05 моль-экв/л): растворяют 12,40 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ дистиллированной водой в мерной колбе на 1 л.

2 %-й раствор крахмала: 2 г крахмала растворяют в 100 мл теплой дистиллированной воды и доводят до кипения. Раствор должен быть свежеприготовленным.

Ход определения. Для определения сульфатов в коническую колбу объемом 300–400 мл берут 200 мл исследуемой воды. Если исследуемой воды меньше, то ее объем доводят дистиллированной водой до 200 мл. Нагревают до кипения, а затем прибавляют осторожно, понемногу 5 мл взболтанной суспензии хромата бария и 1 мл 2,5 N раствора соляной кислоты. Оставляют жидкость кипеть еще 3–4 мин. Появляется желто-красная или бурая окраска жидкости.

Затем, прекратив нагревание, нейтрализуют горячую жидкость 5 %-м раствором аммиака, добавляя его по каплям, до перехода окраски из буроватой в лимонно-желтую. Для удаления избытка аммиака раствор продувают с помощью пипетки и груши. Необходимо, чтобы раствор имел слабощелочную реакцию. Это проверяют с помощью универсальной индикаторной бумаги. Остывшую пробу переносят количественно в мерную колбу объемом 250 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Содержимое мерной колбы взбалтывают и фильтруют через складчатый фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата. Из фильтрата в мерную колбу отбирают 100 мл раствора, переливают в коническую колбу с притертой пробкой. Затем прибавляют 10 мл 10 %-го раствора йодида калия и 10 мл 2,5 N раствора соляной кислоты и оставляют пробу в темноте в прохладном месте в течение 15–20 мин. После этого выделившийся йод оттитро-

вывают 0,05 N раствором тиосульфата натрия до слабо-желтого цвета. Затем приливают 1 мл 2 %-го раствора крахмала и заканчивают титрование при исчезновении синей окраски. Объем 0,05 N раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, эквивалентен содержанию сульфат-иона в исследуемой воде.

Содержание сульфатов в воде:

$$X = \frac{96 * V_1 * 0.05 * 2.5 * 1000}{V_2 * 3} \text{ мг SO}_4^{2-} / \text{л},$$

где 96 — молярная масса сульфат-иона, г/моль;

V_1 — объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование, мл;

0,05 — концентрация тиосульфата натрия, N (моль-экв/л);

2,5 — коэффициент, учитывающий, что из 250 мл исследуемого раствора на титрование взято 100 мл;

1000 — пересчет в мг/л;

3 — число эквивалентов хромата калия;

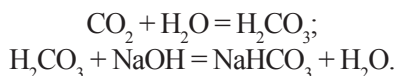
V_2 — объем исследуемой пробы воды, мл.

Примечание. Для определения сульфатов используют и весовой метод. Содержащиеся в природной воде сульфат-ионы образуют малорастворимый сульфат бария, который определяют количественно.

Осадок сульфата бария отфильтровывают, освобождают от посторонних примесей путем прокаливания и взвешивают.

Определение свободной угольной кислоты (растворенного углекислого газа)

Принцип метода. К пробе прибавляют индикатор фенолфталеин и осторожно титруют раствором щелочи до слабо-розового цвета (бурное перемешивание недопустимо, т. к. сопровождается растворением углекислого газа из воздуха). Свободную угольную кислоту переводят в бикарбонаты. Конец реакции фиксируется по изменению цвета индикатора (pH 8,37):



Объем раствора щелочи, пошедшей на титрование, эквивалентен содержанию свободной угольной кислоты.

Оборудование и реактивы. Конические колбы ($V = 250$ мл), пипетка 20 мл — 1 шт., мерный цилиндр, бюретки для титрования ($V = 25$ мл).

Гидроксид натрия 0,02 N (0,02 моль-экв/л): 0,8 г NaOH растворяют в 1 л дистиллированной воды.

Индикатор фенолфталеин: 1 %-й спиртовой раствор (спирт 60 %-й).

Соляная кислота 0,1 N (0,1 моль-экв/л): 8,9 мл соляной кислоты (плотность 1,17) разбавляют дистиллированной водой и доводят до 1 л.

Определение молярной концентрации эквивалента гидроксида натрия

В коническую колбу пипеткой наливают 20 мл раствора гидроксида натрия, прибавляют 3 капли индикатора фенолфталеина. Титруют раствором соляной кислоты, концентрация которой установлена по раствору буры, до исчезновения розовой окраски индикатора.

$$C_{(\text{NaOH})} = \frac{V_1 \times 0.1}{V_2},$$

где $C(\text{NaOH})$ — концентрация раствора гидроксида натрия, N (моль-экв/л);

V_1 — объем 0,1 N соляной кислоты, пошедший на титрование, мл;

0,1 — концентрация раствора соляной кислоты, N (моль-экв/л);

V_2 — объем раствора гидроксида натрия, взятый для титрования, 20 мл.

Ход определения. В коническую колбу осторожно наливают 100 мл исследуемой воды. Прибавляют 4 капли индикатора фенолфталеина и титруют пробу из бюретки 0,02 N раствором гидроксида натрия до слабо-розового окрашивания, которое не изменяется в закрытой колбе в течение 5 минут.

Содержание свободной угольной кислоты:

$$X = \frac{44 * C_{\text{NaOH}} * V_1 * 1000}{V_2} \text{ мг CO}_2/\text{л},$$

где 44 — коэффициент, полученный из расчета, что 1 моль угольной кислоты эквивалентен 44 г углекислого газа;

$C(\text{NaOH})$ — концентрация раствора гидроксида натрия, N (моль-экв/л):

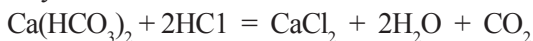
V_1 — объем гидроксида натрия, пошедший на титрование, мл;

1000 — пересчет на мг/л:

V_2 — объем исследуемой воды, мл.

Определение содержания гидрокарбонатов

Принцип метода. Бикарбонат-ионы определяют титрованием исследуемой воды кислотой:



Конец реакции определяют по изменению цвета индикатора метилоранжа из желтого в розовый (pH 4,46).

Оборудование и реактивы. Конические колбы ($V = 250$ мл), пипетка 20 мл — 1 шт., мерный цилиндр, бюретки для титрования $V 25$ мл — 2 шт.

Соляная кислота 0,1 N (0,1 моль-экв/л): 8,9 мл соляной кислоты (плотность 1,17) разбавляют в 1 л дистиллированной воды.

Индикатор: 0,1 %-й водный раствор метилоранжа.

Раствор буры 0,05 N (0,05 моль-экв/л): 7,7 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и затем доводят объем до 1 л.

Свидетель: подкисленная дистиллированная вода с метилоранжем в плотно закрытой конической колбе (pH = 4).

Определение молярной концентрации эквивалента соляной кислоты

В три колбы пипеткой наливают по 20 мл 0,1 N соляной кислоты. В каждую колбу добавляют по 3 капли индикатора метилоранжа. Раствор кислоты окрашивается в розовый цвет.

Соляную кислоту титруют раствором буры, прибавляя последнюю по каплям до появления желтой окраски раствора от одной прибавленной капли.

$$C_{(\text{HCl})} = \frac{V_1 \times 0.5}{V_2},$$

где $C_{(\text{HCl})}$ — концентрация соляной кислоты, N (моль-экв/л);

V_1 — объем раствора буры, пошедший на титрование, мл;

0,05 — концентрация раствора буры, N (моль-экв/л);

V_2 — объем раствора соляной кислоты, взятый для титрования, 20 мл.

Ход определения. В коническую колбу наливают 100 мл исследуемой воды, прибавляют 3 капли индикатора метилоранжа и титруют 0,1 N раствором соляной кислотой до появления у индикатора цвета, аналогичного цвету свидетеля (из желтого в розовый).

Содержание бикарбонатов в исследуемой воде:

$$X = \frac{44 * C_{HCl} * V_1 * 1000}{V_2} \text{ мг CO}_2/\text{л},$$

где 44 — коэффициент, полученный из расчета, что 1 моль бикарбоната при действии 1 моль соляной кислоты эквивалентен 44 г углекислого газа;

$C(HCl)$ — концентрация раствора соляной кислоты, N (моль-экв/л);

V_1 — объем раствора соляной кислоты, пошедшей на титрование, мл;

1000 — пересчет на мг/л;

V_2 — объем исследуемой воды, мл.

Определение щелочности

Оборудование и реактивы. Конические колбы (V — 250 мл), мерный цилиндр, бюретки для титрования 25 мл — 2 шт.

Соляная кислота 0,1 N (0,1 моль-экв/л): 8,9 мл соляной кислоты (плотность 1,17) разбавляют в 1 л дистиллированной воды.

Смешанный индикатор: 1 г метилоранжа и 2,5 г индигокармина растворяют в 1 л дистиллированной воды.

Индикатор: 0,1 %-й водный раствор метилоранжа.

Индикатор: 1 %-й спиртовой раствор фенолфталеина (спирт 60 %-й).

Раствор буры 0,05 N (0,05 моль-экв/л): 7,7 г $Na_2B_4O_7$ растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и затем доводят объем до 1 л.

Определение молярной концентрации эквивалента соляной кислоты

В три колбы из бюретки наливают по 20 мл 0,1 N соляной кислоты. В каждую колбу добавляют по 4 капли индикатора метилоранжа. Раствор кислоты окрашивается в розовый цвет.

Соляную кислоту титруют бурой, прибавляя последнюю по каплям до появления желтой окраски раствора от одной прибавленной капли раствора буры.

$$C_{\text{(HCl)}} = \frac{V_1 \times 0.5}{V_2},$$

где $C_{\text{(HCl)}}$ — концентрация соляной кислоты, N (моль-экв/л);

V_1 — объем раствора буры, пошедший на титрование, мл;

0,05 — концентрация раствора буры, N (моль-экв/л);

V_2 — объем раствора соляной кислоты, взятый для титрования, 20 мл.

Ход определения. В коническую колбу наливают 100 мл воды, добавляют 3 капли индикатора фенолфталеина. Если появится розовое окрашивание, природную воду титруют 0,1 N раствором соляной кислоты до обесцвечивания. Затем к раствору добавляют 5 капель смешанного индикатора и продолжают титровать до перехода окраски из зеленой в фиолетовую (pH 3,7). При титровании зеленый цвет раствора сначала переходит в серый, а затем от одной капли соляной кислоты — в фиолетовый. Если при добавлении индикатора фенолфталеина розового окрашивания не наблюдается, то титруют сразу со смешанным индикатором.

Число мл 0,1 N раствора соляной кислоты соответствует значению общей щелочности в мг-экв/л (при $K = 1$).

Определение жесткости воды

Трилонометрический метод

Принцип метода. Основан на способности растворов комплексонов, в частности трилона Б (двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты — $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$), образовывать с ионами металлов прочные внутрикомплексные соединения. При титровании природной воды раствором трилона Б используют металл-индикаторы, которые с ионами образуют окрашенные

соединения, но менее прочные, чем с трилоном Б. При достижении эквивалентной точки происходит изменение окраски, т. к. все ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} будут связаны с комплексом. Используют хромоген или хром темно-синий кислотный. Они чувствительны и к присутствию некоторых других ионов металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}). Последние мешают определению ионов кальция и магния, поэтому их необходимо устранить.

Оборудование и реактивы. Конические колбы ($V = 250$ мл), пипетки 1 мл — 1 шт., 5 мл — 1 шт., 10 мл — 1 шт., бюретка для титрования ($V = 25$ мл), мерные колбы ($V = 100$ мл).

Трилон Б 0,1 N (0,1 моль-экв/л): 18,612 г трилона Б растворяют и доводят до 1 л дистиллированной водой. Раствор отфильтровывают.

Сульфат магния 0,1 N (0,1 моль-экв/л): 1,232 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

Хлоридно-аммиачный буфер: смешивают 100 мл 20 % NH_4Cl со 100 мл 20 % NH_4OH и доводят объем раствора до 1 л дистиллированной водой.

Раствор сульфида натрия ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$): 1–2 г сульфида натрия растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

Гидроксилламин солянокислый ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$): 1 г растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

Индикатор хром темно-синий кислотный: 0,5 г хрома индикатора растворяют в 10 мл хлоридно-аммиачного буфера, доводят до 100 мл этиловым спиртом.

Проверка дистиллированной воды на содержание в ней ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Берут 100 мл дистиллированной воды, приливают к ней 5 мл хлоридно-аммиачного буфера и 6 капель индикатора хрома темно-синего кислотного и перемешивают. Если ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} отсутствуют, то вода в присутствии индикатора окрашивается в синий цвет. Если вода приняла красно-фиолетовую окраску, то ее титруют раствором трилона Б. Объем, пошедшей на титрование дистиллированной воды, не должен превышать 1–2 капель.

Определение поправки на молярную концентрацию эквивалента трилона Б. Берут 10 мл 0,1 N раствора сернокислого магния и доводят объем до 100 мл дистиллированной водой. За-

тем переливают в коническую колбу, прибавляют 5 мл хлоридно-аммиачного буфера, 6 капель индикатора хрома темно-синего кислотного и медленно титруют 0,1 N раствором трилона Б до перехода окраски из розовой в устойчивую синюю.

$$K = \frac{V}{V_1},$$

где K — поправка на молярную концентрацию эквивалента трилона Б;

V — объем раствора сульфата магния — 10 мл;

V₁ — объем раствора трилона Б, пошедший на титрование раствора сернокислого магния.

Ход определения. Пробу природной воды берут объемом от 10 до 100 мл, различные объемы исследуемой воды берут в зависимости от величины общей жесткости.

Жесткость воды по О. А. Алекину

Объем воды для анализа, мл

до 1,5 мг-экв/л	— очень мягкая	100
1,5–3,0 мг-экв/л	— мягкая	100
3,0–6,0 мг-экв/л	— умеренно жесткая	50
6,0–9,0 мг-экв/л	— жесткая	25
более 9,0	— очень жесткая	10

Исследуемую воду объемом менее 100 мл следует довести до этого объема дистиллированной водой.

Если в исследуемой воде присутствуют ионы меди, цинка и марганца, для их устранения к отобранной пробе прибавляют 1 мл раствора сульфида натрия и 5 капель солянокислого гидроксилamina. Затем вносят 5 мл хлоридно-аммиачного буфера и 6 капель индикатора — хрома темно-синего кислотного. После этого пробу титруют 0,1N раствором трилона Б до получения синей окраски от одной прибавленной капли.

Жесткость исследуемой воды:

$$X = \frac{v * 1 * K * 1000}{V} \text{ мг-экв/л,}$$

где v — объем трилона Б, пошедший на титрование, мл;

0,1 — концентрация раствора трилона Б, N (моль-экв/л);

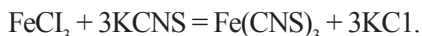
K — поправка на нормальность раствора трилона Б;

1000 — пересчет на 1 л;

V — объем пробы исследуемой воды, мл.

Определение железа

Принцип метода. Наиболее распространенным методом определения ионов железа (III) в воде является колориметрический с роданидом калия:



Роданид железа (III) $[\text{Fe}(\text{CNS})_3]$ в кислой среде красного цвета. Воду, содержащую ионы железа (III), подкисляют соляной кислотой и добавляют роданид аммония. Раствор окрашивается в красный цвет различной интенсивности в зависимости от концентрации ионов железа (III).

Оборудование и реактивы. Конические колбы ($V = 250$ мл), мерные колбы ($V = 100$ мл), пипетки 1 мл — 1 шт., 2 мл — 3 шт., 5 мл — 1 шт., нагревательный прибор, цилиндры Генера, ФЭК.

Стандартный раствор ионов железа (III): 0,8636 г железо-аммонийных квасцов $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ растворяют в 1 л дистиллированной воды. Кристаллы должны быть светло-фиолетового цвета. Отсутствие окраски свидетельствует о потере кристаллизационной воды. 1 мл такого раствора содержит 0,1 мг ионов железа (III).

50 %-й раствор роданида аммония (NH_4CNS) или калия (KCNS).

Соляная кислота (1:1): 1 объем соляной кислоты (плотность 1,17) растворяют в одном объеме дистиллированной воды.

Бертолетова соль (KClO_3) или пероксодисульфат аммония или калия ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) в кристаллах.

Построение калибровочной кривой (для определения ионов железа (III) на ФЭКе). В мерную колбу емкостью 100 мл вносят 0,5... 2 мл стандартного раствора, которые соответствуют 0,05... 0,2 мг ионов железа (III), доводят объем до 100 мл дистиллированной водой и проводят определение. Для построения калибровочной кривой измеряют оптические плотности раство-

ров на ФЭКе (зеленый светофильтр, $\lambda = 540$ нм, $l = 1$ см) и строят калибровочную кривую — график зависимости оптической плотности от концентрации ионов железа (III).

Ход определения

Определение ионов железа (III)

Для определения готовят рабочие растворы из железо-аммонийных квасцов. Для этого берут 3–4 мерные колбы на 100 мл, в которые вносят от 0,5 до 2 мл стандартного раствора и доводят объем до 100 мл дистиллированной водой. Затем в мерную колбу на 100 мл наливают исследуемой воды. Во все колбы прибавляют 2 мл соляной кислоты и 2 мл раствора роданида аммония и перемешивают. Появляется красное окрашивание. Сравнение интенсивности окрасок производят немедленно в цилиндрах Генера или на ФЭКе.

Содержание ионов железа (III):

$$X = \frac{C_{\text{ст}} * n * h_{\text{ст}} * 1000}{h_{\text{и}} * V} \text{ мг Fe}^{3+} / \text{л},$$

где $C_{\text{ст}}$ — концентрация ионов железа (III) в рабочем растворе, мг/мл;

n — объем стандартного раствора, взятого для приготовления рабочего раствора, мл;

$h_{\text{ст}}$ — высота столба жидкости рабочего раствора в цилиндре Генера при равенстве окрасок (объем), мл;

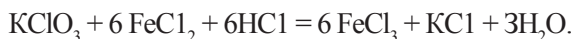
$h_{\text{и}}$ — высота столба жидкости исследуемого раствора в цилиндре Генера при равенстве окрасок (объем), мл;

V — объем исследуемой воды, взятый для анализа, мл;

1000 — пересчет на 1 л.

Определение совместного содержания ионов железа (III) и ионов железа (II)

Роданид аммония дает красное окрашивание только с ионами железа (III), поэтому ионы железа (II) необходимо сначала окислить. Для этой цели используют бертолетову соль, а окисление проводят при нагревании.



В мерную колбу на 100 мл наливают до метки природной воды, а две другие заполняют стандартным раствором ионов же-

леза (III) (1 и 5 мл) и доводят объем до 100 мл дистиллированной водой. Переливают растворы в конические колбы и во все добавляют по 2 мл соляной кислоты и несколько кристаллов бертолетовой соли (на кончике скальпеля) и кипятят в течение 10–15 мин. После охлаждения содержимое переливают в цилиндры Генера. Стенки колб ополаскивают небольшими порциями дистиллированной воды, и смывные воды также выливают в цилиндр. Затем в каждый цилиндр прибавляют 2 мл раствора роданида аммония, перемешивают и колориметрируют.

Содержание ионов железа (III) (общее):

$$X = \frac{C_{\text{ст}} * n * h_{\text{ст}} * 1000}{h_{\text{и}} * V} \text{ мг Fe}^{3+}/\text{л},$$

где $C_{\text{ст}}$ — концентрация ионов железа (III) в рабочем растворе, мг/мл;

n — объем стандартного раствора, взятого для приготовления рабочего раствора, мл;

$h_{\text{ст}}$ — высота столба жидкости рабочего раствора в цилиндре Генера при равенстве окрасок (объем), мл;

$h_{\text{и}}$ — высота столба жидкости исследуемого раствора в цилиндре Генера при равенстве окрасок (объем), мл;

V — объем исследуемой воды, взятый для анализа, мл.

1000 — пересчет на 1 л.

В лабораторных условиях для определения содержания ионов железа (III) используется ФЭК. Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора после прибавления реактивов.

Содержание ионов железа (III):

$$X = \frac{A * 1000}{V} \text{ мг Fe}^{3+}/\text{л},$$

где A — содержание ионов железа (III), определенное по калибровочной кривой, мг;

V — объем исследуемой воды, мл;

1000 — пересчет на 1 л.

Содержание ионов железа (II) находят по разнице.

Примечание. При определении разных форм железа необходимо соблюдать ряд предосторожностей. При взятии проб

воды следует избегать перемешивания пробы с воздухом, чтобы не окислить ионы железа (II) в ионы железа (III). Определять ионы железа (II) необходимо на месте отбора пробы.

16. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Под загрязнением водных ресурсов понимают любые изменения физических, химических и биологических свойств воды в водоемах в связи со сбрасыванием в них жидких, твердых и газообразных веществ, которые делают (или могут сделать) воду данных водоемов опасной для живых организмов (включая человека) и/или непригодной в хозяйственных целях.

Загрязнение поверхностных и подземных вод можно классифицировать следующим образом:

механическое — повышение содержания механических примесей, свойственное в основном поверхностным видам загрязнений;

химическое — наличие в воде органических и неорганических веществ токсического и нетоксического действия;

бактериальное и биологическое — наличие в воде разнообразных патогенных микроорганизмов, грибов и мелких водорослей;

радиоактивное — наличие радиоактивных веществ в поверхностных или подземных водах;

тепловое — выпуск в водоемы подогретых вод тепловых и атомных электростанций.

Основными источниками загрязнения и засорения водоемов являются недостаточно очищенные сточные воды. Загрязняющие вещества, попадая в природные водоемы, приводят к качественным изменениям воды, которые проявляются в изменении химического состава природной воды, в наличии плавающих на поверхности воды веществ и накоплении их в донных отложениях.

Утилизация и обезвреживание сточных вод составляет одну из самых важных экологических проблем настоящего времени, и в этом направлении разработано множество разнообразных технологических приемов, в основе которых лежат физико-химические или биохимические процессы деградации вредных компонентов сточных вод.

Механическая очистка

Применяется, как правило, на 1-ом этапе очистки для извлечения грубодисперсных примесей и нефтепродуктов. Эффективность составляет 50–99 %.

Процеживание осуществляется с помощью решеток (неподвижные, малогабаритные, вертикальные, наклонные). Для извлечения задержанных загрязнений при этих решетках устанавливаются дробилки. Ширина прозоров решеток должна быть не более 16 мм при скорости движения жидкости 0,6–0,9 м/с.

Отстаивание протекает в аппаратах (отстойниках) периодического или непрерывного действия.

Отстойники периодического действия в большинстве случаев представляют собой низкие резервуары без перемешивающих устройств. В этих аппаратах подача суспензии, слив осветленной жидкости и удаление осадка происходят периодически. При выделении из сточных вод нефтепродуктов отстойники (маслоотстойники, нефтеловушки) часто оборудуются устройствами для подогрева сточной воды.

Осаждение в гидроциклонах (по принципу действия ничем не отличаются от соответствующих агрегатов для очистки газов). Гидроциклоны предназначены для выделения из сточных вод примесей с гидравлической крупностью² 5–25 мм/сек. Используются напорные и низконапорные (открытые) гидроциклоны.

Фильтрацию применяют как на предварительной, так и на завершающей стадии очистки воды от взвеси. При фильтровании через слой фильтрующего материала взвешенные вещества могут задерживаться на поверхности фильтрующего слоя (пленочное фильтрование), в порах фильтрующего слоя и одновременно на поверхности и в порах загрузки.

Фильтрующие центрифуги, как правило, применяются для обезвоживания осадка. Применяется два вида — периодического и непрерывного действия.

Флотация. Имеет широкое применение в водоочистке. Флотационные процессы определяются как процессы молекулярного

² Скорость оседания частицы в воде характеризует диаметр, форму и плотность частиц.

прилипания частиц флотируемого материала к поверхности раздела двух фаз — чаще всего газа и воды. Суть способа заключается в создании перенасыщенного раствора воздуха в сточной воде. Выделяющиеся пузырьки воздуха поднимаются вверх, к ним прилипают загрязнения, на поверхности флотатора образуется пенный слой, который удаляется.

Способы флотационной очистки и приемы.

1. Флотация при выделении воздуха из раствора:
 - а) вакуумные установки;
 - б) напорные установки;
 - в) эрлифтные установки (с подсосом воздуха).
2. Флотация с механическим диспергированием воздуха:
 - а) импеллерные установки (получение пузырьков определенной величины);
 - б) безнапорные установки;
 - в) пневматические установки.
3. Флотация при подаче воздуха через пористые материалы.
4. Электрофлотация.
5. Биологическая флотация.
6. Химическая флотация.

Основное назначение флотации — удаление из воды взвесей, нефтепродуктов, жиров. Эффективность очистки может достигать 99 %.

Химическая очистка

При химической очистке используются реагенты, воздействие которых на воду изменяет ее физико-химические показатели. При химической очистке достигается глубокая очистка вод с извлечением растворенных примесей. Эффективность очистки может достигать практически 99,99 %. К химическим методам относятся следующие:

Нейтрализация. Санитарными нормами предусмотрен сброс нейтральных промышленных сточных вод в канализацию или в открытый водоем. По степени активности сточные воды промышленных предприятий делятся на сильноокислые ($\text{pH} < 6$); слабоагрессивные (слабокислые — $\text{pH} = 6,0 \dots 6,5$); неагрессивные ($\text{pH} = 6,5 \dots 8,0$); слабощелочные ($\text{pH} = 8,0 \dots 9,0$); сильнощелочные ($\text{pH} > 9,0$).

Способы нейтрализации:

- взаимная нейтрализация кислых и щелочных сточных вод;
- нейтрализация реагентами;
- фильтрование через нейтрализующие материалы (известняк, доломит, магнезит, обожженный магнезит — MgO).

Окисление и восстановление. Сточные воды окисляются хлором, диоксидом хлора, озоном, техническим кислородом и кислородом воздуха.

Наиболее распространен метод окисления цианидов с помощью хлора. Окисление проводят до образования простейших продуктов реакции.

Восстановление применяют для очистки сточных вод от токсичных соединений, которые в восстановленной форме менее токсичны. Восстановление проводят солями железа, газообразным оксидом серы.

Сжигание. В основе метода лежат термоокислительные реакции. Вода в распыленном состоянии вводится в высокотемпературную зону (800–900 °C), где она испаряется, органические примеси сгорают, а минеральные образуют твердые расплавленные частицы, которые выводятся из рабочей зоны. Этот метод целесообразно применять:

- при обработке небольшого количества сточных вод, содержащих органические загрязнения;
- при извлечении из сточных вод ценных минеральных примесей;
- при наличии горячих производственных отходов, которые могут использоваться вместо топлива.

Физико-химическая очистка

Играет значительную роль при очистке производственных сточных вод. Этот подход применяется как самостоятельно, так и в сочетании с другими методами очистки.

Экстракция. Применяется для очистки сточных вод, содержащих большое количество растворенных органических веществ, имеющих техническую ценность (фенолы, жирные кислоты). Экстракцию (извлечение) проводят, как правило, органическими реагентами (экстрагентами). Метод основан на рас-

пределении загрязняющего вещества в смеси двух взаимонерастворимых жидкостей соответственно его растворимости в них. Сконцентрированное в экстрагенте вещество отделяется от растворителя и может быть утилизировано или использовано в технологических процессах.

Сорбция. Это процесс поглощения вещества из сточных вод твердым телом или жидкостью. Поглощающее вещество называется сорбентом, а поглощаемое — сорбатом. Различают поглощение вещества всей массой жидкого сорбента (абсорбция) и поверхностным слоем твердого или жидкого сорбента (адсорбция). Сорбция, сопровождаемая химическим взаимодействием сорбента и сорбата, называется хемосорбцией.

Применяется для очистки сточных вод от многокомпонентных смесей. В качестве сорбентов применяют кокс, торф, силикагели, активированные угли. Сорбция — процесс обратимый, т. е. сорбат может переходить из сорбента обратно в раствор. Это позволяет восстанавливать сорбенты после процесса сорбции. При использовании этого метода для очистки слабо концентрированных сточных вод достигается очень высокая степень очистки (до 99,99 % в бытовых фильтрах).

Ионный обмен. В основу способа положена ионообменная адсорбция. При обработке сточной воды преимущественно адсорбируются катионы или анионы, которые заменяются на эквивалентное количество ионов того же знака из адсорбента. При этом раствор остается электронейтральным. По знаку заряда обменивающихся ионов иониты делят на катиониты и аниониты, проявляющие соответственно кислотные и основные свойства. Иониты делятся на природные, искусственные и синтетические. В практике водоподготовки чаще используют синтетические органические иониты — ионообменные смолы. Использование этого метода позволяет извлекать и утилизировать ценные примеси (соединения мышьяка, фосфора, хром, цинк, свинец, ртуть и др. металлы). Этим методом можно очищать воду до значений ПДК соответствующих примесей с последующим ее использованием в технологических процессах или системах оборотного водоснабжения.

Коагуляция и флокуляция. Коагуляция — один из наиболее распространенных способов обработки природных и сточных вод. Это процесс укрупнения дисперсных частиц в результате их взаимодействия между собой и объединения в более крупные агрегатные соединения. В очистке вод коагуляцию применяют для ускорения процесса осаждения тонкодисперсных примесей и эмульгированных веществ. Коагуляция частиц может происходить самопроизвольно или под влиянием химических и физических процессов. При очистке воды, как правило, применяют специальные вещества — коагулянты. В качестве коагулянтов используют сульфат алюминия, алюминат натрия, гидроксохлорид алюминия, сульфат железа, хлорное железо и др. Коагулянты в воде образуют хлопья гидроксидов металлов, которые способны сорбировать коллоидные и взвешенные частицы на своей поверхности и агрегатировать их с последующим оседанием под действием сил тяжести.

Флокуляция — это процесс агрегации взвешенных частиц при добавлении в сточную воду высокомолекулярных соединений, называемых флокулянтами. Основным отличием от коагуляции является то, что агрегация происходит не только при непосредственном контакте частиц, но и в результате взаимодействия молекул, адсорбированных на частицах флокулянта. Флокуляцию проводят для интенсификации процесса образования хлопьев гидроксидов металлов и, соответственно, повышения скорости их осаждения.

Наиболее распространенный флокулянт — полиакриламид (ПАА).

Электролиз и электродиализ. Основу электролиза составляют два процесса — анодное окисление и катодное восстановление. На аноде, выполненном из материалов, не подвергающихся электролитическому растворению (платина, графит, уголь), выделяется кислород и галогены, а также окисляются некоторые органические вещества. В прикатодной области происходит выделение газообразного водорода и восстановление некоторых положительно заряженных ионов. Процесс очистки сточных вод электродиализом основан на разделении ионизированных ве-

ществ под действием электродвижущей силы, создаваемой в растворе по обе стороны мембраны. Процесс осуществляется в электродиализаторах. Этот процесс широко используют для опреснения соленых вод, в последнее время он стал использоваться для очистки промышленных сточных вод.

Магнитная обработка. Эта обработка применяется прежде всего для удаления железосодержащих примесей (загрязнения, обладающие ферромагнитными свойствами). Оборудование: магнитные фильтры-осадители.

Биологическая очистка

Сооружениям биологической очистки отводится главенствующая роль в общем комплексе сооружений канализационной очистной станции. В результате процессов биологической очистки сточная вода может быть очищена от многих органических и некоторых неорганических примесей. Процесс очистки осуществляет сложное сообщество микроорганизмов — бактерий, простейших, ряда высших организмов — в условиях аэробноза, т. е. наличия в очищаемой воде растворённого кислорода. Загрязнения сточных вод являются для многих микроорганизмов источником питания, при использовании которого они получают всё необходимое для их жизни — энергию и материал для конструктивного обмена (восстановления распадающихся веществ клетки, прироста биомассы). Изымая из воды питательные вещества (загрязнения), микроорганизмы очищают от них сточную воду, но одновременно они вносят в неё новые вещества — продукты обмена, выделяемые во внешнюю среду.

Способность к флокуляции

Своеобразные условия существования формируют активный ил и его способность к флокуляции, которая является одной из важнейших характеристик состояния биоценоза. Структура и биологические свойства хлопьев ила определяют эффективность и качество биологической очистки. При нормально идущих процессах очистки масса активного ила представлена хлопьями с плотностью в среднем $1,1\text{--}1,37\text{ г/см}^3$ и размером от 53 до 212 мкм. Бактериальные клетки расположены внутри, на

поверхности хлопьев могут быть представлены незначительным количеством не связанных с хлопьями одиночными бактериями: палочками, кокками, спирохетами и микроколониями из палочек. Бактерии активного ила синтезируют и секретируют в среду внеклеточный биополимер — полисахаридный гель. Именно наличие геля обуславливает агрегацию микроорганизмов и образование хлопьевидных скоплений — флокул. Активный ил только в флокулированном состоянии может обеспечивать высокие скорости окисления загрязняющих веществ, и по существу качество очищенной воды определяется его способностью к флокуляции.

Процесс полной трёхстадийной биологической очистки

Процесс полной биологической очистки протекает в три стадии. На первой стадии, сразу же после смешения сточных вод с активным илом, на его поверхности происходят адсорбция загрязняющих веществ и их коагуляция (укрупнение частиц, несущих органические вещества), причём адсорбция обеспечивается как хемосорбцией, так и биосорбцией с помощью полисахаридного геля активного ила и благодаря огромной поверхности ила, один грамм которого занимает 100 м². Таким образом, на первой стадии очистки загрязняющие вещества в сточных водах удаляются благодаря механическому изъятию их активным илом из воды и началу процесса биоокисления легкоразлагающейся органики. Высокое содержание поступающих загрязняющих веществ способствует на первой стадии высокой кислородопоглощаемости, что приводит к практически полному потреблению кислорода в зонах поступления сточных вод в аэротенках. На первой стадии за 0,5–2,0 часа содержание органических загрязняющих веществ, характеризующихся показателем БПК₅, снижается на 50–60 %.

На второй стадии полной биологической очистки продолжается биосорбция загрязняющих веществ и идёт их активное окисление экзоферментами (ферментами, выделяемыми активным илом в окружающую среду). Благодаря снизившейся концентрации загрязняющих веществ начинает восстанавливаться активность ила, которая была подавлена к концу первой стадии

очистки. Скорость потребления кислорода на этой стадии меньше, чем в начале процесса, и в воде накапливается растворённый кислород. В случае благополучия второй стадии экзоферментами окисляется до 75 % органических загрязняющих веществ, характеризующихся показателем БПК₅. Продолжительность этой стадии различна в зависимости от состава очищаемых сточных вод и составляет от 2,0 до 4,0 часов.

На третьей стадии очистки происходит окисление загрязняющих веществ эндоферментами (внутри клетки), доокисление сложноокисляемых соединений, превращение азота аммонийных солей в нитриты и нитраты, регенерация активного ила. Именно на этой стадии (стадии внутриклеточного питания активного ила) происходит образование полисахаридного геля, выделяемого бактериальными клетками. Скорость потребления кислорода вновь возрастает. Общая продолжительность процесса в аэротенках составляет 6–8 часов для бытовых и может увеличиваться до 10–20 и более часов при совместной очистке бытовых и производственных сточных вод. Продолжительность третьей стадии, таким образом, составляет от 4–6 часов при очистке бытовых сточных вод и может удлиниться до 15 часов.

Благополучие фазы эндогенного питания определяется величиной нагрузки, возрастом активного ила и временем пребывания его в аэротенках. Увеличение возраста активного ила, времени его пребывания в системе очистки, падение удельной нагрузки на него продлевает фазу эндогенного питания и создаёт благоприятный режим для её протекания, что способствует активному гелеобразованию, укрупнению хлопьев активного ила, улучшению его флокулирующих свойств. Внезапное увеличение нагрузки, сокращение возраста, токсические вещества, присутствующие в поступающей на очистку воде, оказывают подавляющее воздействие на процесс ферментативного окисления в целом и на фазу эндогенного питания. Таким образом, флокуляция хлопьев, а следовательно, эффективность очистки зависит от характеристик поступающих сточных вод, условий введения технологического процесса очистки и от действия гидродинамических сил в аэротенке.

Видовое разнообразие организмов активного ила

Богатое видовое разнообразие (не менее 25 видов простейших) организмов активного ила свидетельствует о благополучии биологической системы аэротенка, высокой эффективности очистки и устойчивости биоценоза к повреждающему воздействию токсичных сточных вод.

Как и в других водных сообществах, характер реакции биоценоза активного ила на неблагоприятное воздействие, проявляется в снижении видового разнообразия. Чувствительные к неблагоприятному воздействию виды могут исчезнуть совсем или резко снизить численность, в то время как устойчивые становятся ещё обильнее. Если действие неблагоприятного фактора нарастает или долго сохраняется, затрагиваются все новые виды биоценоза, и в результате при минимальном видовом разнообразии наблюдается максимальная численность наиболее устойчивых видов.

Усложнение биоценоза сопровождается последовательным включением в него всё более совершенных видов вплоть до хищников:

зооглеи → нитчатые бактерии → мелкие жгутиконосцы → мелкие раковинные амёбы → свободноплавающие → брюхоресничные → прикреплённые и сосущие инфузории → коловратки → черви → водные клещи → представители третьего трофического уровня. Своеобразие биоценоза активного ила в наибольшей степени определяется нагрузкой по органическим загрязняющим веществам и эффективностью их разложения.

Индикаторные организмы активного ила (рис. 11, 12). Нитчатые бактерии (*p. Sphaerotilus*, *p. Cladothrix*) часто встречаются в стоках крахмало-паточных, гидролизных и других предприятий, содержащих большое количество углеводов. Массовые скопления нитчатых бактерий в аэротенке вызывают вспухание ила. Нитчатые серобактерии (*p. Beggiatoa*, *p. Thiothrix*) встречаются в сточных водах, содержащих восстановители (сероводород, сера, тиосульфаты).

Плесневелые грибы встречаются в иле в широком диапазоне температур и при различной реакции среды, но чаще всего в кислой (промышленные сточные воды).

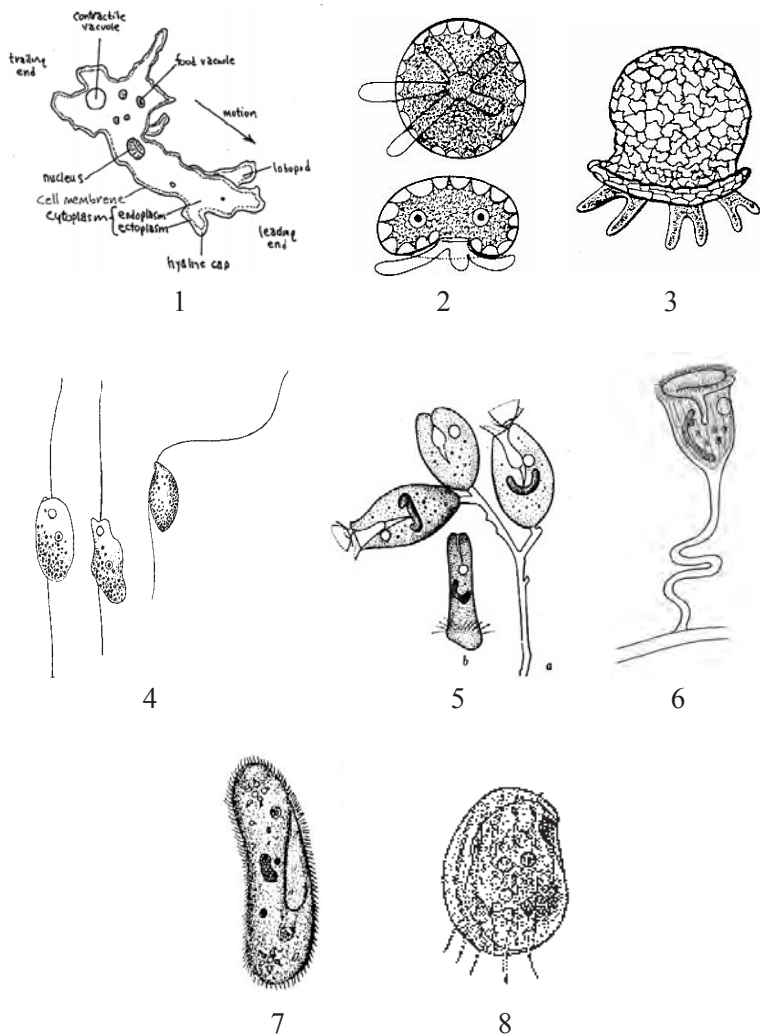


Рис. 11. Некоторые индикаторные организмы активного ила:
 1 — *Amoeba proteus*; 2 — *Arce lla vulgaris*; 3 — *Diffugia sp.*;
 4 — *Bodo globosus*; 5 — *Opercularia coarctata*; 6 — *Vorticella convallaria*; 7 — *Paramecium caudatum*; 8 — *Aspidisca costata*.

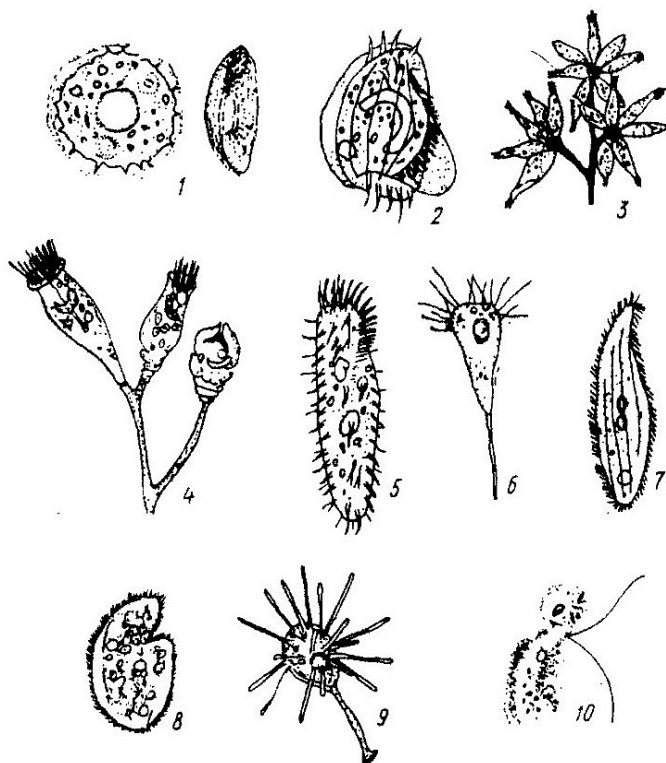


Рис. 12. Организмы — показатели работы аэротенка

- а) хорошей: 1 — *Arcella discoides*; 2 — *Aspidisca turrida*;
 3 — *Opercularia glomerata*; 4 — *Epistylis plicatilis*;
 5 — *Oxytricha pellionella*; 6 — *Tokophrya lemnae*;
 б) плохой: 7 — *Litonotus lamella*; 8 — *Colpoda steini*;
 9 — *Podophrya collini*; 10 — *Bodo edax*

Зооглеи, образованные *Zoogloea ramigera* и др. в виде компактных шаровидных скоплений, узких плотных тяжей или древовидно разветвленных лопастей, постоянно присутствуют в иле, работающем нормально.

Корненожки или амёбы (*Arcella vulgaris*, *Pamphagus hyalinus*, *Amoeba proteus*, *Amoeba radiosa*) встречаются в хорошо работающем активном иле в заметном количестве, а также в нитрифицирующем; присутствуют в единичных экземплярах в неудовлетворительно работающем активном иле.

Жгутиковые бесцветные (*Bodo*, *Monas*, *Hexamilus*) в больших количествах встречаются в перегруженных илах. Единичные экземпляры есть в нормально работающем иле.

Круглоресничные инфузории (*Opercularia coarctata*) почти постоянно присутствуют в созревшем иле. При неблагоприятных условиях ресничная зона замкнута. При увеличении нагрузки оперкулярия сжимается и инцистируется. *Vorticella microstoma* развивается в перегруженных илах с недостаточным содержанием растворенного кислорода. *Vorticella convallaria* — характерные представители хорошего ила, при регенерации встречаются скоплениями; чувствительны к токсичным условиям. При недостатке кислорода отрываются от стебелька и образуют свободно плавающую форму.

Спиральноресничные инфузории *Aspidisca costata* выносливы к изменениям условий среды и чаще всего их присутствие является положительным признаком для оценки качества ила.

Равноресничные инфузории *Paramecium caudatum* — одна из форм, наиболее выносливых к недостатку кислорода, характерна для плохого ила. Как и другие крупные свободноплавающие инфузории, встречается в присутствии большого количества бактерий, находящихся во взвешенном состоянии.

Сосушие инфузории (*Podophrya fixa*) развиваются в условиях недогрузки сооружений, паразитируя на других инфузориях.

Цисты инфузорий образуются при неблагоприятных условиях (резкое изменение состава стока, недостаток питательных веществ и др.).

Коловратки (*Philodina roseola*, *Callidina vorax*) находятся в нитрифицирующем активном иле при достаточной обеспеченности кислородом. Менее, чем простейшие, чувствительны к токсичности в стоке. При неблагоприятных условиях сжимаются.

Круглые черви (*Nematoda*) в аэротенках встречаются в заметных количествах в недостаточно аэрируемом иле, в котором есть зоны залежей. Единичные экземпляры могут быть в нормально работающем иле аэротенков.

Малощетинковые черви (*Aeolosoma*, *Nais*) в заметных количествах могут развиваться в илах с устойчивой нитрификацией, при низкой нагрузке на ил.

Водные клещи (*Hydracarina*) встречаются в голодающем иле при низкой нагрузке.

Рачки (*Cyclops*) отсутствуют в нормально работающем иле, а развиваются только в голодающем, при низкой нагрузке.

Характеристика работы активного ила. Нормально работающий ил содержит в своем составе большое разнообразие простейших по видовому составу при небольшом количественном преобладании какого-либо из них. Все организмы достаточно подвижны. Плотный компактный хлопок ила быстро оседает в виде крупных тяжелых хлопьев. Вода над илом прозрачная. Для гидробиологической картины нарушений технологического режима работы аэротенка характерно массовое развитие мелких жгутиконосцев, мелких амёб, а также преобладание численности свободноплавающих инфузорий над численностью прикрепленных.

При хорошей регенерации активного ила в нем наблюдается количественное преобладание прикрепленных инфузорий над свободноплавающими. Увеличивается число прикрепленных инфузорий и зооглей по сравнению с илом аэротенка. Организмы подвижные, хлопок ила крупный, хорошо осаждается, вода над илом прозрачная, сера в клетках нитчатых серобактерий исчезает. При глубокой регенерации наблюдается у крупных свободноплавающих инфузорий увеличение размеров (*Vorticella*, *Opercularia*), распад ила на более мелкие, вода над илом имеет мелкую неоседающую муть.

Голодающий ил характеризуется мелкими размерами простейших, организмы становятся прозрачными, пищеварительные вакуоли исчезают, частично инфузории превращаются в цисты. Коловратки также образуют цисты, но позже чем инфузории. Зооглеи и хлопья ила прозрачные. Вода над илом имеет мелкую неоседающую мусть.

В нитрофицирующем иле постоянно присутствуют в заметных количествах коловратки, преобладают прикрепленные инфузории, крупные амёбы. Возможно присутствие в больших количествах малощетинковых червей. Ил рыхлый всплывает при осаждении.

Перегруженный ил имеет малое количественное разнообразие при количественном преобладании 2–3 видов, содержит большое количество бесцветных жгутиковых, мелких амёб, инфузорий. Иногда в заметных количествах присутствуют *Podophrya*, *Chilidon*, *Vorticella micostoma*, *Opercularia*.

Гидробиологическая картина возматания нагрузок на ил характеризуется массовым развитием нитевидных организмов, в первую очередь *Chamidobacter eriales*, увеличением численности раковинных амёб. Ил загрязнен разнообразными включениями: органическими частицами, волокнами, мусором. Хлопья ила темные, плотные.

При залповом сбросе промышленных сточных вод в активном иле резко снижается разнообразие видов, организмы измельчаются. Гидробиологическая картина «токсического стока» характеризуется развитием нитчатых водорослей, грибов, раковинной амёбы *Ceromia negieta*. На очистных сооружениях, где значительная доля — сложные по составу промышленные стоки, наблюдается «водорослевое вспухание». Общее количество организмов резко увеличивается или уменьшается в зависимости от токсичности стока. Инфузории имеют неподвижное состояние ресничек. Ил мелкий, загрязнен включениями промышленных стоков, осаждается плохо. Вода над илом мутная.

При недостатке кислорода наблюдаются резкие нарушения. *Vorticalla* раздувается в виде шара, некоторые лопаются и исчезают. *Opercularia* неподвижные, застывшие в вытянутом состоя-

нии, отмирающие. Ил имеет большое количество разнообразных жгутиковых. Из инфузорий значительно господство *Paramecium caudatum* как очень выносливой к недостатку кислорода формы, способной оживленно плавать в гниющем иле. Хлопки ила распадаются, вода над илом мутнеет.

Гидробиологический анализ активного ила имеет большое значение для оперативного контроля за состоянием процесса биологической очистки. Индикаторные организмы хорошо реагируют на изменение условий существования: нагрузку на ил, обеспеченность кислородом, наличие токсикантов в стоке, степень регенерации активного ила и т. п. Общее количество простейших и разнообразие видов меняется и по сезонам года. Летом наблюдается наибольшее разнообразие видов при небольшом общем количестве организмов. В зимний период, наоборот, общее количество больше, чем летом, однако их разнообразие невелико.

Режим работы активного ила. Суммарный эффект воздействия разнообразных факторов, основным из которых следует считать удельные нагрузки, формирует специфический для каждого очистного сооружения активный ил, который может быть подразделён на три основных типа:

А. Работающий на неполное окисление органических загрязнений.

Б. Полное окисление.

В. Полное окисление с последующей нитрификацией.

Сооружения биологической очистки, работающие в режиме неполного окисления, как правило, имеют высокие удельные нагрузки (400–600 мг БПК на грамм активного ила). При этом формируется биоценоз с бедным видовым разнообразием (5–13 видов) простейших и численным преобладанием отдельных групп, таких как жгутиконосцы, раковинные амёбы, нитчатые бактерии, крупные свободноплавающие инфузории, «бентосные» раковинные амёбы, мелкие корненожки.

При сниженных нагрузках на ил, до 250–300 мг/г, обеспечивается полное окисление растворённых органических веществ. Такие сооружения обычно очищают сточные воды смешанного состава (бытовые и производственные). Неоднородное, много-

компонентное загрязнение среды обитания даёт возможность организмам ила приобрести и сохранять необходимый уровень приспособленности в широком спектре непрерывно меняющихся условий. Биоценозы на таких очистных сооружениях разнообразны по видам, динамичны, подвижны и чутко реагируют на внешнее воздействие. При нормально протекающем процессе очистки в них отсутствуют численно доминирующие виды или такое доминирование минимально.

При удельных нагрузках 80–150 мг/г обеспечивается полное окисление и нитрификация азотосодержащих загрязнений. При полном окислении поступающих на очистку растворённых органических веществ, ненарушенном балансе их сорбции и окислении, низких нагрузках на активный ил и развитом процессе нитрификации формируется наиболее экологически совершенный биоценоз — нитрифицирующий активный ил. Нитрифицирующие хлопья ила крупные, компактные, хорошо оседающие, наполненные пузырьками газа, наблюдается самопроизвольная флотация ила, вызванная процессами денитрификации. Процесс денитрификации, протекающий во вторичных отстойниках, может ухудшать качество очищенной воды за счёт избыточного выноса активного ила, особенно в тёплое время года.

Биоценоз нитрифицирующего активного ила характеризуется в целом наиболее сложной экологической структурой с высоким таксономическим разнообразием (до 45 видов простейших) без численного преобладания различных видов. Нитчатые бактерии, мелкие бесцветные жгутиконосцы, мелкие формы как голых, так и раковинных амёб практически полностью вытесняются из биоценоза, или их численность минимальна. Из инфузорий преобладают брюхохоресничные и прикреплённые формы, жизнедеятельность которых тесно связана с хорошо сформированными, флокулированными хлопьями активного ила. Присутствуют представители высшего звена — хищники, что положительно влияет на степень очищения воды от органических загрязняющих веществ за счёт повышения интенсивности обмена. В нитрифицирующем иле всегда присутствуют (не достигая массового развития) хищные коловратки, сосущие инфузории,

хищные грибы и черви рода *Chaetogaster*. Периодически встречаются тихоходки.

В целом, в низконагружаемых илах за счёт богатого видообразия расширяется возможность ила адекватно реагировать на неблагоприятные воздействия и увеличивается его способность поддерживать эффективное и устойчивое качество очистки. При воздействии концентрированных производственных сточных вод биоценоз устойчиво сохраняет свою структурную целостность и удовлетворительный уровень ферментативного окисления. Разрушение стабильности и способности к быстрому восстановлению у такого биоценоза возможно только при чрезвычайном воздействии: в результате резкого возрастания удельной нагрузки на активный ил, воздействия сильно токсичных (при аварийных сбросах) сточных вод, недостатке и дисбалансе питательных веществ.

В условиях устойчивых нагрузок на активный ил при отсутствии токсичных примесей в сточных водах, поступающих на очистку, значительная часть микробной популяции связана с хлопком активного ила. Хлопья ила крупные, компактные, хорошо флокулирующие. В биоценозе возрастает численность организмов, непосредственно связанных с хлопьями, — ползающих брюхоресничных инфузорий, прикрепленных инфузорий, нематод, коловраток и т. д.

Однако в неблагоприятных условиях перегрузок, при поступлении на очистку токсичных сточных вод, различных нарушениях технологического режима очистки хлопья активного ила диспергируются, измельчаются, возрастает число бактерий, не связанных с хлопьями активного ила и, следовательно, возрастает число их поедателей — свободноплавающих инфузорий, мелких раковинных амёб, жгутиконосцев и проч. При очистке сточных вод, содержащих специфические сложноокисляемые соединения (фенолсодержащие, сточные воды ЦБК и т. д.), хорошо флокулирующие хлопья ила, как правило, вообще не образуются, и очистка осуществляется диспергированной микрофлорой. При подаче избыточного активного ила в «голову» сооружений питание активного ила в аэротенках дисбалансиру-

ется, что приводит к развитию нитчатого вспухания или нарушению флокуляции хлопьев, которые приобретают перистую, вытянутую форму.

Формирование различных типов биоценоза. Описанные три основных типа биоценоза активного ила формируются в своеобразных экологических условиях, обеспечивающих определённое качество очистки. На фоне описанных общих закономерностей биоценоз активного ила на каждом очистном сооружении своеобразен по своей структуре и адаптационным свойствам и уникален, поскольку состав сточных вод и режим эксплуатации каждого конкретного сооружения специфичен, а их конструкция относится к одному из нескольких определённых типов. Таким образом, на формирование биоценоза, его структуру оказывают влияние проектные параметры, состав сточных вод и соблюдение технологического режима эксплуатации очистных сооружений, где решающее значение имеет поддержание необходимого качества и количества активного ила, которые определяются такими показателями, как доза ила, иловой индекс, зольность, возраст, прирост ила.

Также при индикаторной оценке процесса биологической очистки следует учитывать и сезонные изменения биоценоза ила, что характерно для небольших сооружений, очищающих менее 10 тыс. м³ сточных вод в сутки. Летний биоценоз активного ила при прочих равных условиях (состав сточных вод, режим эксплуатации сооружений) по видовому составу несколько богаче зимнего. Смена биоценоза по сезонам года происходит по закону гетерогенной сукцессии, однако на крупных очистных сооружениях, в условиях горячего водоснабжения, сезонные изменения менее значительны (рис. 13)

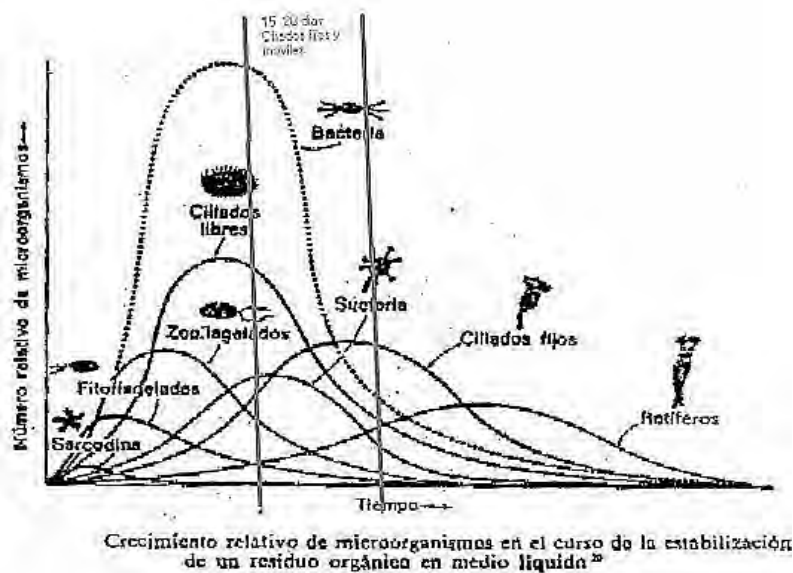


Рис. 13. Сукцессии биоценоза активного ила

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задание 1

Провести консервацию исследуемых проб природной воды

- а) для анализа некоторых ионов Fe^{+2} , Fe^{+3} , SiO_3^{2-} и др.;
- б) анализа проб на окисляемость, аммиак;
- в) анализа на нитриты, нитраты, фосфаты;
- г) определения щелочности.

Задание 2

Определите цветность вод по шкале цветности:

- а) для естественной воды;
- б) профильтрованной воды;
- в) отстоянной воды.

Задание 3

1. Определите состав поверхностных и подземных вод по главным анионам и катионам.

2. Выявите и объясните различия этих вод по содержанию катионов и анионов.

3. По гидрохимическому составу природных вод составьте графики Роджерса, треугольники Ферре, квадрат Толстихина.

Задание 4

Проведите оценку качества воды для питьевых целей по следующим показателям:

- по прозрачности,
- по вкусу, запаху,
- по жесткости,
- по рН,
- по содержанию кислорода,
- по другим показателям.

Задание 5

Проведите сравнительный анализ определения разных форм угольной кислоты:

- а) титрованием с помощью индикаторов;
- б) кондуктометрическим титрованием по программе L-Micro.

ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ

1. Основные понятия гидрохимии. Теоретическое значение гидрохимии.

2. Строение воды. Уникальные свойства воды.

3. Физико-химическая характеристика природных вод. Условия формирования природных вод.

4. Химические ингредиенты природных вод.

5. Химический состав природных вод.

6. Полная классификация природных вод по О. А. Алекину. Характеристика природных вод по классам, группам, типам.

7. Графическое изображение природных вод.

8. Показатели качества природных вод. Жесткость воды. Классификация по жесткости.

9. Показатели качества природных вод. Щелочность воды.

10. Растворенный в воде кислород. Определение растворенного кислорода в воде по Винклеру. Растворенные газы.

11. Показатели качества природных вод. Температура. Реакция среды. Классификация воды по pH.

12. Показатели качества природных вод. Запах и вкус воды.

13. Показатели качества природных вод. Мутность и цветность воды.

14. Показатели качества природных вод. Минерализация. Классификация природных вод по минерализации.

15. Соединения железа, марганца и кремния в природных водах.

16. Показатели качества природных вод. Биогенные вещества. Соединения азота и фосфора. Качественные реакции на катион аммония, нитрит-ион и нитрат-ион.

17. Методика определения концентрации аммиака в природных водах фотоэлектроколориметрическим методом с реактивом Несслера.

18. Методы определения нитратов и нитритов в природных водах.

19. Показатели качества природных вод. Виды окисляемости воды. Перманганатная окисляемость.
20. Определение бихроматной окисляемости воды (ХПК).
21. Биохимическое потребление кислорода (БПК).
22. Коагуляция.
23. Флотация.
24. Электрохимическая очистка.
25. Очистка сточных вод с помощью ультразвука.
26. Электролиз как метод очистки сточных вод.
27. Сорбция.
28. Экстракция.
29. Адсорбция.
30. Ионный обмен.
31. Механические методы очистки.
32. Мембранные методы очистки сточных вод.
33. Нейтрализация.
34. Озонирование и хлорирование.
35. Обратный осмос.
36. Конструкции аэротенков, окситенков, биологических прудов.
37. Дистилляция (перегонка) и ректификация в очистке сточных вод.
38. Виды загрязнений воды. Определение сточных вод.
39. Классификация сточных вод.
40. Основные методы очистки сточных вод (механические, химические и физико-химические, биологические, локальные методы).
41. Биологический метод очистки сточных вод (биологические фильтры, биологические пруды, поля фильтрации).
42. Конструктивные особенности аэротенков. Классификация по гидродинамическому режиму, по нагрузке на активный ил, по типу аэрации.
43. Активный ил: определение, видовой состав.
44. Основные экологические группы микроорганизмов активного ила.

- 45. Взаимодействие бактерий и простейших активного ила. Сукцессия биоценоза активного ила.
- 46. Оценка физиологического состояния организмов активного ила.
- 47. Схема очистных сооружений.
- 48. Основные этапы очистки сточных вод (механическая, химическая и биологическая очистка).
- 49. Процессы нитрификации и денитрификации при очистке сточных вод.
- 50. Основные принципы функционирования активного ила.
- 51. Факторы, влияющие на функционирование активного ила, — биогенные элементы, кислородный режим, активная реакция и температура среды.
- 52. Основные положения биологической очистки сточных вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков: учеб. пособие / Д. А. Кривошеин, П. П. Кукин, В. Л. Лапин и др. — М. : Высшая школа, 2003.
2. Рублева, И. М. Основные понятия и термины гидрохимии: учеб. пособие / И. М. Рублева, Ю. М. Кострова, Г. А. Ефимова. — Ярославль, 1998.
3. Рублева, И. М. Методы очистки и анализ сточных вод: учеб. пособие / И. М. Рублева, Е. С. Ромадина. — Ярославль, 1998.
4. ГОСТ 18165–89. Вода питьевая. Метод определения концентрации катионов и анионов.
5. Крайнов, С. Р. Геохимия редких элементов в подземных водах / С. Р. Крайнов. — М. : Недра, 1980.
6. Кутырин, И. М. Охрана воздуха и поверхностных вод от загрязнения / И. М. Кутырин. — М. : Наука, 1980.
7. Лурье, Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. — М. : Химия, 1984.
8. Цыцарин, Г. В. Введение в гидрохимию / Г. В. Цыцарин. — М. : Из-во МГУ, 1988.
9. Аксенов, С. И. Вода и ее роль в регуляции биологических процессов / С. И. Аксенов. — М. : Наука, 1990.
10. Алекин, О. А. Основы гидрохимии / О. А. Алекин. — Л. : Гидрометеиздат, 1970.
11. Алексеенко, В. А. Экологическая геохимия: учебник / В. А. Алексеенко. — М. : Логос, 2000.
12. Введение в химию окружающей среды / Дж. Андруз, П. Бримблекумб, Т. Джикелз, П. Лисс; пер. с англ. А. Г. Заварзиной; под ред. Г. А. Заварзина. — М. : Мир, 1999.
13. Богдановский, Г. А. Химическая экология: учеб. пособие / Г. А. Богдановский. — М. : Изд-во МГУ, 1994.
14. Другов, Ю. С. Экологическая аналитическая химия / Ю. С. Другов. — М. : 2000.

15. Золотов, Ю. А. Химические тест-методы анализа / Ю. А. Золотов, В. М. Иванов, В. Г. Амелин. — М. : Едиториал, 2002.

16. Колесников, В. П. Современное развитие технологических процессов очистки сточных вод в комбинированных сооружениях / В. П. Колесников, Е. В. Вильсон. — Ростов н/Д. : Юг, 2005.

17. Исидоров, В. А. Экологическая химия / В. А. Исидоров. — М. : Химиздат, 2001.

18. Ревель, П. Среда нашего обитания: в 4 кн. / П. Ревель, Ч. Ревель; пер. с англ. — М. : Мир, 1995.

19. Задачи и вопросы по химии окружающей среды / Н. П. Тарасова, В. А. Кузнецов, Ю. В. Сметанников, А. В. Малков, А. А. Додонова. — М. : Мир, 2002.

20. Чибисова, Н. В. Экологическая химия: учеб. пособие / Н. В. Чибисова, Е. К. Долгань. — Калининград : Калинингр. ун-т, 1998.

Приложение

Таблица

Насыщение пресной воды кислородом из воздуха, мг/л

	<i>Растворенный кислород, мг/л</i>									
t° C	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
-2,	15,47	15,43	15,38	15,34	15,30	15,25	15,21	15,17	15,13	15,08
-1,	0,04	0,00	14,96	14,92	14,88	14,84	14,80	14,76	14,72	14,68
0	14,64	14,60	,56	,52	,48	,44	,40	,36	,32	,28
1,	,24	,20	,16	,12	,08	,04	,01	13,97	13,93	13,89
2,	13,85	13,81	13,78	13,74	13,71	13,67	13,63	,60	,56	,53
3,	,49	,45	,42	,38	,35	,31	,28	,24	,21	,17
4,	,14	,11	,07	,04	,01	12,97	12,94	12,91	12,88	12,84
5,	12,81	12,78	12,74	12,71	12,68	,64	,61	,58	,55	,51
6,	,48	,45	,42	,39	,36	,33	,30	,27	,24	,21
7,	,18	,15	,12	,09	,06	,03	,01	11,98	11,95	11,52
8,	11,89	11,86	11,84	11,81	11,78	11,75	11,73	,70	,67	,65
9,	,62	,59	,57	,54	,51	,48	,46	,43	,40	,38
10,	,35	,32	,30	,27	,25	,22	,20	,17	,15	,12
11,	,10	,08	,05	,03	,00	10,98	10,96	10,93	10,91	10,88
12,	10,86	10,84	10,81	10,79	10,76	,74	,72	,69	,67	,64
13,	,62	,60	,57	,55	,53	,50	,48	,46	,43	.41
14,	,39	,37	,35	,33	,31	,28	,26	,24	,22	,20
15,	10,18	10,16	10,14	10,12	10,10	10,07	10,05	10,03	10,01	9,99

Оглавление

Введение.....	3
1. Структура и свойства воды.....	4
2. Основные понятия и термины гидрохимии.....	11
3. Формирование химического состава природных вод.....	15
4. Состав природных вод.....	17
5. Гидрохимические показатели качества воды и представление результатов химического анализа воды.....	27
6. Классификация природных вод.....	31
7. Атмосферные осадки. Формирование химического состава атмосферных осадков.....	33
8. Гидрохимия речных вод.....	34
9. Гидрохимия озер. Химический состав воды озер. Трофичность озер.....	36
10. Основные загрязнители гидросферы.....	38
11. Загрязнение водоемов и показатели качества воды.....	40
12. Классификация и состав подземных вод.....	47
13. Гидрохимическая зональность.....	49
14. Оценка качества воды для питьевых целей.....	50
15. Химический анализ природных вод. Отбор проб и подготовка к анализу.....	56
16. Методы очистки воды.....	91
Контрольные задания.....	111
Вопросы к зачету.....	112
Список литературы.....	115

Учебное издание

Орлова Татьяна Николаевна
Базлов Дмитрий Александрович
Орлов Владимир Юрьевич

Химия природных и промышленных вод

Учебное пособие

Редактор, корректор М. Э. Левакова
Верстка Е. Б. Половковой

Подписано в печать 15.11.13. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 6,97. Уч.-изд. л. 5,0.
Тираж 50 экз. Заказ

Оригинал-макет подготовлен
в редакционно-издательском отделе ЯрГУ.

Ярославский государственный университет
им. П. Г. Демидова.
150000, Ярославль, ул. Советская, 14.

