

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
Белгородский государственный технологический университет  
им. В.Г. Шухова

М.М. Латыпова, Л.М. Смоленская

## ПРАКТИКУМ ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ МОНИТОРИНГУ

### Ч.І. Экологический мониторинг гидросферы



Белгород  
2008

УДК 543.3; 614.77  
ББК 658.012 (075)  
Л27

Рецензенты: канд биол. наук, доц., зав. кафедрой неорганической  
и аналитической химии БелГУ *Н.Г.Габрук*,  
канд. хим. наук, доц. *В.А. Ломаченко*

**Латыпова, М.М., Смоленская, Л.М.**

Л 27 Практикум по экологическому мониторингу. Ч.1. Экологический  
мониторинг гидросферы: учебное пособие /М.М. Латыпова,  
Л.М. Смоленская. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. – с.

В практикуме изложены основы пробоотбора образцов воды, рассматриваются основные показатели качества воды. Приведены стандартные и традиционные методики определения приоритетных загрязнителей и обобщенных показателей.

Практикум предназначен для студентов специальности 280201 – Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов и направления магистерской подготовки 553500 – Защита окружающей среды.

Издание публикуется в авторской редакции.

**УДК 543.3; 614.77**  
**ББК 658.012 (075)**

©Белгородский государственный  
технологический университет  
(БГТУ) им. В.Г. Шухова, 2008

## Экологический мониторинг гидросферы

### 1. Основные гидрохимические показатели качества природных вод

Цель оценки качества воды по гидрохимическим показателям – выявить изменение качества воды сравнением абсолютных значений отдельных ингредиентов и показателей загрязнения с нормативами. В качестве нормативов в России принята система ПДК, разработанная для хозяйственно-питьевых и культурно-бытовых вод (более 700 гигиенических ПДК) и рыбохозяйственных вод (около 1200 ПДК). Новый Перечень рыбохозяйственных нормативов (ПДК и ОБУВ) утвержден 28 апреля 1999 году.

Оценки на основе ПДК не полностью удовлетворяют возросшим требованиям защиты водных объектов от загрязнения, поэтому остро стоит вопрос о разработке новых методов оценки качества вод с одновременным усовершенствованием существующих методов, например, вопрос об *экологических ПДК*, призванных сохранять природные водные экосистемы. Но в настоящее время можно говорить лишь об экологических основах установления ПДК, о поиске и стандартизации показателей экологического благополучия водного объекта. Предлагается разработка новых критериев, например, *предельно допустимые биологические (экологические) сдвиги*. На ближайший период реальной остается оценка качества вод по ПДК, которые просты и удобны, и служат основой в правовых вопросах. Большинство разработанных к настоящему времени комплексных характеристик так или иначе связаны с использованием существующих ПДК.

Число соединений, поступающих в настоящее время в водные объекты, а тем более образующихся в результате разнообразных процессов, происходящих в водоемах, существенно превосходит число характеристик, используемых для оценки состояния вод и их классификации. Поэтому значительную роль в таких оценках играют так называемые *обобщенные показатели* – это определяемые непосредственными измерениями количественные характеристики того или иного свойства воды, обусловленного системным влиянием содержащихся в ней компонентов.

Обобщенный показатель качества воды должен иметь вполне определенный физический, химический, биохимический смысл, т.е. должен обладать свойством интерпретируемости применительно к качеству воды. Многие обобщенные показатели не отвечают прежде всего этому условию, например, определение эфирозвлекаемых

веществ (извлекается практически все, в том числе и NaCl); определение гексаноизвлекаемых (аналогично); БПК (это 2 различных теста – на выживание микрофлоры и на биоокисляемость).

*Интегральными показателями*, характеризующими свойства воды, являются:

*Растворенный кислород* – один из показателей санитарного состояния водного объекта.

*pH* – определяет интенсивность и направленность химических и биологических процессов, происходящих в природных водах.

*Окислительно-восстановительный потенциал* – характеризует химико-биологическое состояние воды, определяет геохимическую подвижность элементов с переменной валентностью и формы их миграции.

*Электропроводность* – показатель концентрации электролитов.

*Органический углерод (Сорг)* – суммарное содержание органических веществ.

*ХПК* – суммарное содержание органических веществ.

*БПК* – содержание легкоокисляемых органических веществ.

*Перманганатная окисляемость (ПИ)* – примерное содержание главным образом трудноокисляемых органических веществ.

*ПИ/ХПК* – при преобладании окрашенных гумусовых соединений >40%, при преобладании свежобразованных органических веществ <40%.

*ХПК/Сорг* – характеризует степень окисляемости органических веществ.

*БПК5/Сорг* – в чистых водах всегда 1, а в загрязненных водах >1, при <0.5 в воде преобладает стойкое органическое вещество.

*Количество органических веществ*, сорбируемых активным углем и извлекаемых хлороформом – показывает степень загрязненности водных объектов органическими веществами промышленных стоков.

*Общий азот* – показатель эвтрофикации водоемов.

*Общий фосфор* – определяет продуктивность водоемов.

*H<sub>2</sub>S и сульфиды* – показатель восстановительных процессов при биохимическом окислении органических веществ.

*Жесткость* – свойство воды, зависящее от наличия в ней, главным образом, растворенных солей Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>.

*Сумма тяжелых металлов* (Cd, Cu, Zn, Hg, Pb, Co, Ni).

*Суммарное содержание восстанавливающихся веществ* – по аналогии с ХПК предлагается считать ХПВ, мгН/л.

*СПАВ* – содержание синтетических поверхностно-активных веществ.

*Суммарное содержание летучих фенолов.*

При анализе информации о загрязнении возникает необходимость ее сжатого представления в виде *комплексных интегральных оценок*, сводящих все множество данных к небольшому числу скалярных показателей.

Общее число методов комплексных оценок качества воды достаточно велико, однако ни один из них не получил пока широкого распространения в водоохранной практике.

Само понятие *«Комплексная оценка загрязненности поверхностных вод»* в настоящее время не содержится в ГОСТах, но им широко пользуются. Это представление о степени загрязненности воды, либо о ее качестве, однозначно отражающее через ту или иную систему показателей в той или иной форме всю либо определенным образом ограниченную совокупность характеристик состава и свойств воды относительно количественных характеристик, чаще нормативов, для определенного вида водопользования или водопотребления.

В оценке загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям имеющиеся комплексные оценки делятся на 3 группы:

*1. Коэффициенты загрязненности воды:*

Коэффициенты – наиболее абстрактные показатели, чаще всего учитывающие небольшое число элементов сложного объекта.

*2. Индексы загрязненности воды:*

- общесанитарный индекс качества воды;
- комбинаторный индекс загрязненности воды и т.д.

Индексы загрязненности являются наиболее информативными. В соответствии с ГОСТ 17.1.1.01.–77 *«Индекс качества воды – обобщенная числовая оценка качества воды по совокупности основных показателей и видам водопользования»*. Оценка качества воды сводится к получению числа (индекса) по совокупности значений выбранных показателей. И хотя никакое единственное число не может передать всей информации о сложном объекте, индексы могут использоваться в тех случаях, когда описание и оценка всей ситуации слишком длительны, дороги или неудобны для использования. Существует широкий круг задач, где такие оценки могут успешно использоваться – при наблюдении за динамикой качества воды; при оценке эффективности работы очистных сооружений; при прогнозировании качества воды и разработке водоохраных мероприятий.

## **2. Методы отбора, транспортирования, консервации и хранения проб воды**

Для правильной аналитической оценки загрязнения воды решающее значение имеет правильный отбор проб воды.

ИСО 5667–1 устанавливает основные принципы, которые должны соблюдаться при составлении программ отбора проб с целью контроля качества и идентификации источников загрязнения воды, включая донные отложения и ил.

ИСО 5667–1 устанавливает следующие виды проб:

**Разовые пробы** – это одиночные пробы, отбираемые вручную или автоматически с поверхности воды, на определенных глубинах или со дна. Каждая проба обычно характеризует качество воды лишь в данное время и в данном месте. Автоматический отбор разовых проб эквивалентен группе проб, взятых в период предварительного отбора или в какой-то промежуток времени. Разовые пробы необходимы для исследования возможного загрязнения и определения степени загрязнения, при автоматическом разовом отборе – для определения момента наличия загрязнителей. Разовые пробы отбирают до внедрения более широкой программы отбора проб. Отбор разовых проб может быть рекомендован для определения некоторых параметров, таких, как концентрация растворенных газов, остаточного хлора, растворимых сульфидов.

**Периодические пробы** отбирают или через определенные промежутки времени или на определенных участках течения.

**Регулярные пробы**, взятые при определенных скоростях течения, содержат все компоненты, присутствующие в период отбора, но не дают информации о вариации концентраций определенных веществ в период отбора проб. Регулярные пробы, взятые при изменяющихся скоростях течения, характеризуют основную массу показателей качества воды. Если варьируют течение и состав, то пробы, пропорциональные течению, могут характеризовать изменения, которые нельзя наблюдать, используя разовые пробы. Следовательно, это наиболее точный метод отбора проб текущей воды в случае значительной вариации скорости течения и концентрации исследуемых загрязнителей.

Используя вышеперечисленные методы, можно получать ручным способом или автоматическим отбором простые или смешанные пробы, когда в зависимости от вида смешивают несколько отдельных проб в целях снижения затрат и продолжительности анализа.

**Смешанные пробы**, дают средние данные о составе вод. Следовательно, до смешения проб необходимо уточнить, есть ли необходимость в такого рода данных и варьируются ли в значительной степени параметры в момент пробоотбора.

ИСО 5667–2 представляет собой руководство по методам отбора проб, используемым для получения аналитических данных,

необходимых для контроля качества, характеристик качества и идентификации источников загрязнения воды, включая донные отложения и ил.

Для химического и биологического анализов стандарт рекомендует использование отдельных проб, поскольку методы, устройства для отбора проб, их предварительная обработка различны. ИСО 5667– 2 различает следующие виды отбора проб. При отборе проб из открытого водотока необходимо соблюдать условия, при которых отобранная проба являлась бы типичной. Для определения наилучшего участка пробоотбора берут одноточечные пробы. Чаще всего хорошими участками для пробоотбора являются участки бурного течения, где потоки хорошо перемешиваются.

Для получения характерной картины на открытом водоеме пробы нужно отбирать на многих участках и глубинах. Необходимо учитывать, что термальная стратификация может быть причиной больших различий в качестве воды.

Грунтовые воды отбирают на различных глубинах в разное время для получения достоверных характеристик водоемов.

Точно отобрать пробы атмосферных осадков чрезвычайно трудно. Метод отбора проб должен исключать посторонние примеси. Для получения точных результатов необходимы закрытые пробоотборники, которые открываются лишь в момент использования.

ИСО 5667–2 устанавливает также требования к конструкции устройств для отбора проб

ИСО 5667–3 устанавливает общие требования к консервации и хранению проб воды из различных источников.

Консервация и хранение проб воды представляют собой сложную задачу. Поверхностные и почти все виды сточных вод подвержены изменениям, происходящим в них в результате физико-химических, химических и биологических реакций, которые могут протекать в период между моментом отбора пробы и ее анализом.

Причинами изменений проб воды могут быть:

- ❖ бактерии, водоросли и другие организмы, которые могут поглощать некоторые соединения, находящиеся в пробе, или образовывать новые вещества. Такая биологическая активность влияет на содержание растворенного кислорода, углекислого газа, соединений азота, фосфора и, иногда, кремния;
- ❖ некоторые соединения могут окисляться растворенным кислородом или кислородом воздуха (например, органические соединения, двухвалентное железо, сульфиды);
- ❖ некоторые вещества могут осаждаться (например, карбонат кальция, гидроксид алюминия, фосфат магния) или улетучиваться (например, кислород, цианиды, ртуть);

- ❖ рН, электропроводность, содержание углекислого газа и т.д. могут меняться при поглощении пробой углекислого газа из воздуха;
- ❖ растворенные металлы или металлы в коллоидном состоянии, так же некоторые органические соединения, могут абсорбироваться на поверхности сосуда для хранения или на твердых, веществах, содержащихся в пробах;
- ❖ полимеризованные вещества могут деполимеризовываться и, наоборот, простые соединения могут полимеризоваться.

Продолжительность этих процессов зависит от химической и биологической природы пробы, ее температуры, времени нахождения пробы на свету, вида сосуда, промежутка времени между отбором проб и ее анализом, условий транспортирования. Поэтому очень важно принимать необходимые меры предосторожности для сведения к минимуму этих помех, а лучше всего анализировать пробу как можно быстрее.

В отчете об определении должно быть:

- а) ссылка на стандарт;
- б) результат и применяемый метод;
- в) температуру воды при отборе пробы и при выполнении измерения;
- г) атмосферное давление при отборе пробы и при выполнении измерения;
- д) соленость воды;
- е) какие-либо особенности, замеченные во время опыта;

### Лабораторная работа № 1

#### Определение вкуса, запаха, цветности и мутности

**Цель работы:** научиться определять органолептическими методами вкуса, привкуса, запаха и фотометрическими методами цветности и мутности.

**Приборы, посуда, реактивы:** колба с широким горлом ёмкостью 150 – 200 мл; часовое стекло; водяная баня; мутнотометр.

#### Теоретическое обоснование

Бальные оценки запаха приведены в табл. 1 и 2 и определяются : а) при 15 – 20°С ; б) после нагревания до 60<sup>0</sup> С. На запах воды оказывают влияние состав веществ, температура, значения рН, степень загрязненности водного объекта, биологическая обстановка, гидрологические условия и т.д. Вкус и привкус определяют органолептически как качественно, так и по интенсивности.

Различают четыре основных вида вкуса: соленый, кислый, сладкий и горький, другие вкусовые ощущения называются привкусами.

Вкус и привкус определяют в сырой воде, за исключением воды открытых водоёмов и источников, сомнительных в санитарном

отношении, вкус которых исследуют после кипячения и охлаждения воды до комнатной температуры, что должно быть отмечено в записи анализа (вкус и привкус кипяченой воды). Хлорированная вода исследуется на вкус через 30 мин после введения в нее хлора. Интенсивность вкуса и привкуса оценивают по пятибалльной системе (табл.1.3). Требования к проведению органолептической оценки запаха и вкуса продуктов установлены в комплексе стандартов ИСО, разработанных специалистами ИСО/ТК 34 «Сельскохозяйственные пищевые продукты». Общая методология проведения органолептического анализа регламентирована ИСО 6658. Природные воды часто бывают мутными из-за присутствия в них взвешенных частиц глины, песка, ила, органических взвесей.

Определение прозрачности производится двумя методами: 1) по кресту; 2) по шрифту. Первым пользуются при регулярном контроле работы очистных сооружений, водопровода и при определении качества воды водопроводной сети, в остальных случаях применяется второй метод

Таблица 1

## Классификация запаха

Сокращение	Классификация запаха	Примеры или возможный источник происхождения запаха
A	Ароматный или пряный	Камфара, гвоздика, лаванда, лимон
Ae	Огуречный	Senura
B	Бальзамический или цветочный	Герань, ирис, ваниль
Bg	Гераниевый	Asterionella
Bn	Настурциевый	Aphanizomaenon
	Сладковатый	Coelospaerium
	Фиалковый	Mallomonas
C	Химический	Промышленные сточные воды или химическая обработка
Co	Хлорный	Свободный хлор
Ch	Углекислотный	Стоки нефтеочистительных заводов
Cm	Лекарственный	Фенолы и иодоформ
D	Неприятный или сильно выраженный неприятный	Сероводород
Df	Рыбный	Uroglenopsis and Dinobryon
Dp	Навозный	Anabaena
Dz	Гнилостный	Застоявшиеся сточные воды
E	Землистый	Сырая земля
G	Торфяной	Торф
	Травянистый	Лежалая трава
M	Затхлый	Преющая солома
Mm	Плесневый	Сырой подвал
V	Овощной	Корни овощей

Таблица 2

## Оценка интенсивности запаха

Балл	Интенсивность запаха	Описание определения
0	Никакого	Отсутствие ощутимого запаха.
1	Очень слабый	Запах, обнаруживаемый очень опытным исследователем.
2	Слабый	
3	Заметный	Запах, не привлекающий внимания потребителя, но такой, который можно заметить, если указать на него.
4	Отчетливый	Запах, легко обнаруживаемый и могущий дать повод относиться к воде с неодобрением.
5	Очень сильный	Запах, обращающий внимание на себя и делающий воду непригодной для питья Запах настолько сильный, что делает воду непригодной для питья.

Чистая вода, взятая в малом объеме, бесцветна. В толстом слое она голубоватого оттенка. Иные оттенки свидетельствуют о наличии в воде различных растворенных и взвешенных примесей. ИСО 7027 описывает четыре способа определения мутности воды: полуколичественные (метод с использование трубки и метод с использованием диска) и количественные (метод рассеивания излучения, применяемый для питьевых вод, и метод измерения ослабления потока излучения, применяемый для поверхностных и сточных вод).

Таблица 3

## Оценка вкуса и привкуса

Баллы	Интенсивность вкуса и привкуса	Характер проявления вкуса и привкуса
0	Нет	Вкус и привкус не ощущаются
1	Очень слабый	Вкус и привкус, обнаруживаемый очень опытным исследователем.
2	Слабая	
3	Заметная	Вкус и привкус, не привлекающий внимания потребителя, но такой, который можно заметить, если указать на него.
4	Отчетливая	Вкус и привкус, легко обнаруживаемый и могущий дать повод относиться к воде с неодобрением.
5	Очень сильная	Вкус и привкус, обращающий внимание на себя и делающий воду непригодной для питья Вкус и привкус настолько сильный, что делает воду непригодной для питья.

Для правильной оценки цветности воды необходимо в каждом случае устанавливать причину, вызвавшую появление того или иного цвета. Причиной, обуславливающей изменение цветности воды, могут быть коллоидные соединения железа, гуминовые вещества и др.

При цветении водоемов вода приобретает светло-зеленый или изумрудно-зеленый цвет (при развитии сине-зеленых водорослей).

Цветность выражают в градусах платиново-кобальтовой шкалы (цвет раствора, содержащего 2,49 г  $K_2PtCl_6$  и 2,08 г  $CoCl_2$  в литре воды, принят за 1000 условных градусов цветности или кобальто-бихроматной шкалы (цвет раствора, содержащего 0,175 г  $K_2Cr_2O_7$  и 4 г  $CoSO_4$  в литре воде, принят также за 1000 условных градусов цветности – ГОСТ 3351 - 74). ИСО 7887 устанавливает три метода определения цвета.

### **Порядок выполнения работы и обработка результатов**

1. *Определение запаха.* Испытуемую воду при температуре 15 – 20°C наливают в колбу с широким горлом ёмкостью 150 – 200 мл на 2/3 её объема, накрывают часовым стеклом, встряхивают закрытую колбу вращательными движениями, открывают, втягивают носом воздух из колбы. Нагревание 60°C проводится в той же колбе, закрытой часовым стеклом.

Проведение работ по определению запаха требует соблюдения следующих условий:

а) воздух в помещении, где ведется определение, должен быть без запаха;

б) должен отсутствовать какой – либо запах от рук, платья наблюдателя и т.д.;

в) одному и тому же лицу нельзя проводить определение запаха в течение длительного времени, так как наступает утомляемость и привычка к запахам.

2. *Определение вкуса и привкуса (только для питьевой воды).* Для определения вкуса и привкуса воду в количестве 15 мл набирают в рот и держат во рту несколько секунд; проглатывать ее не следует. Качественная характеристика привкуса определяется по соответствующим признакам: соленый, кислый, щелочной, металлический и др.

3. *Определение мутности.* При определении прозрачности по кресту пользуются прибором, представляющим собой градуированной по высоте через каждый сантиметр прозрачный цилиндр высотой 350 см, на дне которого помещен белый диск с черными линиями толщиной 1 мм в виде креста и четырьмя кружками диаметром 1 мм в секторах. Низ цилиндра освещается сильным источником света. Наибольшая высота водяного столба (в см), через который становятся отчетливо видны точки и крест, и характеризуют прозрачность воды по этому методу.

По второму методу прозрачность определяют в градуированном цилиндре, расположенном на высоте 4 см над стандартным шрифтом.

Предельная высота столба воды, через который чтение шрифта еще возможно, выражает прозрачность.

При содержании взвешенных веществ менее 3 мг/л определение прозрачности становится затруднительным из-за необходимости применения трубы большей длины. В таком случае находят величину, обратную прозрачности, - мутность воды. В лабораториях мутность определяют на мутнометре и выражают в мг/л. Само определение сводится к сравнению мутности испытуемой воды со стандартными суспензиями.

4. *Определение цветности воды.* Цветность определяют колориметрически, путем сравнения цвета исследуемой воды с эталонной шкалой, имитирующей эту окраску.

## **Лабораторная работа № 2** **Определение pH и удельной электропроводности воды**

**Цель работы:** определить pH и удельную электропроводность анализируемой воды.

**Приборы, посуда, реактивы:** стандартный раствор 0,1 н. KCl, дистиллированная вода, электролитическая ячейка, реохордный мост, иономер.

### **Теоретическое обоснование**

Определение содержания в воде соединений ионного характера является важной характеристикой. При определении электропроводности воды при 20<sup>0</sup>C нельзя сделать заключение о природе присутствующих ионов, для идентификации необходимо применять химические методы. Несмотря на эти ограничения, электропроводность служит важным критерием качества воды (рис. 1). Измерение проводят кондуктометрическим методом, с использованием стандартной кондуктометрической ячейки, результаты измерений приводят в микросименсах на один сантиметр (мкСм/см). ИСО 7888 устанавливает метод измерения электропроводности всех видов вод.

Электропроводность - это численное выражение способности водного раствора проводить электрический ток. Электрическая проводимость природной воды зависит в основном от концентрации растворенных минеральных солей и температуры. Природные воды представляют в основном растворы смесей сильных электролитов. Минеральную часть воды составляют ионы Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Этими ионами и обуславливается электропроводность природных вод. Присутствие других ионов, например, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> не сильно влияет на электропроводность, если эти ионы не содержатся в воде в значительных количествах (например,

ниже выпусков производственных или хозяйственно-бытовых сточных вод).

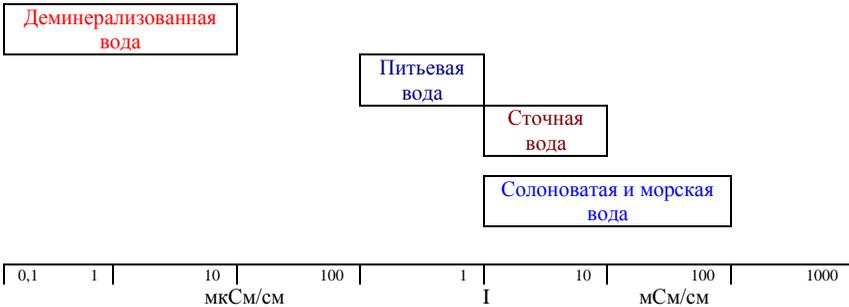


Рис. 1. Удельная электропроводность различного типа вод.

По значениям электропроводности природной воды можно приближенно судить о минерализации воды с помощью предварительно установленных зависимостей. Затруднения, возникающие при оценке суммарного содержания минеральных веществ (минерализации) по удельной электропроводности связаны с:

- неодинаковой удельной электропроводимостью растворов различных солей;
- повышением электропроводности с увеличением температуры.

Величина удельной электропроводности служит приблизительным показателем их суммарной концентрации электролитов, главным образом, неорганических, и используется в программах наблюдений за состоянием водной среды для оценки минерализации вод. Удельная электропроводность - удобный суммарный индикаторный показатель антропогенного воздействия.

Одним из показателей качества воды, позволяющих судить о химических и биологических процессах протекающих в ней, является значение pH. В природных водах, являющихся сложными растворами, концентрация ионов водорода зависит не только от диссоциации и гидролиза молекул воды, диссоциации и гидролиза солей, но и от содержания диоксида углерода и его производных, содержания гумусовых кислот и др. Основной системой, регулирующей содержание ионов водорода в природных водоемах, является так называемая карбонатная система. Углекислый газ, растворяясь в воде, частично превращается в угольную кислоту, способную диссоциировать по уравнению:



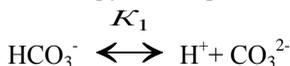
Содержание ионов водорода определяется из соотношения:

$$[H^+] = K_1 \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]},$$

где  $K_1$ - первая константа диссоциации, равная  $4 \cdot 10^{-7}$ .

Существенное влияние на содержание ионов водорода оказывает имеющиеся в воде гидрокарбонаты  $Ca(HCO_3)_2$  и  $Mg(HCO_3)_2$ , которые в результате диссоциации увеличивают содержание в воде ионов  $HCO_3^-$  и уменьшают содержание  $H^+$ .

Ионы  $HCO_3^-$  также диссоциируют с образованием протонов:



Условиям равновесия обычно отвечают следующие переходы:



Из уравнения видно, что различное значение рН воды указывает на различное содержание в воде различных составляющих данного уравнения.

При нормальных условиях рН природных вод близко к значению 8,5. При этом значении распространен ион  $HCO_3^-$ . В этой форме углерод легко усваивается водными организмами. Величина рН обычно варьируется в широких пределах для речных вод в зимний сезон 6,8–7,4, летом – 7,4–8,2, атмосферные осадки – 4,6–6,1, океан и моря – 7,9–8,3, болота – 5,5–6,0. Определение рН производится потенциометрическим методом со стеклянным индикаторным электродом (ПНД Ф 14.1.:2:3:4.121-97 (ИСО 10523)).

В водоеме можно выделить несколько этапов процесса их закисления:

1) на первом этапе рН практически не меняется (ионы бикарбоната успевают полностью нейтрализовать ионы  $H^+$ ). Так продолжается до тех пор, пока общая щелочность в водоеме не упадет примерно в 10 раз до величины менее  $0.1$  моль/дм<sup>3</sup>;

2) на второй стадии закисления водоема рН воды обычно не поднимается выше 5.5 в течение всего года. О таких водоемах говорят как об умеренно кислых. На этом этапе закисления происходят значительные изменения в видовом составе живых организмов;

3) на третьем этапе закисления рН водоемов стабилизируется на значениях  $pH < 5$  (обычно  $pH = 4.5$ ), даже если атмосферные осадки имеют более высокие значения рН. Это связано с присутствием гумусовых веществ и соединений алюминия в водоемах и почвенном слое.

Природные воды в зависимости от рН рационально делить на семь групп:

1) сильнокислые воды	$\text{pH} < 3$	результат гидролиза солей тяжелых металлов (шахтные и рудничные воды)
2) кислые воды	$\text{pH} = 3-5$	поступление в воду угольной кислоты, фульвокислот и других органических кислот в результате разложения органических веществ
3) слабокислые воды	$\text{pH} = 5-6,5$	присутствие гумусовых кислот в почве и болотных водах (воды лесной зоны)
4) нейтральные воды	$\text{pH} = 6,5-7,5$	наличие в водах $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
5) слабощелочные воды	$\text{pH} = 7,5-8,5$	то же
6) щелочные воды	$\text{pH} = 8,5-9,5$	присутствие $\text{Na}_2\text{CO}_3$ или $\text{NaHCO}_3$
7) сильнощелочные воды	$\text{pH} > 9,5$	присутствие $\text{Na}_2\text{CO}_3$ или $\text{NaHCO}_3$

### Порядок выполнения работы и обработка результатов

1. *Определение удельной электропроводности.* Исследуемую пробу воды помещают в электролитическую ячейку при температуре  $25^{\circ}\text{C}$ , с известной константой ячейки. Проводят измерения согласно инструкции к прибору. Удельную электропроводность исследуемой воды рассчитывают по формуле:

$$\kappa = k/R, \quad (1)$$

где  $k$  – константа ячейки;  $R$  – сопротивление исследуемой воды, Ом.

2. *Определение рН.* Исследуемую пробу воды помещают в стаканчик, измерения проводят согласно инструкции к прибору.

## Лабораторная работа № 3 Определение кислотности и щелочности

**Цель работы:** определить кислотность и щелочность исследуемой воды.

**Приборы, посуда и реактивы:** фенолфталеин, метилоранж, раствор 0,1 н. NaOH, бромфеноловый синий, раствор 0,1 н. HCl или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , конические колбы на 100 мл, бюретки на 25 мл, аликвотные пипетки на 50мл.

### Теоретическое обоснование

Кислотностью называют содержание веществ, вступающих в реакцию с гидроксил-ионами. Различают свободную и общую кислотность. Свободная кислотность определяется, если рН пробы менее 4,5 (проба содержит свободную кислоту). Свободная кислотность не определяется, если проба содержит гидролизованные соли сильных кислот.

Щелочность воды в значительной степени обуславливается содержанием гидрокарбонатных и карбонатных ионов. Щелочность – концентрация суммы анионов слабых кислот, присутствующих в водах, различают три формы щелочности. Свободная щелочность обусловлена гидроксильными и карбонатными ионами. Карбонатная щелочность обусловлена присутствием только ионов угольной кислоты. Общая щелочность обусловлена присутствием в воде анионов слабых кислот органического и неорганического происхождения, а также гидроксильных ионов.

Щелочность является важной характеристикой поверхностных вод, по которой можно судить о важнейших гидрохимических и геохимических процессах в водных объектах.

### **Порядок выполнения работы и обработка результатов**

1. *Свободная кислотность.* К 50–100 мл анализируемой воды добавляют 2 капли метилоранжа и титруют на белом фоне 0,1 н. раствором NaOH

2. *Общая кислотность (ОК).* К 50–100 мл анализируемой воды добавляют 10 капель фенолфталеина и титруют на белом фоне 0,1 н. раствором NaOH до появления розового окрашивания. Расчет ведут по формуле:

$$OK = B(A) 0,1 1000/V, \quad (2)$$

где  $A$  – объем раствора NaOH, израсходованный на титрование по метилоранжу, мл;  $B$  – объем раствора NaOH, израсходованный на титрование по фенолфталеину, мл;  $V$  – объем пробы, мл.

3. *Определение щелочности.* В коническую колбу помещают 100 мл анализируемой воды, приливают 5 капель фенолфталеина и содержимое колбы титруют кислотой до исчезновения розового окрашивания. Израсходованное на титрование количество кислоты соответствует щелочности воды по фенолфталеину, т.е. содержанию в ней второй группы веществ.

Затем в коническую колбу приливают 5 капель раствора бромфенолового синего. В другую наливают такой же объем анализируемой воды и столько же индикатора, сколько было введено в первую колбу. Ставят обе колбы на белую бумагу и титруют жидкость в первой колбе кислотой до тех пор, пока цвет ее не станет отличаться от цвета жидкости во второй колбе.

Расход титрованного раствора кислоты на второе титрование показывает содержание в воде веществ третьей группы, а общее

количество израсходованного на титрование раствора кислоты – общую щелочность анализируемой воды.

Расчет ведут по формуле аналогично расчету кислотности.

#### **Лабораторная работа № 4** **Определение сухого и прокаленного остатков и жесткости**

**Цель работы:** определить сухой и прокаленный остатки, жесткость анализируемой воды.

##### **Теоретическое обоснование**

Сухой остаток - это масса остатка, полученная при выпаривании пробы воды и высушивании при 103–105°C до постоянной массы. Масса сухого остатка характеризует приближенно суммарное количество органических и минеральных соединений, содержащихся в пробе воды.

Сухой остаток определяют при температуре 140°C, для определения количества кристаллически связанной воды.

Прокаленный остаток - это масса вещества, оставшегося после прокаливания сухого остатка при температуре  $\approx 600^\circ\text{C}$ . Прокаленный остаток характеризуется приближенным содержанием минеральных соединений, содержащихся в исследуемой пробе, т.к. органические вещества выгорают.

По разнице в массах сухого и прокаленного остатка можно судить о содержании органических соединений в исследуемой воде. методика определения сухого остатка регламентируется ПНД Ф 14.1.2.114-97.

Катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и тяжелых металлов обуславливают жесткость воды. Поскольку в природных водах значительно преобладают ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , то общую жесткость природных вод характеризуют суммой концентраций этих ионов в воде, выраженной в мг-экв/л. Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  связаны в воде с анионами  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и др. Жесткость воды, обусловленную наличием гидрокарбонатов и карбонатов магния и кальция, называют карбонатной жесткостью.

Жесткость природных вод зависит от контактирующих с ними пород, климатических условий. Наиболее мягкими являются воды атмосферных осадков (0,07–0,1 мг-экв/л). Очень малую жесткость имеют воды Карелии, т.к. они омывают трудно растворимые гранитные породы. Грунтовые воды Донбасса и Белгородской области, например, имеют высокую жесткость (18–20 мг-экв/л) поскольку формируются под воздействием меловых и доломитовых пород.

По величине общей жесткости воды делятся на следующие группы, мг-экв/л: очень мягкая – 1,5, мягкая – 1,5–3,0, средней жесткости – 3,0–5,4, жесткая – 5,4–10,7, очень жесткая – более 10,7.

Обычно принимают, что общая жесткость питьевой воды не должна превышать 7 мг-экв/л. Для большинства живых организмов более благоприятны воды умеренной жесткости, т.к. с водой в организм поступает необходимое количество кальция. В этом отношении мягкие воды менее желательны. Регламентирует определение жесткости ИСО 6059.

**Приборы, посуда и реактивы:** муфельная печь, сушильный шкаф, водяная база, аналитические весы, фарфоровые или кварцевые чашки на 50 мл, 0,1 н. раствор трилона Б, раствор серной кислоты, аммиачная буферная смесь, раствор индикатора - темно-синего хрома, раствор индикатора метилового оранжевого.

### Порядок выполнения работы и обработка результатов

1. *Определение сухого остатка.* В прокаленную, охлажденную и взвешенную формовую или кварцевую чашку помещают 30–35 мл анализируемой пробы воды. Воду выпаривают на водяной бане досуха. Затем переносят чашку с остатком в сушильный шкаф и высушивают до постоянной массы при 103–105°C. После выпаривания всей воды внешнюю поверхность чашки тщательно обтирают фильтровальной бумагой, смоченной разбавленной (1:5) соляной кислотой, затем ополаскивают дистиллированной водой, сушат бумажным фильтром, помещают чашку с сухим остатком в сушильный шкаф при 105°C и выдерживают при этой температуре в течение 3 часов, охлаждают в эксикаторе в течение 30–60 мин и быстро взвешивают с точностью до 0,0002 г. Далее проводят повторное высушивание в течение 30 мин. Если разница в массах составляет не более 0,0002г, высушивание считают законченным. Содержание сухого остатка в мг/л находят по формуле:

$$C = (m_2 - m_1) 1000 / V, \quad (3)$$

где  $m_1$  —масса пустой чашки, мг;  $m_2$  —масса чашки с высушенным остатком, г;  $V$ —объем пробы воды, мл.

2. *Определение прокаленного остатка.* Чашу с сухим остатком помещают в предварительно разогретую до 600°C муфельную печь и прокаливают 15–20 мин. Затем охлаждают чашку немного на воздухе, затем в эксикаторе до комнатной температуры. После полного охлаждения чашу с осадком взвешивают. Прокаливание повторяют до достижения постоянной массы. Расчет ведут также как и для сухого остатка.

3. *Определение общей жесткости воды.* В колбу для титрования наливает 100 мл анализируемой пробы, добавляют 3 мл аммиачного буферного раствора и 7–8 капель индикатора - темно-синего хрома, который окрашивает воду в розово-красный цвет. Затем из бюретки

прибавляют по каплям раствор трилона Б, все время тщательно помешивая воду в колбе стеклянной палочкой до перехода цвета раствора из розово-красного в сине-сиреневый.

Особенно интенсивно следует помешивать воду к концу определения, так как переход окраски наступает не мгновенно, а постепенно. Последние капли раствора нужно добавлять медленно, с некоторыми промежутками, не прекращая помешивания воды в колбе.

Общая жесткость испытуемой пробы (мг-экв/л) численно равна объему (в мл) израсходованного 0,1 н. раствора трилона Б, пошедшего на титрование 100 мл воды.

4. *Определение карбонатной жесткости воды.* В колбу для титрования наливают 100 мл испытуемой воды и добавляют метилоранж две капли раствора, от чего вода окрашивается в соломенно-желтый цвет.

Затем осторожно, по каплям в воду добавляют раствор серной кислоты, одновременно помешивая стеклянной палочкой. Прибавление кислоты прекращают с последней каплей, от которой соломенно-желтый цвет воды переходит в оранжевый. Карбонатная жесткость пресной воды (в мг-экв/л) численно равна объему (в мл) израсходованной 0,1 н. кислоты, пошедшей на титрование 100 мл воды.

5. *Определение некарбонатной жесткости воды.* Величину некарбонатной жесткости определяют как разность между значениями общей и карбонатной жесткости.

## **Лабораторная работа № 5** **Определение общего железа**

**Цель работы:** определить содержание общего железа в анализируемой пробе воды.

**Приборы, посуда и реактивы:** аммоний хлористый, аммиак водный, кислота соляная, кислота азотная концентрированная, кислота серная, сульфосалициловая кислота.

### **Теоретическое обоснование**

Главными источниками соединений железа в поверхностных водах являются процессы химического выветривания горных пород, сопровождающиеся их механическим разрушением и растворением.

В процессе взаимодействия с содержащимися в природных водах минеральными и органическими веществами образуются сложные комплексы соединений железа, находящихся в воде в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии.

Значительные количества железа поступают с подземным стоком и со сточными водами предприятий металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной промышленности и с сельскохозяйственными стоками.

С другой стороны, в природных водах протекают физико-химические и биохимические процессы, сопровождающиеся коагуляцией и выпадением железа в осадок в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Содержание железа в воде выше 1 мг/л значительно ухудшает органолептические свойства, придавая ей неприятный вяжущий вкус, и делает воду мало пригодной для использования в технических целях. На водозаборах г. Белгорода действует станция обезжелезивания, так как артезианские воды содержат достаточно высокие концентрации соединений железа.

Являясь биологически активным элементом, железо в определенной степени влияет на интенсивность развития фитопланктона и качественный состав микрофлоры в водоеме.

Объем пробы воды для определения массовой концентрации железа должен быть не менее 200 мл. Пробы, предназначенные для определения массовой концентрации общего железа, не консервируются. Наиболее распространены в анализе вод колориметрические методы, достаточно чувствительные и простые в исполнении.

Метод основан на образовании сульфосалициловой кислотой или ее натриевой солью с солями железа окрашенных комплексных соединений, причем в слабокислой среде сульфосалициловая кислота реагирует только с солями железа (3+) (красное окрашивание), а в слабощелочной среде – с солями железа (2+) и (3+) (желтое окрашивание). Область обнаружения метода 0,10-10,00 мг/дм<sup>3</sup>.

### **Порядок выполнения работы и обработка результатов**

1. Построение калибровочного графика.
2. Проведение анализа. К отобранному объему пробы (не более 100 мл) добавляют 0,5 мл азотной кислоты (конц.) и упаривают раствор наполовину. Полученный раствор помещают в мерную колбу на 100 мл, нейтрализуют раствором аммиака до  $\text{pH} = 7-8$  по индикаторной бумаге, приливают 2,0 мл аммония хлористого, 2,0 мл сульфосалициловой кислоты. Доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают и оставляют на 5 минут до полного развития окраски.

Оптическую плотность измеряют при длине волны 425 нм в кювете с длиной поглощающего слоя 50 или 10 мм по холостому раствору, проведенному таким же способом с дистиллированной водой. Массовую концентрацию общего железа находят по калибровочному графику.

Массовую концентрацию общего железа в мг/л вычисляют по формуле:

$$[\text{Fe}_{\text{общ}}] = C \cdot 100/V, \quad (4)$$

где  $C$  – концентрация железа по калибровочному графику, мг/л;  $V$  – объем пробы, взятый для определения, мл.

## Лабораторная работа № 5

### Определение перманганатного индекса природных вод

**Цель работы:** определить окисляемость природных вод методом перманганатного индекса.

### Теоретическое обоснование

Величина, характеризующая содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых одним из сильных химических окислителей при определенных условиях. Существует несколько видов окисляемости воды: перманганатная, бихроматная, иодатная, цериевая. Наиболее высокая степень окисления достигается методами бихроматной и иодатной окисляемости воды.

Выражается в миллиграммах кислорода, пошедшего на окисление органических веществ, содержащихся в 1 дм<sup>3</sup> воды.

Состав органических веществ в природных водах формируется под влиянием многих факторов. К числу важнейших относятся внутриводоемные биохимические процессы продуцирования и трансформации, поступления из других водных объектов, с поверхностным и подземным стоком, с атмосферными осадками, с промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами. Образующиеся в водоеме и поступающие в него извне органические вещества весьма разнообразны по своей природе и химическим свойствам, в том числе по устойчивости к действию разных окислителей. Соотношение содержащихся в воде легко- и трудноокисляемых веществ в значительной мере влияет на окисляемость воды в условиях того или иного метода ее определения.

В поверхностных водах органические вещества находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состояниях. Последние в рутинном анализе отдельно не учитываются, поэтому различают окисляемость фильтрованных (растворенное органическое вещество) и нефилтрованных (общее содержание органических веществ) проб.

Перманганатный индекс воды – общая концентрация кислорода, соответствующая количеству иона перманганата, потребляемому при обработке данным окислителем в определенных условиях определенной

пробы воды. Перманганатный индекс является мерой загрязнения воды органическими и окисляемыми неорганическими веществами. Он в основном предназначен для оценки качества водопроводной и природных включая поверхностные воды. Более загрязненные воды можно анализировать после очистки и предварительного разбавления. Перманганатный индекс можно определять для вод, содержащих менее 500 мг/л хлорида. Восстанавливающие соединения, такие как соли железа (II) нитриты и сероводород, в определенной степени могут влиять на значение перманганатного индекса.

Перманганатный индекс нельзя рассматривать как меру теоретического потребления кислорода или общего содержания органических веществ, так как многие органические соединения в этом случае окисляются лишь частично.

Этот метод не рекомендуется для определения содержания органических веществ в сточных водах, для этой цели следует определить окисляемость по ИСО 6060. Метод определения перманганатного индекса достаточно эффективен при анализе большого количества проб воды. Стандартный метод определения перманганатного индекса воды устанавливает ИСО 8467. Метод в основном предназначен для исследования вод, используемых человеком в быту: питьевой воды, минеральной воды, из колодцев и источников, а также воды для плавательных бассейнов. Он применим для вод с концентрацией иона хлорида менее 300 мг/. Пробы с перманганатным индексом более 10 мг/л перед анализом необходимо разбавить. Нижний предел определения 0,5 мг/л.

Сущность метода заключается в окислении пробы известным количеством перманганата калия в сернокислой среде в течение определенного промежутка времени (10 мин).

Величины окисляемости природных вод изменяются в пределах от долей миллиграммов до десятков миллиграммов в литре в зависимости от общей биологической продуктивности водоемов, степени загрязненности органическими веществами и соединениями биогенных элементов, а также от влияния органических веществ естественного происхождения, поступающих из болот, торфяников и т.п. Поверхностные воды имеют более высокую окисляемость по сравнению с подземными (десятые и сотые доли миллиграмма на 1 дм<sup>3</sup>), исключение представляют воды нефтяных месторождений и грунтовые воды, питающиеся за счет болот.

Горные реки и озера характеризуются окисляемостью 2–3 мг О/дм<sup>3</sup>, реки равнинные – 5–12 мг О /дм<sup>3</sup>, реки с болотным питанием – десятки миллиграммов на 1 дм<sup>3</sup>.

## Метод А

**Реактивы, приборы и оборудование:** в ходе определения используют реактивы только аналитического качества и дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Воду, не содержащую восстановителей, можно готовить следующим образом: добавляют 10 мл серной кислоты (2 моль/л) и небольшой избыток основного раствора перманганата калия к 1 л дистиллированной воды. Дистиллируют воду в стеклянном аппарате и сливают первые 100 мл дистиллята. Хранят дистиллят в стеклянной бутылки со стеклянной пробкой. При холостом опыте расход раствора перманганата калия не должен превышать 0,1 мл, в противном случае следует повторить процедуру очистки или использовать воду с меньшим содержанием органики.

Серная кислота, с( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) – 7,5 моль/л. Медленно добавляют при постоянном помешивании 420 мл концентрированной серной кислоты ( $\rho = 1,84$ ) приблизительно в 500 мл воды. Дают остыть, разбавляют водой до 1 л и перемешивают.

Серная кислота, с( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) – 2 моль/л. Медленно добавляют при постоянном помешивании 110 мл концентрированной серной кислоты ( $\rho = 1,84$ ) приблизительно в 500 мл воды. Медленно добавляют стандартный раствор перманганата калия до стабилизации бледно-розового оттенка. Дают остыть, разбавляют водой до 1 л и перемешивают.

Оксалат натрия, основной раствор, с( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) – 0,05 моль/л. Высушивают оксалат натрия при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Растворяют 6,700 г высушенного вещества в воде в мерной колбе вместимостью 1 л. Доводят объем до метки водой и перемешивают. Этот раствор стабилен в течение 6 месяцев при хранении в темном месте.

Оксалат натрия, стандартный раствор, с( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) – 5 ммоль/л. Вводят пипеткой  $100 \pm 0,25$  мл основного раствора оксалата натрия в мерную колбу вместимостью 1л, доводят водой до метки и перемешивают. Этот стандартный раствор стабилен в течение 2 недель. Допускается применение фиксаналов, имеющихся в продаже.

Перманганат калия, основной раствор, с( $\text{KMnO}_4$ ) – 20 ммоль/л. Растворяют приблизительно 3,2 г перманганата калия в воде и доводят до 1л. Нагревают раствор до  $90\text{—}95^\circ\text{C}$  за 2 ч, охлаждают и оставляют на срок не менее 2 дней. Сливают чистый раствор и хранят в темной склянке.

Перманганат калия, стандартный раствор, с( $\text{KMnO}_4$ ) – 2 ммоль/л. Пипеткой вводят 100 мл основного раствора в колбу вместимостью 1 л.

Доводят до метки водой и перемешивают. Этот раствор сравнительно стабилен в течение нескольких месяцев, если хранится в темноте.

Используют обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное ниже. Водяная баня с устройством для крепления пробирок. Необходимо, чтобы температура во всех пробирках быстро достигала 96–98°C и поддерживалась на этом уровне как на исходном этапе нагревания, так и на всех стадиях реакции.

Пробирки длиной 150–200 мм, диаметром 25–35 мм и толщиной стенок от 0,5 до 1 мм. Они должны использоваться только для определения перманганатного индекса. Новые пробирки очищают путем кипячения с подкисленным раствором перманганата. Чистота проверяется холостыми определениями до тех пор, пока значения не будут достаточно низки и постоянны. Холостое значение  $V_0$  не должно превышать 0,3 мл.

Бюретка вместимостью 10 мл, градуированная делениями по 0,02 мл. Мерные колбы объемом 100 мл и 1 л; пипетки на 5, 10, 25, 50 и 100 мл.

### **Порядок выполнения работы и обработка результатов**

1. Сразу после поступления проб в лабораторию добавляют 5 мл серной кислоты (7,5 моль/л) на 1 л пробы (если это не сделано при отборе проб). Кислоту добавляют независимо от того, будет ли проба храниться до анализа.

Пробу следует анализировать как можно скорее, но не позже чем через 2 дня после отбора, и хранить в темноте при 0–5°C, если время хранения превышает 6 ч. Перед взятием части пробы на анализ склянки с пробами встряхивают, чтобы содержимое перемешалось.

2. Все колбы и пробирки должны быть тщательно вымыты. Пробы с высоким перманганатным индексом разбавляют так, чтобы перманганатный индекс разбавленных проб был в диапазоне 0,5–10 мг/л. Пипеткой помещают  $25,0 \pm 0,25$  мл исследуемой пробы в пробирку добавляют  $5 \pm 0,5$  мл серной кислоты (2 моль/л) и осторожно перемешивают.

3. Пробирку помещают в кипящую водяную баню на  $10 \pm 2$  мин, добавляют  $5 \pm 0,05$  мл стандартного раствора перманганата калия (2 ммоль/л). Через 10 мин  $\pm 15$  с добавляют  $5 \pm 0,05$  мл стандартного раствора оксалата натрия и ждут, пока раствор не станет бесцветным.

4. Титруют горячим стандартным раствором перманганата калия бледно-розового оттенка, сохраняющегося около 30 с. Параллельно с основным определением проводят холостое определение по той же методике, заменив анализируемую пробу 25 мл воды. Для титрования используют стандартный раствор перманганата калия.

5. К раствору перманганата, оставшемуся от холостого определения, добавляют  $5 \pm 0,05$  мл стандартного раствора оксалата натрия (5 ммоль/л). Вновь нагревают раствор, если необходимо, до  $80^\circ\text{C}$  титруют раствором перманганата калия до появления розовой окраски сохраняющейся в течение 30 с (стандартизация раствора).

Стандартные растворы до их использования в следующем определении перманганатного индекса желателно оставлять в пробирках.

Перманганатный индекс ( $I_{Mn}$ ) в пересчете на кислород, выражен в мг/л, вычисляют по формуле:

$$I_{Mn} = \frac{V_1 - V_0}{V_2} \cdot f, \quad (5)$$

где  $V_0$  – объем раствора перманганата калия, использованный при холостом титровании, мл;  $V_1$  – объем раствора перманганата калия, использованный при титровании исследуемой порции, мл;  $V_2$  – объем раствора перманганата калия, использованный при титровании для стандартизации, мл;  $f$  – фактор пересчета на кислород, учитывающий разбавление пробы, мг/л. Его рассчитывают по уравнению:

$$f = \frac{V_4 \cdot c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M_0 \cdot 1000}{1000 \cdot V_5}, \quad (6)$$

где  $V_4$  – объем стандартного раствора оксалата натрия, используемого при стандартизации, мл;  $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  – массовая концентрация стандартного раствора оксалата натрия, ммоль/л; 1000 (в числителе) – фактор пересчета  $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  из ммоль/л в ммоль/мл, мл/л;  $M_0$  – молярная масса для пересчета на кислород, мг кислорода/ммоль;  $V_5$  – использованный объем образца, мл (в нашем случае 25 мл); 1000 (знаменатель) – фактор пересчета измеренного объема к одному литру объема образца, мл/л,

### Метод Б (метод Кубеля)

Для определения перманганатной окисляемости приводим метод Кубеля, сущность которого состоит в окислении присутствующих в пробе веществ раствором перманганата калия с концентрацией  $0,01$  моль/л экв. при кипячении в сернокислой среде в течение 10 мин. Данный метод получил широкое распространение в силу своей относительной простоты, и его процедуры вполне могут быть реализованы в условиях базового лагеря, производственных или мало

оснащенных лабораторий. Метод Кубеля регламентирован международным стандартом ИСО 8467, который рекомендован к применению и в России. Метод применим для вод с концентрацией хлорид-аниона не более 300 мг/л.

Диапазон определяемых методом Кубеля значений перманганатной окисляемости – от 0,5 мгО/л до 10 мгО/л. Пробы с величиной окисляемости более 10 мгО/л перед анализом необходимо разбавлять. Максимально допустимая степень разбавления проб – десятикратное, т.е. метод не рекомендуется использовать для анализа вод, окисляемость которых более 100 мгО/л.

Ниже приводится методика, регламентированная указаниями к ГОСТу 2761, в варианте, адаптированном к объему пробы 50 мл.

**Оборудование и реактивы:** водяная баня (температура 96–98°C) с устройством для крепления колб; колбы плоскодонные для кипячения вместимостью 100–150 мл; стеклянные шарики-кипелки; бюретка или пипетка для титрования, пипетки мерные; защитные очки, перчатки; вода, не содержащая восстановителей; раствор перманганата калия (0,01 моль/л экв., титрованный); раствор серной кислоты (1:3); раствор серной кислоты (1:15); раствор щавелевой кислоты (0,01 моль/л экв.).

**Примечание.** Колбы плоскодонные для кипячения должны использоваться только для определения перманганатной окисляемости. Новые колбы перед анализом на перманганатную окисляемость необходимо очистить путем кипячения с подкисленным раствором перманганата. Чистота колб проверяется холостыми определениями до тех пор, пока они не будут постоянно низкими (холостое потребление раствора перманганата – не более 0,3 мл).

### Подготовка к определению

При необходимости выполняют консервацию пробы. Независимо от того, будет ли проба храниться перед анализом, для закисления пробы и подавления деятельности микроорганизмов (предотвращения биохимического окисления органических соединений) к пробе добавляют 2,5 мл серной кислоты (1:3) на 50 мл пробы. Пробу следует анализировать как можно скорее, но не позже чем через 2 дня после отбора, и хранить в темноте при 0–5°C, если время хранения превышает 6 час.

Перед взятием части пробы на анализ склянки с пробами встряхивают для перемешивания. Все колбы и пробирки должны быть тщательно вымыты. Пробы с высоким значением перманганатной окисляемости разбавляют до значений, находящихся в диапазоне 0,5–10 мгО/л.

## Порядок выполнения работы и обработка результатов

1. В колбу для кипячения помещают несколько стеклянных шариков-кипелок и 50 мл анализируемой пробы воды, в которую уже добавлен раствор серной кислоты (1:3) в количестве 2,5 мл. Туда же стеклянной пипеткой добавляют и 10 мл раствора перманганата 0,01 моль/л экв. Содержимое колбы перемешивают покачиваниями руки.

2. Колбу снабжают обратным холодильником и помещают в кипящую водяную баню на 10 мин.

3. По истечении 10 мин кипячения в колбу к горячему раствору пипеткой добавляют 10 мл 0,01 моль/л экв. стандартного раствора щавелевой кислоты и ожидают до обесцвечивания раствора.

Обесцвеченный раствор титруют горячим (лучше всего 80–90°C) рабочим раствором перманганата калия (0,01 моль/л экв.) до бледно-розового оттенка, сохраняющегося не менее 30 с. При титровании определяют израсходованное количество раствора перманганата с точностью до 0,05 мл.

$$V_I = V_0 - V_K$$

**Примечание.** Температура смеси при титровании не должна снижаться менее 80°C. Для этого колбу рекомендуется периодически опускать в горячую водяную баню. Если раствор при кипячении обесцветится или побуреет, определение необходимо повторить с разбавленной пробой. Определение повторяют и в том случае, если раствора перманганата расходуется более 60% от добавленного количества, т.е. более 6 мл на 50 мл пробы. При титровании разбавленных проб должно быть израсходовано не менее 20% от добавленного количества перманганата, т.е. не менее 2 мл.

4. *Холостой опыт.* Выполняют холостой опыт, повторяя операции 1–4, используя в качестве пробы 50 мл очищенной воды, не содержащей восстановителей. При титровании в холостом опыте аналогично определяют количество раствора перманганата ( $V_X$ ). Расход раствора перманганата не должен превышать 3 мл.

5. Значение перманганатной окисляемости по Кубелю ( $I_{Mn}$ ) в мгО/л рассчитывают по формуле:

$$I_{Mn} = \frac{(V_I - V_0) \times K \times 0.01 \times 8 \times 1000}{V} = \frac{(V_I - V_0) \times K \times 80}{V}, \quad (7)$$

где  $V_I$  и  $V_X$  – количество раствора перманганата с концентрацией 0,01 моль/л экв., израсходованное на титрование пробы и в холостом опыте соответственно, мл;  $K$  – поправочный коэффициент на концентрацию раствора перманганата (при  $0,995 < K < 1,005$  его принимают равным 1,00);  $V$  – объем пробы, взятой на анализ (50 мл).

Результат анализа округляют: при значениях перманганатной окисляемости менее 10 мгО/л – до 0,1 мгО/л; от 10 до 100 мгО/л – до 1,0 мгО/л.

## **Лабораторная работа № 6** **Определение взвешенных веществ**

**Цель работы:** определить содержание взвешенных веществ в анализируемой пробе воды.

**Реактивы, приборы и оборудование:** бюксы, воронки стеклянные, колбы конические, эксикатор, сушильный шкаф, мерная посуда, весы аналитические.

### **Теоретическое обоснование**

Взвешенные твердые вещества, присутствующие в природных водах, состоят из частиц глины, песка, ила, суспендированных органических и неорганических веществ, планктона и других микроорганизмов. Концентрация взвешенных частиц связана с сезонными факторами и с режимом стока и зависит от таяния снега, 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, растворенные компоненты поверхностных вод, адсорбцию токсичных веществ, а также 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/дм<sup>3</sup> и 0.75 мг/дм<sup>3</sup>. Для водоемов, содержащих в межень более 30 мг/дм<sup>3</sup> природных минеральных веществ, допускается увеличение концентрации взвешенных веществ в воде в пределах 5%.

Грубодисперсные примеси определяют гравиметрическим методом после их отделения путем фильтрации через фильтр "синяя лента" (преимущественно для проб с прозрачностью менее 10 см). Метод измерения массовой концентрации взвешенных веществ заключается:

1. фильтрация проб природной или сточной воды через бумажный или мембранный фильтр;
2. высушивание отфильтрованных частиц в течение 2 часов (для бумажного фильтра) или 1 часа (для мембранного фильтра при температуре 105<sup>0</sup>С);
3. взвешивание высушенного осадка.

Объем пробы должен быть не менее 2000 мл; пробу не консервируют. Перед проведением анализа пробу воды энергично взбалтывают, затем быстро сливают в мерные цилиндры по 50–1000 мл пробы в зависимости от предполагаемого содержания взвешенных

веществ. Определение взвешенных веществ регламентируется ПНД Ф 14.1:2.110-97.

### **Порядок выполнения работы и обработка результатов**

1. Бумажный фильтр промывают дистиллированной водой, помещают в пронумерованный бюкс и высушивают в сушильном шкафу при  $105^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов. Закрывают бюкс крышкой и переносят его в эксикатор для охлаждения в течение 30 минут, после чего бюкс взвешивают.

2. Вкладывают подготовленный взвешенный фильтр в стеклянную воронку или воронку Бюхнера и фильтруют через него отобранный объем пробы. Ополаскивают мерную колбу несколько раз небольшими порциями фильтрата, переносят фильтрат на фильтр, промывают фильтр 100 мл дистиллированной воды для отмывания осадка от фильтрата. затем фильтр переносят в бюкс, высушивают в течение 2 часов при  $105^{\circ}\text{C}$ . закрывают бюкс крышкой и охлаждают в эксикаторе в течение 30 мин. Если разница в массах составляет не более 0,0002 г, высушивание считают законченным.

3. Содержание взвешенных веществ мг/л находят по формуле:

$$C=(m_2-m_1)1000/V, \quad (8)$$

где  $m_2$ -масса бюкса с фильтром и осадком, мг;  $m_1$  масса бюкса с чистым фильтром, мг;  $V$ - объем анализируемой воды, мл.

### **Лабораторная работа № 7**

#### **Определение растворенного кислорода методом Винклера (йодометрическим методом) и методом электрохимического датчика**

**Цель работы:** определить количество растворенного кислорода в анализируемой пробе воды йодометрическим методом и методом электрохимического датчика.

#### **Теоретическое обоснование**

Контроль содержания кислорода – чрезвычайно важная проблема, в решении которой заинтересованы практически все отрасли хозяйства. Кислород является одним из важнейших растворенных газов, постоянно присутствующих в поверхностных водах, режим которого в значительной степени определяет химико-биологическое состояние водоемов. Растворимость кислорода растет с понижением температуры, минерализации и повышением давления. Кислородный режим оказывает глубокое влияние на жизнь водоема. Минимальное содержание растворенного кислорода, обеспечивающего нормальное развитие рыб,

составляет около 5 мг О<sub>2</sub>/л. Неблагоприятно сказывается на их состоянии и пересыщение воды кислородом.

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/дм<sup>3</sup> в любой период года; для водоемов рыбохозяйственного назначения концентрация растворенного в воде кислорода не должна быть ниже 4 мг/дм<sup>3</sup> в зимний период (при ледоставе) и 6 мг/дм<sup>3</sup> – в летний.

Определение кислорода в поверхностных водах включено в программы наблюдений с целью оценки условий обитания гидробионтов, в том числе рыб, а также как косвенная характеристика оценки качества поверхностных вод и регулирования процесса очистки стоков (табл. 4.). Она существенна для аэробного дыхания и является индикатором биологической активности (т.е. фотосинтеза) в водоеме.

Контроль за содержанием кислорода осуществляется и при работе очистных сооружений.

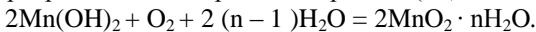
Существуют различные способы определения растворенного кислорода в воде.

Таблица 4

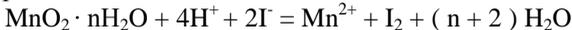
## Уровень загрязненности воды и класс качества

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

Йодометрический способ основан на том, что вводимые в анализируемую пробу воды соль марганца (II) и едкая щелочь, образуют осадок гидроксида марганца (II), который, окисляясь растворенным кислородом, превращается в гидроксид марганца (IV):



Образующееся соединение является нерастворимым, его растворяют в избытке серной кислоты и йодида калия:



Выделяющийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия.

Метод регламентируется ПНД Ф 14.1:2.101-97 (ИСО 5813). Йодометрический метод применим для всех типов вод, свободных от мешающих веществ и содержащих растворенный кислород в концентрациях более 0,2 мг/л вплоть до двойного насыщения

кислородом вплоть до 20 мг/л. Легко окисляемые органические вещества, такие как танины, гуминовые кислоты и лигнины, оказывают мешающее влияние. Окисляемые соединения серы, такие как сульфиды и тиомочевина, также оказывают мешающее влияние. В присутствии этих веществ предпочтительно использовать метод электрохимического датчика по ИСО 5814.

ИСО 5814 устанавливает электрохимический метод определения растворенного кислорода в воде с помощью электрохимической ячейки, которая изолирована от пробы газопроницаемой мембраной. В зависимости от вида применяемого датчика можно измерять концентрацию кислорода (мг/л), процент насыщения кислородом (% растворенного кислорода), а также оба эти показателя одновременно. Метод применим для измерения концентрации кислорода в воде, соответствующей насыщению от 0 до 100%. Однако большинство приборов позволяет измерять величины выше 100%, т.е. перенасыщенные.

Данный метод применим для измерений в полевых условиях, для непрерывного наблюдения растворенного кислорода и для лабораторных исследований. Метод предпочтителен для сильно окрашенных и мутных вод, а также для вод, содержащих железо и йодосодержащие вещества (все они могут мешать при контроле иодометрическим методом, описанном в ИСО 5813). Газы и пары, такие как хлор, двуокись серы, сероводород, амины, аммиак, двуокись углерода, бром, йод, которые диффундируют через мембрану, могут влиять на ход определения. Другие вещества, присутствующие в пробе, могут мешать определению, вызывая ухудшение качества мембраны или коррозию электродов. К таким веществам относятся растворители, масла, сульфиды, карбонаты и водоросли.

Данный метод применим для природных, сточных и соленых вод. Если анализируются морские воды или воды эстуариев, следует вводить поправку на соленость.

Сущность метода заключается в погружении в анализируемую воду датчика, состоящего из камеры, окруженной селективной мембраной, содержащей электролит, и двух металлических электродов. Мембрана практически непроницаема для воды и растворенных ионов, но пропускает кислород, а также некоторое количество других газов и лиофильных веществ. Из-за разности потенциалов между электродами кислород, проходя через мембрану, восстанавливается на катоде, в то время как ионы металла из раствора осаждаются на аноде.

Скорость процесса прямо пропорциональна скорости прохождения кислорода через мембрану и слой электролита и, следовательно, парциальному давлению кислорода в пробе при данной температуре.

Так как проницаемость мембраны сильно меняется с изменением температуры, то необходимо предусмотреть ввод поправки с помощью ЭВМ или другим способом, а также путем включения в электрическую цепь теплочувствительных элементов. Некоторые типы приборов также компенсируют изменения растворимости кислорода при различных температурах.

**Приборы, посуда, реактивы:** кислородные склянки с притертыми пробками емкостью 250–300 мл, бюретки на 50 мл, пипетки аликвотные на 1 мл, весы аналитические, раствор сульфата марганца (II) (растворяют 480 г  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в дистиллированной воде и доводят объем до метки 1 л, или взвешивают 42,5 г  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и доводят массу до 100 г дистиллированной водой), смесь растворов  $\text{NaOH}$  и  $\text{KI}$  (растворяют 500 г  $\text{NaOH}$  или 700 г  $\text{KOH}$  и 135 г  $\text{NaI}$  или 150 г  $\text{KI}$  в 1 л дистиллированной воды), концентрированная соляная кислота, 0,01 н раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (1,24 г соли растворяют в 1 л дистиллированной воды), 0,5% - ный раствор крахмала (0,5 г крахмала растворяют в 50 г воды и приливают кипящую воду, доводя массу до 100 г), сульфит натрия, безводный ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) или кристаллогидрат ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), соль кобальта (II), например  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , измерительный прибор, состоящий из: электрохимической ячейки гальванического типа (например, свинец/серебро) или полярографического типа (например, серебро/золото), снабженной, если необходимо, термочувствительным компенсирующим устройством; регистрирующего устройства, показывающего концентрацию кислорода в воде, или процентное насыщение кислородом, или ток в микроамперах, термометр с ценой деления 0,5°, барометр с ценой деления 10 Па.

### **Порядок выполнения работы и обработка результатов Определение растворенного кислорода методом Винклера (йодометрическим методом)**

1. В склянку на 200–300 мл, наполненную исследуемой водой, вносят пипеткой на дно последовательно 1мл 42,5% раствора хлорида марганца и 1 мл смеси  $\text{KOH}$  и  $\text{KI}$  или  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ .

2. Склянку осторожно закрывают пробкой и несколько раз тщательно взбалтывают. Оставшийся осадок растворяют, прибавляя 2-3 мл концентрированной соляной кислоты, затем склянку снова взбалтывают и содержимое переливают в коническую колбу, тщательно промытую дистиллированной водой. Выделившийся йод титруют 0,01 н. Раствором тиосульфата натрия. Перед концом титрования приливают 1 мл раствора крахмала.

Количество растворенного кислорода, мг/л

$$[O_2] = a N 8 1000/V-V_2, \quad (9)$$

где  $a$  – объем 0,01 н. раствора  $Na_2S_2O_3$ , пошедшего на титрование, мл;  
 $N$  – нормальность раствора тиосульфата натрия, экв/л;  $V$  – емкость склянки, мл;  $V_2$  – объем реактивов, влитых в склянку с исследуемой водой, мл; 8- эквивалент кислорода, г/моль.

### **Определение растворенного кислорода методом электрохимического датчика**

1. При использовании измерительных приборов следует руководствоваться следующими правилами: не следует прикасаться руками к работающей поверхности мембраны; после замены электролита и мембраны или после высыхания мембраны ее смачивают и ждут, пока показание прибора не станет устойчивым, потом доводят до конца калибровку. Затраченное время будет зависеть от того, сколько его потребуется для расхода растворенного в электролите кислорода. При этом следят, чтобы пузырьки воздуха не попадали в датчик, когда его погружают в пробу.

Если требуется, следует проверить положение нуля на приборе путем погружения пробы в 1 л воды, в которую добавлено около 1 г сульфита натрия и около 1 мг соли кобальта.

Стабильная реакция должна установиться через 10 мин. Примечание – для современных приборов требуется 2–3 мин, многие из них можно калибровать на воздухе.

При калибровке в состоянии, близком к насыщению, дистиллированную воду насыщают воздухом при постоянной температуре, оставляют на 15 мин при этой температуре и определяют концентрацию растворенного кислорода йодометрическим методом, регламентированным ИСО 5813. Погружают датчик, а бутылку, полностью заполненную пробой, приготовленной и стандартизованной, как описано выше. Датчик должен стабилизироваться в этом растворе в течение 10 мин. Если необходимо, устанавливают показания прибора по известной концентрации пробы. Если калибровка прибора не удастся, следует заменить электролит и мембрану.

#### *Примечания:*

1. Если предыдущий опыт показал, что барботированием воздуха через сосуд можно получить образец, насыщенный кислородом, то йодометрическое определение можно не проводить, а использовать данные таблиц, помещенных в приложении к стандарту.

2. Выполняя определение, следует руководствоваться инструкцией по эксплуатации прибора. Для получения стабильных показаний прибора после погружения датчика в пробу ему дают время для достижения требуемого результата, проверяют температуру воды и/или атмосферное давление.

Перед использованием прибора для определения растворенного кислорода в воде следует регулярно проводить проверку линейности калибровочной кривой. Для проверки

используют три-четыре сосуда объемом 250мл, наполненные доверху водой с различной концентрацией растворенного кислорода (удаление кислорода проводят барботированием аргона или азота в течение разного времени для каждого сосуда). В этих сосудах определяют концентрацию кислорода по ИСО 5814 и по ИСО 5813 и результаты сравнивают.

2. Концентрацию растворенного кислорода выражают в мг/л. Результат записывают с точностью до первого десятичного знака.

Если результат был получен при температуре, отличающейся от той, при которой откалиброван прибор, необходимо скорректировать показания прибора. Некоторые приборы вводят поправку автоматически. Если этой системы нет, то точный результат вычисляют путем умножения результата, полученного при температуре изменения, на отношение:

$$\frac{C_m}{C_c},$$

где  $C_m$  – растворимость кислорода при температуре измерения;  $C_c$  – растворимость кислорода при температуре калибровки.

*Пример.* Температура калибровки 25°C. Растворимость при температуре 25°C составляет 5,3 мг/л. Температура во время измерения 10°C. Показания прибора 7 мг/л. Растворимость при температуре 10°C 11,3 мг/л. Точный результат при температуре 10 °C соответственно  $11,3/8,3 \cdot 7,0 = 9,5$  мг/л.

В таблицах ИСО 5814 приведены теоретические значения концентрации растворенного кислорода в зависимости от температуры при атмосферном давлении и в зависимости от температуры и от давления. Как известно, растворимость кислорода в воде уменьшается с увеличением ее солёности. Зависимость достаточно линейная для практических целей вплоть до концентрации солёности 35 г/кг. В ИСО 5814 даны поправки для проведения точных измерений концентрации растворенного кислорода в морской воде и воде эстуариев.

В стандарте также приведены поправки, если во время отбора проб атмосферное давление не равно 101,325 кПа.

### Лабораторная работа № 8

#### Определение биохимического потребления кислорода (БПК)

**Цель работы:** определить величину биохимического потребления кислорода анализируемой пробы воды.

#### Теоретическое обоснование

Биохимическим потреблением кислорода (БПК) называется количество кислорода, выраженное в мг, требуемое для окисления находящихся в 1 л сточной воды органических веществ в аэробных условиях в результате биохимических процессов, происходящих в воде.

Окисление осуществляется аэробными гетеротрофными бактериями. Существует несколько способов определения БПК: метод разведения, нитратный, хлораторный, расприометрический и др. На практике чаще используют метод разведения. Одну часть сточной воды смешивают с несколькими частями разбавляющей воды, смесь до предела насыщают растворенным кислородом путем продувки или встряхивания, разливают в инкубационные склянки и тщательно герметизируют. Склянки оставляют в термостате при температуре  $20^{\circ}\text{C}$  на 5 сут. и более. В склянке развивается сообщество микроорганизмов; величина уменьшения кислорода в склянке, умноженная на степень разведения, дает численное значение БПК.

Разбавляющая вода готовится на основе дистиллированной воды с добавлением фосфорных и аммонийных солей, хлорного железа, хлористого кальция и сернокислого магния. В сумме все соли составляют устойчивую буферную систему, которая позволяет поддерживать постоянное значение pH в течение любого периода инкубации. Существенным элементом разбавляющей воды является бактериальная затравка – это жидкость, содержащая культуру или смесь культур бактерий, способных разлагать органические вещества исследуемой воды. Для анализа городских сточных вод не требуется внесения бактериальной затравки, поскольку в этой воде содержится большое количество сапрофитов, способных развиваться за счет примесей. При анализе производственных сточных вод затравка необходима. Еще одним элементом разбавляющей воды является ингибитор процесса нитрификации, т. к. расход кислорода на нитрификацию в величину БПК не включается.

Степень загрязнения воды органическими соединениями определяют как количество кислорода, необходимое для их окисления микроорганизмами в аэробных условиях. 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, киленолы, резорцин, пирокатехин, анионоактивные ПАВ и др. Медленно разрушаются "биологически жесткие" вещества гидрохинон, сульфенол, неионогенные ПАВ и др.

В лабораторных условиях наряду с  $\text{БПК}_{\text{полн}}$  определяется  $\text{БПК}_5$  – биохимическая потребность в кислороде за 5 суток.

В поверхностных водах величины  $\text{БПК}_5$  изменяются обычно в пределах  $0,5 - 4 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$  и подвержены сезонным и суточным колебаниям.

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

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

Суточные колебания величин БПК<sub>5</sub> также зависят от исходной концентрации растворенного кислорода, которая может в течение суток изменяться на 2,5 мг/дм<sup>3</sup> в зависимости от соотношения интенсивности процессов его продуцирования и потребления. Весьма значительны изменения величин БПК<sub>5</sub> в зависимости от степени загрязненности водоемов (табл. 5).

Для водоемов, загрязненных преимущественно хозяйственно-бытовыми сточными водами, БПК<sub>5</sub> составляет обычно около 70% БПК<sub>полн.</sub>

В зависимости от категории водоема величина БПК<sub>5</sub> регламентируется следующим образом: не более 3 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> для водоемов хозяйственно-питьевого водопользования и не более 6 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> для водоемов хозяйственно-бытового и культурного водопользования. Для морей (I и II категории рыбохозяйственного водопользования) пятисуточная потребность в кислороде (БПК<sub>5</sub>) при 20°C не должна превышать 2 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.

Таблица 5

Величины БПК<sub>5</sub> в водоемах с различной степенью загрязненности

Степень загрязнения (классы водоемов)	БПК <sub>5</sub>
Очень чистые	0,5–1,0
Чистые	1,1–1,9
Умеренно загрязненные	2,0–2,9
Загрязненные	3,0–3,9
Грязные	4,0–10,0
Очень грязные	> 10,0

Определение БПК<sub>5</sub> в поверхностных водах используется с целью оценки содержания биохимически окисляемых органических веществ, условий обитания гидробионтов и в качестве интегрального показателя загрязненности воды. Необходимо использовать величины БПК<sub>5</sub> при контроле эффективности работы очистных сооружений

Величина БПК интересна тем, что она практически точно совпадает с истинным расходом кислорода на процесс очистки в действующих очистных сооружениях. Полным биохимическим потреблением кислорода (БПК<sub>полн.</sub>) 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.

Для бытовых сточных вод (без существенной примеси производственных) определяют БПК<sub>20</sub>, считая что эта величина близка к БПК<sub>полн.</sub>

Полная биологическая потребность в кислороде БПК<sub>полн.</sub> для внутренних водоемов рыбохозяйственного назначения (I и II категории) при 20°C не должна превышать 3 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.

**Приборы, посуда, реактивы:** сифон; калибровочные склянки емкостью 300 мл.; бюретка; разбавляющая вода; фосфатный буфер с pH = 7,2 ( в мерной колбе на 1 л растворяют 8,5 г КН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub>; 21.75 г К<sub>2</sub>НРO<sub>4</sub>; 33,4 г NaНРO<sub>4</sub> · 7Н<sub>2</sub>O, 1,7 г NH<sub>4</sub>Cl в дистиллированной воде, доводя до метки ); раствор сульфата магния ( в мерной колбе на 1 л растворяют 22,5 г MgSO<sub>4</sub>·7Н<sub>2</sub>O в дистиллированной воде, доводя до метки ); раствор хлорида кальция ( в мерной колбе на 1 л растворяют 27,5 г СаCl<sub>2</sub> безводного в дистиллированной воде, доводя до метки ); раствор хлорида железа ( в мерной колбе на 1 л растворяют 0,25 FeCl<sub>3</sub>·6Н<sub>2</sub>O в дистиллированной воде, доводя до метки ); растворы для определения растворенного кислорода готовятся так же как в работе № 7.

При анализе следует использовать только дистиллированную или эквивалентную ей по чистоте воду. Вода не должна содержать больше 0,01мг/л меди и должна быть свободна от хлора, хлораминов, сильной щелочи, органического вещества или кислот.

*Вода с посевным материалом.* Если опытный образец не содержит собственных требуемых адаптированных микроорганизмов, следует использовать воду с посевным материалом, полученную из одного из следующих источников:

а) городская сточная вода из основного коллектора или из канализации жилого массива, свободная от явно выраженного промышленного загрязнения. Перед анализом воду следует декантировать. Можно приготовить воду так: вводят 100г огородной почвы в 1 л воды. Перемешивают и дают постоять 10 минут. Отбирают 10 мл отстоявшейся жидкости доводят водой до объема в 1л;

б) речная или озерная вода, содержащая городские стоки;

в) вода, вытекающая из предприятия по очистке сточных вод;

г) вода, взятая из потока ниже по течению, чем место впадения в него воды, подлежащей анализу, или вода, содержащая микроорганизмы, адаптированные к воде, подлежащей анализу, и культивируемые в лаборатории (случай промышленных стоков, содержащих вещества, которые распадаются с большим трудом);

д) аквариумная вода.

## **Порядок выполнения работы и обработка результатов**

Хранить образец исследуемой воды следует при температуре от 0 до 4°C в заполненной и герметически закрытой бутылки до завершения анализов. Начинать определение биохимической потребности в кислороде следует как можно скорее после отбора образца, желательно в течение 24 ч с момента отбора.

Если pH образца не находится в интервале от 6 до 8 по результатам определения в отдельном образце, взятую пробу необходимо нейтрализовать приготовленными растворами соляной кислоты или гидроксида натрия, по необходимости не обращая внимания на возможное выпадение осадка.

При необходимости следует нейтрализовать свободный или связанный хлор в образце путем прибавления требуемого количества раствора сульфата натрия. При этом следует избегать прибавления избытка сульфата натрия.

### **Определение биохимической потребности в кислороде без подавления нитрификации**

Нагревают исследуемый образец до 20°C в колбе, заполненной наполовину. Колбу необходимо периодически встряхивать, чтобы исключить возможное перенасыщение кислородом.

Переносят известный объем исследуемого образца в сосуд для разведения, добавляют воду для разведения, содержащую посевной материал микроорганизмов, до метки. Аккуратно перемешивают раствор, чтобы избежать поглощения пузырьков воздуха.

Если требуемый фактор разведения больше 100, следует выполнять серийные разведения в две или более ступеней.

### **Определение биохимической потребности в кислороде с подавлением нитрификации**

Нагревают исследуемый образец до 20°C в колбе, заполненной наполовину, при встряхивании, чтобы исключить возможное перенасыщение кислородом.

Помещают известный объем образца воды в сосуд для разведения, добавляют раствор аллилтиомочевина, исходя из расчета 2 мл на литр разведенного образца, и доводят до метки водой для разведения, содержащей посевной материал микроорганизмов.

Осторожно перемешивают, чтобы избежать захвата пузырьков воздуха.

#### *Примечания:*

1. В качестве подавляющего нитрификацию вещества можно использовать 2-хлор-6-трихлорметилпиридин (C1-C5-H3N-CCl3), фиксированный на твердом хлориде натрия. Добавлять его следует в таком количестве, чтобы концентрация

в разведенном образце составила 0,5 мг/л.

2. Степень разведения должна быть такой, чтобы после инкубирования концентрация растворенного в воде кислорода составляла от одной трети до двух третей от исходной.

Ввиду трудности точного выбора правильной степени разведения, необходимо приготовить ряд разведений в соответствии с геометрической прогрессией, что по широте охватывает и ту концентрацию, которая наиболее близка к концентрации, соответствующей БПК<sub>5</sub> (табл. 6). Полезную в этом отношении информацию могут дать результаты определения полного БПК и ХПК.

3. При проведении анализа необходимо помнить о репрезентативности образцов.

4. Подавление нитрификации достигается не во всех случаях. Существенное увеличение дозы добавляемой аллилтиомочевины сверх того, что рекомендуется и соответствии с данной методикой, может оказать искажающее влияние на результаты титрования по Винклеру.

Параллельно с определением необходимо провести холостой опыт использованием воды для разведения с посевным материалом.

Таблица 6

Разведения, рекомендуемые при определении индекса БПК

Ожидаемое значение БПК <sub>5</sub> , мг/л	Фактор разбавления	Результат округления	Тип воды*
От 3 до 6	Между 1 и 2	0,5	R
" 4 " 12	2	0,5	R, E
" 10 " 30	5	0,5	R, E
" 20 " 60	10	1	E
" 40 " 120	20	2	S
" 100 " 300	50	5	S, C
" 200 " 600	100	10	S, C
" 400 " 1200	200	20	K, C
" 1000 " 3000	500	50	K
" 2000 " 6000	1000	100	K

\*Примечание: R – речная вода; E – сточная вода после биологической очистки; S – очищенная сточная вода и слабозагрязненные сточные воды; C – необработанная сточная вода; K – сильно загрязненные промышленные стоки.

С помощью сифона заполняют по две инкубационные колбы предназначенной для анализа водой разных степеней разведения, слегка переполняя эти колбы. Затем добиваются исчезновения всех пузырьков воздуха, адсорбированных на стенках колб, закрывают их притертыми пробками, избегая закупоривания пробками пузырьков воздуха. Затем разделяют колбы на две серии, каждая из которых состоит из одной колбы данного разведения и одной колбы с пустым раствором для

холостого опыта. Помещают одну серию колб в инкубатор и оставляют их в темноте на 5 сут.

Используя методику, описанную в настоящем справочнике, измеряют концентрацию растворенного кислорода в каждой колбе с водой разной степени разведения и с пустым раствором из второй серии в нулевой момент времени. Измеряют концентрацию растворенного кислорода в каждой колбе с водой разной степени разведения и с пустым раствором из колб второй серии после завершения срока инкубации.

Для того чтобы проконтролировать разведение воды с посевным материалом, воду с посевным материалом и работу химика-аналитика, следует провести контрольное определение путем разведения 20 мл стандартного раствора глюкозы-глутаминовой кислоты водой для разведения с посевным материалом, доведения объема до 1 л и последующего определения.

Полученная величина биохимической потребности в кислороде должна быть больше 180 мг/л, но меньше 230 мг/л. Если это не так, следует проверить воду с посевным материалом, а, если необходимо, и работу химика-аналитика.

Контрольное определение следует проводить одновременно с анализом образцов.

Среди исследованных разведений определить то, для которого выполняется следующее уравнение:

$$c_1/3 < (c_1 - c_2) < 2c_1/3$$

где  $c_1$  — концентрация растворенного в воде кислорода, мг/л, в одном из разведений в нулевой момент времени;  $c_2$  — концентрация растворенного в воде кислорода, мг/л, в той же самой колбе, но через 5 сут.

Биохимическое потребление кислорода через 5 сут (БПК<sub>5</sub>), выраженное в мг/л, задается уравнением:

$$\text{БПК}_n = [(c_1 - c_2) - ((V_t - V_e) / V_t) (c_3 - c_4)] (V_t / V_e), \quad (10)$$

где  $c_1$  — концентрация растворенного в воде кислорода в одном из разведений в нулевой момент времени, мг/л;  $c_2$  — концентрация кислорода в той же самой колбе, но через 5 суток, мг/л;  $c_3, c_4$  — концентрация растворенного в воде кислорода в образце для холостого опыта в нулевой момент времени и через 5 суток соответственно,  $V_e$  — объем исходного образца взятого для приготовления образца данного разведения, мл;  $V_t$  — общий объем. этого образца, взятого для исследования, мл.

Если результаты опытов с несколькими разведениями попадают в

требуемый диапазон, следует рассчитать средний для разведения результат.

## **Лабораторная работа № 9** **Определение химического потребления кислорода(ХПК)**

**Цель работы:** определить показатель химического потребления кислорода бихроматным методом в исследуемой сточной воде.

### **Теоретическое обоснование**

Химическое потребление кислорода (ХПК) — общая концентрация кислорода, равная количеству бихромата, потребленному растворенным и взвешенным веществом при обработке пробы воды данным окислителем в определенных условиях. В ИСО 6060 представлен метод определения ХПК воды, который применим к большинству вод со значением ХПК выше 30 мг/л. Максимальное значение ХПК, которое можно определить в неразбавленной пробе, 700 мг/л. Если значение ХПК воды превышает 700 мг/л, пробу разбавляют. Для получения надежных результатов анализа значение ХПК пробы должно быть в пределах 300-600 мг/л.

Метод не применим к высокоминерализованным водам, таким как морские воды, содержащим (после разбавления) более 1000 мг/л хлорида. В настоящее время специалистами ИСО/ТК 147 разрабатываются модифицированные методы определения ХПК для проб воды с содержанием хлоридов выше 1000 мг/л, а также для проб с низким уровнем ХПК (менее 30 мг/л).

ХПК воды, определенное бихроматным методом, можно считать приблизительной мерой теоретического потребления кислорода, т.е. ХПК — это количество кислорода, потребленное при общем химическом окислении органических компонентов до неорганических конечных продуктов. Степень, с которой аналитические результаты приближаются к теоретическому значению, зависит в основном от того, насколько полным было окисление. Большое число органических соединений окисляется на 90-100%, исключение составляют соединения пиридинового ряда, четвертичные азотные соединения. Летучие гидрофобные вещества могут при определении испаряться, и поэтому не вступают в реакцию окисления. В условиях реакции окисляются следующие неорганические соединения: ионы брома и йода, некоторые соединения серы, ионы нитрита и др. С другой стороны, некоторые соединения, содержащиеся в сточных водах ряда производств, могут являться окисляющими агентами в данных условиях определения ХПК, что следует учитывать при оценке результатов.

В сточных водах, таких как городские сточные воды, где легкоокисляемые соединения преобладают, значение ХПК является реальной мерой

теоретического потребления кислорода. Для других вод, содержащих большие количества определенных веществ, плохо окисляемых в условиях опыта, значение ХПК является слабой мерой теоретического потребления кислорода. То же самое можно сказать и о некоторых промышленных стоках.

Таким образом, важность значения ХПК зависит от состава исследуемой воды. Об этом необходимо помнить при рассмотрении результатов, полученных методом, определенным в ИСО 6060.

*Сущность метода* заключается в нагревании колбы, снабженной обратным холодильником, с испытуемой пробой в концентрированной серной кислоте с известным количеством бихромата калия в присутствии серебряного катализатора в течение определенного промежутка времени. Затем проводят титрование остатка бихромата калия солью Мора и рассчитывают ХПК по количеству восстановленного бихромата. 1 моль бихромата ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) соответствует 1,5 молям кислорода ( $\text{O}_2$ ).

Определение ХПК по данной методике связано с применением токсичных соединений. Необходимо соблюдать осторожность при работе с растворами, содержащими сульфат серебра и сульфат ртути, а также при работе с горячими растворами серной кислоты и бихромата калия. Используемые реактивы, содержащие соли ртути, серебра и хрома, должны быть утилизированы для предотвращения загрязнения окружающей среды.

### **Метод А (бихроматный арбитражный метод)**

**Приборы, посуда, реактивы:** пипетки на 10, 20 мл ; бюретки на 25 мл ; конические колбы на 250 мл ; обратный холодильник ; магнитная мешалка ; серная кислота (  $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$  ) ; сульфат серебра твердый ; раствор N- фенилантрониловой кислоты ( 0,25 г растворяют в 12 мл 0,1 н раствора едкого натра и доводят объем до 250 мл дистиллированной водой ) ; 0,25 н. раствор бихромата калия ; 0,25 н. раствор соли Мора ( 98 г соли Мора растворяют в 250 мл дистиллированной воды, добавляют 20 мл, концентрированной серной кислоты и доводят объем до 1 л дистиллированной водой ) ; сульфат ртути кристаллический.

#### **Порядок выполнения работы и обработка результатов**

1. Отбирают такой объем анализируемой сточной воды, чтобы на окисление расходовалось не более 20 мл раствора бихромата калия, с содержанием хлорид – ионов не более 40мг. Пробу разбавляют до 50 мл дистиллированной водой и переносят в круглодонную колбу с объемом 300 мл. Прибавляют 1 г сульфата ртути (II), 5мл серной кислоты, перемешивают до растворения сульфата ртути, затем приливают 25 мл стандартного раствора бихромата калия, очень осторожно, малыми

порциями приливают 70 мл серной кислоты, прибавляют 0,4 ... 0,5 г сульфата серебра, вводят в колбу несколько стеклянных бусин, закрывают пробкой, соединенной с обратным холодильником, нагревают до слабого кипения, которое поддерживают в течение 2 ч.

2. Затем охлаждают, обмывают стенки холодильника 25 мл дистиллированной воды и переносят содержимое этой колбы в коническую колбу объемом 500 мл, обмывая стенки первой колбы несколько раз дистиллированной водой, доводя общий объем до 300 мл, затем вводят 10 капель раствора N- фенилантраниловой кислоты.

3. Перед титрованием определяют титр раствора соли Мора по раствору бихромата калия. Для этого 25 мл раствора бихромата калия разбавляют дистиллированной водой до 250 мл, приливают 20 мл концентрированной кислоты и охлаждают. Затем прибавляют 5... 10 капель раствора N- фенилантраниловой кислоты и титруют раствором соли Мора от постепенно меняющейся буро – синей окраски в изумрудно – зеленый цвет. Титр раствора соли Мора устанавливают, исходя из соотношения:

$$N_{C.M.} \cdot V_{C.M.} = N_{K_2Cr_2O_7} \cdot V_{K_2Cr_2O_7},$$

4. Приготовленную пробу сточной воды оттитровывают титрованным раствором соли Мора.

5. Проводят холостой опыт, используя вместо сточной 50 мл дистиллированной воды.

### Метод Б

#### Ускоренный метод определения ХПК

1. В пробу сточной воды (в количестве 5мл) помещают в коническую колбу, добавляют 2,5 мл 0,25 н. раствора бихромата калия, 0,2 г сульфата ртути, при интенсивном перемешивании приливают 15 мл концентрированной серной кислоты. Температура реакционной смеси повышается до 100° С. Через 2 мин смесь охлаждают до комнатной температуры.

2. В колбу приливают 100 мл дистиллированной воды и титруют избыток бихромата калия 0,25 н. раствором соли Мора, в присутствии N- фенилантраниловой кислоты.

Химическое потребление кислорода, выраженное числом мг O<sub>2</sub>/л, вычисляют по формуле :

$$ХПК = \frac{(a - b)N8000}{V}$$

где а, в – объем раствора соли Мора, израсходованное на титрование в холостом опыте и пробы соответственно, мл; N – нормальность титрованного раствора соли Мора, экв/л; V – объем анализируемой сточной воды, мл; 8000 – молярная масса, в мг/л, ½ O<sub>2</sub>(с учетом размерности)..

## Лабораторная работа № 10

### Определение концентрации сульфат-ионов в воде

**Цель работы:** определить содержание сульфат-ионов в пробе анализируемой воды.

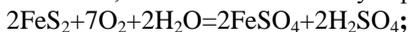
#### Теоретическое обоснование

По установленным стандартам содержание сульфат – ионов в воде источников централизованного водоснабжения не должно превышать 500 мг/л, но, как правило, в речной воде концентрация сульфат – ионов составляет не более 100-150 мг/л. Повышенная концентрация сульфатов может свидетельствовать о загрязнении источника сточными водами, в основном производственными.

Повышенное содержание сульфатов в воде ухудшает вкусовые свойства, увеличивает агрессивность.

Присутствуют практически во всех поверхностных водах и являются одним из важнейших анионов.

Главным источником сульфатов в поверхностных водах являются процессы химического выветривания и растворения серосодержащих минералов, в основном гипса, а также окисления сульфидов и серы:



Значительные количества сульфатов поступают в водоемы в процессе отмирания организмов и окисления наземных и водных веществ растительного и животного происхождения и с подземным стоком.

В больших количествах сульфаты содержатся в шахтных водах и в промышленных стоках производств, в которых используется серная кислота, например, окисление пирита. Сульфаты выносятся также со сточными водами коммунального хозяйства и сельскохозяйственного производства.

Ионная форма  $\text{SO}_4^{2-}$  характерна только для маломинерализованных вод. При увеличении минерализации сульфатные ионы склонны к образованию устойчивых ассоциированных нейтральных пар типа  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ .

Содержание сульфатных ионов в растворе ограничивается сравнительно малой растворимостью сульфата кальция (произведение растворимости сульфата кальция  $L=6,1 \cdot 10^{-5}$ ). При низких концентрациях кальция, а также в присутствии посторонних солей концентрация сульфатов может значительно повышаться.

Сульфаты активно участвуют в сложном круговороте серы. При отсутствии кислорода под действием сульфатредуцирующих бактерий они восстанавливаются до сероводорода и сульфидов, которые при появлении в природной воде кислорода снова окисляются до сульфатов.

Растения и другие автотрофные организмы извлекают растворенные в воде сульфаты для построения белкового вещества. После отмирания живых клеток гетеротрофные бактерии освобождают серу протейнов в виде сероводорода, легко окисляемого до сульфатов в присутствии кислорода.

Концентрация сульфата в природной воде лежит в широких пределах. В речных водах и в водах пресных озер содержание сульфатов часто колеблется от 5–10 до 60 мг/дм<sup>3</sup>, в дождевых водах – от 1 до 10 мг/дм<sup>3</sup>. В подземных водах содержание сульфатов нередко достигает значительно больших величин.

Концентрация сульфатов в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям и обычно коррелирует с изменением общей минерализации воды. Важнейшим фактором, определяющим режим сульфатов, являются меняющиеся соотношения между поверхностным и подземным стоком. Заметное влияние оказывают окислительно-восстановительные процессы, биологическая обстановка в водном объекте и хозяйственная деятельность человека.

Повышенные содержания сульфатов ухудшают органолептические свойства воды и оказывают физиологическое воздействие на организм человека. Поскольку сульфат обладает слабительными свойствами, его предельно допустимая концентрация строго регламентируется нормативными актами. Весьма жесткие требования по содержанию сульфатов предъявляются к водам, питающим паросиловые установки, поскольку в присутствии кальция сульфаты образуют прочную накипь. Вкусовой порог сульфата магния лежит в пределах от 400 до 600 мг/дм<sup>3</sup>, для сульфата кальция – от 250 до 800 мг/дм<sup>3</sup>. Наличие сульфата в промышленной и питьевой воде может быть как полезным, так и вредным.

Существует много способов определения сульфат-ионов в воде. Наиболее распространенным является комплексометрический метод. Регламентирует определение содержания сульфат-ионов РД 52.24.57-88.

Для определения сульфатов во всех типах вод, включая морскую воду и большинство промышленных стоков, применяют гравиметрический метод по ИСО 9280. Данным методом определяют концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  в диапазоне 10–5000 мг/л при объеме пробы 10–200 мл. Более высокие концентрации можно определить после разбавления пробы. Сущность метода заключается в осаждении сульфата в виде нерастворимой соли бария с последующим гравиметрическим определением.

**Приборы, посуда, реактивы:** конические колбы на 250 мл; бюретки; электрическая плитка; соляная кислота 0,1 н. раствор; хлорид бария, содержащий ионы магния (10 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 4 г  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

растворяют в 1 л дистиллированной воды); 0,1 н. раствор едкого натра; аммиачный буфер (20 г хлорида аммония, 100 мл 20%-ного раствора аммиака растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до 1 л); эриохром черный Т ( 0,5 г индикатора и 10 мл аммиачного буферного раствора растворяют в этиловом спирте, доводя объем до 100 мл ); раствор ЭДТА 0,05 м; основной стандартный раствор сернокислого калия (0,9071 г  $K_2SO_4$  растворяют в мерной колбе на 1л в дистиллированной воде и доводят объем до метки. 1мл раствора содержит 0,5 мг сульфат-иона); рабочий раствор сернокислого калия ( основной раствор разбавляют 1:10. 1мл раствора содержит 0,05 мг сульфат-иона; 5%-ный раствор хлористого бария (5г  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100мл).

### **Порядок выполнения работы и обработка результатов**

Анализ состоит из двух этапов: качественной пробы и количественного определения, согласно ГОСТ 4389-72.

#### ***1 этап. Качественная проба***

В колориметрическую пробирку диаметром 14-15 мм наливают 10мл исследуемой воды, добавляют 0,5 мл соляной кислоты (1:5). Одновременно готовят стандартную шкалу. Для этого в такие же пробирки наливают 2; 4; 8мл рабочего раствора сернокислого калия и 1,6; 3,2; 6,4мл основного раствора сернокислого калия и доводят дистиллированной водой до 10 мл, получая таким образом стандартную шкалу с содержанием: 10, 20, 40, 80, 160, 320 мг/л сульфат-иона. Прибавляют в каждую пробирку по 0,5 мл соляной кислоты (1:5), затем в исследуемую воду и образцовые растворы по 2 мл 5%-ного раствора хлористого бария, закрывают пробками, перемешивают и сравнивают со стандартной шкалой.

#### ***2 этап. Количественное определение***

В зависимости от предполагаемого содержания сульфат-иона (качественная проба) отмеривают 100-500мл воды с таким расчетом, чтобы концентрация  $SO_4^{2-}$  не превышала 25-30 мг в 100мл пробы. В случае необходимости воду разбавляют.

1. В коническую колбу на 250 мл приливают 50 мл исследуемой воды, 2 капли индикатора метилового красного и подкисляют 0,2 н. раствором соляной кислоты. Затем кипятят 3–5 мин. для удаления углекислого газа. К кипящему раствору прибавляют 1 мл раствора  $BaCl_2$ , содержащего ионы магния и кипятят еще 10–15 мин. Часть ионов  $Ba^{2+}$  расходуется на связывание  $SO_4^{2-}$ . Через 10–15 мин исследуемую воду нейтрализуют 0,1 н. раствором едкого натра до перехода окраски из красной в желтую. Затем добавляют 5 мл аммиачной буферной смеси, несколько капель эриохрома черного Т и титруют 0,05 н. раствором ЭДТА ( $V_3$ ).

2. В пробе №1 определяют объем раствора ЭДТА ( $V_1$ ), необходимого для титрования 1 мл раствора  $BaCl_2$ , содержащего ионы магния. Пробу готовят следующим образом: 1 мл раствора  $BaCl_2$ , имеющего ионы магния помещают в колбу, доводят объем до 50 мл дистиллированной водой. Затем добавляют 5 мл аммиачного буфера и несколько капель эриохрома черного Т. Титруют 0,05 н. раствором ЭДТА.

3. В пробе № 2 определяем объем раствора ЭДТА ( $V_2$ ). Для этого 50 мл исследуемой пробы воды помещают в колбу, добавляют 5 мл аммиачного буфера и несколько капель эриохрома черного Т. Титруют 0,05 н. раствором ЭДТА, наблюдая изменение окраски из красно-фиолетовой в сине-фиолетовую.

Содержание ионов  $SO_4^{2-}$ , мг/л, определяют по следующей формуле:

$$x = (V_1 + V_2 - V_3) \text{ Э } N 1000 / V_4 \quad (11)$$

где  $N$  – нормальность раствора ЭДТА, экв/л; Э – молекулярная масса эквивалента сульфат-иона, г моль;  $V_4$  – объем исследуемой воды, мл.

### **Лабораторная работа № 11** **Определение концентрации хлорид-ионов**

**Цель работы:** определить содержание хлорид-ионов в пробе анализируемой воды.

#### **Теоретические обоснования**

Хлориды являются составной частью большинства природных вод. Содержание хлоридов естественного происхождения имеет большой диапазон колебаний. Однако в воде рек концентрация хлоридов невелика – она не превышает обычно 10–30 мг/л, поэтому повышенное содержание хлорид-ионов указывает на загрязнение источника сточными водами. В воде источников централизованного водоснабжения концентрация хлорид-ионов не должна превышать 350 мг/л.

В речных водах и водах пресных озер содержание хлоридов колеблется от долей миллиграмма до десятков, сотен, а иногда и тысяч миллиграммов на литр. В морских и подземных водах содержание хлоридов значительно выше - вплоть до пересыщенных растворов и рассолов.

Хлориды являются преобладающим анионом в высокоминерализованных водах. Концентрация хлоридов в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям, коррелирующим с изменением общей минерализации воды.

Первичными источниками хлоридов являются магматические породы, в состав которых входят хлорсодержащие минералы (содалит, хлорапатит и др.), соленосные отложения, в основном галит. Значительные количества хлоридов поступают в воду в результате обмена с океаном через атмосферу, взаимодействия атмосферных осадков с почвами, особенно засоленными, а также при вулканических выбросах. Возрастающее значение приобретают промышленные и хозяйственно-бытовые сточные воды.

В отличие от сульфатных и карбонатных ионов, хлориды не склонны к образованию ассоциированных ионных пар. Из всех анионов хлориды обладают наибольшей миграционной способностью, что объясняется их хорошей растворимостью, слабо выраженной способностью к сорбции на взвешах и потреблением водными организмами. Повышенные содержания хлоридов ухудшают вкусовые качества воды и делают ее малоприспособленной для питьевого водоснабжения и ограничивают применение для многих технических и хозяйственных целей, а также для орошения сельскохозяйственных угодий. Если в питьевой воде есть ионы натрия, то концентрация хлорида выше  $250 \text{ мг/дм}^3$  придает воде соленый вкус. Концентрации хлоридов и их колебания, в том числе суточные, могут служить одним из критериев загрязненности водоема хозяйственно-бытовыми стоками.

Нет данных о том, что невысокие концентрации хлоридов оказывают вредное влияние на человека. ПДК<sub>в</sub> составляет  $350 \text{ мг/дм}^3$ , ПДК<sub>вр</sub> –  $300 \text{ мг/дм}^3$ .

Лимитирование верхнего предела концентрации хлоридов обусловлено тем, что более высокие концентрации этих ионов придают воде солноватый вкус и могут вызывать нарушение в работе желудочно-кишечного тракта у людей. При некоторых соотношениях сульфатов и хлоридов вода становится агрессивной по отношению к различным типам бетона.

Существует несколько способов определения концентрации хлорид-ионов в воде. Наиболее распространенными являются меркуриметрический и фотометрические методы. Второй способ является наиболее точным.

**Приборы, посуда, реактивы:** фотоэлектрокалориметр или нефелометр; кюветы; пипетки; бюретки; капельницы для индикаторов; конические колбы; смешанный индикатор (0,05 г дифенилкарбозона и 0,05 г бромфенолового синего растворяют в 100 мл этилового спирта); 0,2 н. раствор  $\text{HNO}_3$ ; 0,05 н. раствор  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ; нитрат серебра 0,005 н. раствор; 0,1 М раствор азотной кислоты; 50%-ный раствор этилового спирта; стандартный раствор хлорида калия (0,1015 г хлорида калия растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до 500 мл),

## Порядок выполнения работы и обработка результатов

### Метод А

#### (меркуриметрический метод)

1. 100 мл исследуемой воды отбирают пипеткой в коническую колбу и добавляют 5 капель смешанного индикатора. Для достижения  $pH=2,5$  прибавляют по каплям 0,2 н. раствор  $HNO_3$  до перехода окраски из синей в желтую, затем прибавляют еще 1 мл кислоты.

2. Титрование проводят 0,05 н. раствором  $Hg(NO_3)_2$  до перехода окраски индикатора из желтой в фиолетовую. Расчет концентрации хлорид-ионов проводят по формуле:

$$X = V_1 N \Xi 1000 / V_2 \quad (12)$$

где  $V_1$  – объем нитрата ртути (II), пошедшего на титрование пробы, мл;  $N$  – нормальность раствора нитрата ртути (II), экв/л;  $\Xi$  – молярная масса эквивалента хлора (35,5), г/моль;  $V_2$  – объем анализируемой пробы, мл.

### Метод Б

#### (фотометрический метод)

1. Для построения калибровочного графика в 5 мерных колб на 50 мл последовательно вводят 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 мл стандартного раствора хлорида калия. В каждую колбу добавляют 20 мл раствора этанола, 10 мл азотной кислоты и 10 мл раствора нитрата серебра. Растворы перемешивают и помещают на 30 мин в водяную баню, нагретую до 40° С. Затем колбы охлаждают до температуры 20° С, растворы разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Получают серию суспензий, содержащих соответственно 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 мг хлорид-ионов. Растворы поочередно помещают в кювету и записывают значения оптической плотности растворов. В качестве раствора сравнения используется анализируемая вода без добавления реактивов. По полученным данным строят калибровочный график.

6. В мерную колбу на 50 мл помещают 5–10 мл анализируемой сточной воды, добавляют 20 мл раствора этанола, 10 мл азотной кислоты и 10 мл раствора нитрата серебра, перемешивают и нагревают на водяной бане в течение 30 мин при 40° С. Затем раствор охлаждают и добавляют дистиллированную воду до метки. Суспензию помещают в кювету и записывают показания прибора. По калибровочному графику находят содержание хлорид-ионов во взятом объеме анализируемой пробы.

### Метод В

#### (аргентометрический метод)

1. В пробу воды объемом 100мл добавить 10 капель 5 %-ного раствора хромовокислого калия.

2. Титрование проводят раствором нитрата серебра до устойчивой бурой окраски.

3. Содержание ионов хлора в пробе воды составит  $x$ , мг/л

$$x = \frac{V_1 N \Xi 1000}{V_2}$$

где  $V_1$  – объем нитрата серебра, пошедшего на титрование пробы, мл;  $N$  – нормальность раствора нитрата серебра, экв/л;  $\Xi$  – молярная масса эквивалента хлора (35,5 г/моль);  $V_2$  – объем анализируемой пробы, мл.

### Лабораторная работа № 12

#### Определение концентрации фосфат-ионов

**Цель работы:** определить содержание фосфат-ионов в анализируемой воде.

#### Теоретические обоснования

Фосфор – важнейший биогенный элемент, чаще всего лимитирующий развитие продуктивности водоемов (табл.7). Поэтому поступление избытка соединений фосфора с водосбора (в виде минеральных удобрений с поверхностным стоком с полей (с гектара орошаемых земель выносятся 0,4–0,6 кг фосфора), со стоками с ферм (0,01–0,05 кг/сут. на одно животное), с недоочищенными или неочищенными бытовыми сточными водами (0,003–0,006 кг/сут. на одного жителя), а также с некоторыми производственными отходами приводит к резкому неконтролируемому приросту растительной биомассы водного объекта (это особенно характерно для непроточных и малопроточных водоемов). Происходит так называемое изменение трофического статуса водоема, сопровождающееся перестройкой всего водного сообщества и ведущее к преобладанию гнилостных процессов (и, соответственно, возрастанию мутности, солености, концентрации бактерий).

Концентрация общего растворенного фосфора (минерального и органического) в незагрязненных природных водах изменяется от 5 до 200 мкг/дм<sup>3</sup>.

Один из вероятных аспектов процесса эвтрофикации – рост сине-зеленых водорослей (цианобактерий), многие из которых токсичны. Выделяемые этими организмами вещества относятся к группе фосфор- и серосодержащих органических соединений (нервно-паралитических ядов).

Действие токсинов сине-зеленых водорослей может проявляться в возникновении дерматозов, желудочно-кишечных заболеваний; в особенно тяжелых случаях - при попадании большой массы водорослей внутрь организма может развиваться паралич.

## Формы фосфора в природных водах

Химические формы Р	Общий	Фильтруемый (растворенный)	Частицы
Общий	Общий растворенный и взвешенный фосфор	Общий растворенный фосфор	Общий фосфор в частицах
Ортофосфаты	Общий растворенный и взвешенный фосфор	Растворенные ортофосфаты	Ортофосфаты в частицах
Гидролизуемые кислотой фосфаты	Общие растворенные и взвешенные гидролизуемые кислотой фосфаты	Растворенные гидролизуемые кислотой фосфаты	Гидролизуемые кислотой фосфаты в частицах
Органический фосфор	Общий растворенный и взвешенный органический фосфор	Растворенный органический фосфор	Органический фосфор в частицах

В соответствии с требованиями глобальной системы мониторинга состояния окружающей среды (ГСМОС/GEMS) в программы обязательных наблюдений за составом природных вод включено определение содержания общего фосфора (растворенного и взвешенного, в виде органических и минеральных соединений). Фосфор является важнейшим показателем трофического статуса природных водоемов.

Природные соединения органического фосфора поступают в природные воды в результате процессов жизнедеятельности и посмертного распада водных организмов, обмена с донными отложениями.

Органические соединения фосфора присутствуют в поверхностных водах в растворенном, взвешенном и коллоидном состоянии.

Соединения минерального фосфора поступают в природные воды в результате выветривания и растворения пород, содержащих ортофосфаты (апатиты и фосфориты) и поступления с поверхности водосбора в виде орто-, мета-, пиро- и полифосфат-ионов (удобрения, синтетические моющие средства, добавки, предупреждающие образование накипи в котлах и т.п.), а также образуются при биологической переработке остатков животных и растительных организмов. Избыточное содержание фосфатов воде, особенно в грунтовой, может быть отражением присутствия в водном объекте примесей удобрений, компонентов хозяйственно-бытовых сточных вод, разлагающейся биомассы.

Основной формой неорганического фосфора при значениях pH водоема больше 6,5 является ион  $\text{HPO}_4^{2-}$  (около 90%). В кислых водах неорганический фосфор присутствует преимущественно в виде  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Концентрация фосфатов в природных водах обычно очень мала - сотые, редко десятые доли миллиграммов фосфора в литре, в

загрязненных водах она может достигать нескольких миллиграммов в 1 дм<sup>3</sup>. Подземные воды содержат обычно не более 100 мкг/дм<sup>3</sup> фосфатов; исключение составляют воды в районах залегания фосфорсодержащих пород.

Содержание соединений фосфора подвержено значительным сезонным колебаниям, поскольку оно зависит от соотношения интенсивности процессов фотосинтеза и биохимического окисления органических веществ. Минимальные концентрации фосфатов в поверхностных водах наблюдается обычно весной и летом, максимальные – осенью и зимой, в морских водах – соответственно весной и осенью, летом и зимой.

Общее токсическое действие солей фосфорной кислоты возможно лишь при весьма высоких дозах и чаще всего обусловлено примесями фтора.

Без предварительной подготовки проб колориметрически определяются неорганические растворенные и взвешенные фосфаты.

### Метод А

**Приборы, посуда, реактивы:** спектрометр, снабженный кюветами, имеющим толщину оптического слоя от 10 до 50 мм; комплект для фильтрации (применяют мембранный фильтр с порами 0,45 мкм; основной стандартный раствор ортофосфата, содержащий 50 мг/л фосфора (0,2197 г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , высушенный при 105°C, растворяют в колбе на 1 л, добавляют 10 мл серной кислоты (4,5 моль/л) и разбавляют водой до метки (стабилен в течение 1 недели); стандартный раствор ортофосфатов, содержащий 2 мг/л фосфора (20 мл стандартного раствора в колбу на 500 мл, доводят дистиллированной водой до метки); раствор аскорбиновой кислоты (10 г аскорбиновой кислоты растворяют в 100 мл воды; кислый молибдат, раствор 1 (добавляют раствор молибдата (растворяют 13 г тетрагидрата молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл воды) к 300 мл серной кислоты (9 моль/л) при постоянном помешивании, затем добавляют раствор тартрата (растворяют 0,35 г тартрат антимоноиды калия  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл воды) и хорошо перемешивают; раствор серной кислоты (9 моль/л) разбавленная 1:1; раствор серной кислоты (4,5 моль/л) разбавленная 1:4.

### Порядок выполнения работы и обработка результатов

Лабораторные пробы собирают в полиэтиленовые, полихлорвиниловые или стеклянные бутылки. В случае небольших концентраций лучше всего использовать стеклянные бутылки.

После отбора пробы фильтруют не позже, чем через 4 ч. Если до

этого проба хранилась в холодном месте, ее перед фильтрованием доводят до комнатной температуры.

Пробу фильтруют через мембранный фильтр с порами 0,45 мкм, который был предварительно промыт водой, свободный от фосфатов, пропуская через него приблизительно 200 мл воды, подогретой до 30-40°C. Эту промывную воду удаляют; удаляют первые 10 мл фильтрата пробы, а остальные собирают в чистую сухую стеклянную бутылку для немедленного определения ортофосфата. Если величина рН фильтрата не находится в диапазоне 3-10, ее доводят до указанного значения добавлением раствора гидроксида натрия или раствора серной кислоты.

*Примечания:* 1. Время фильтрования не должно превышать 10 мин. При необходимости берут фильтр большого диаметра.

2. Мембранный фильтр не должен содержать соединения фосфора.

Максимальный объем исследуемой порции должен быть 40,0 мл. Этот объем применяется для измерения поглощающей способности окрашенного комплекса для определения концентраций ортофосфата до  $c=0,8$  мг/л при использовании кювет с толщиной оптического слоя 10 мм. Меньшие исследуемые объемы могут быть взяты для анализа более высоких концентраций фосфора. Низкие концентрации фосфатов лучше определять в кюветах с оптическим слоем 40-50 мм.

Холостое определение выполняют параллельно с основным по такой же методике, используя такие же количества тех же реактивов, как при анализе пробы, но вместо пробы используют соответствующий объем воды. Калибровочные растворы готовят следующим образом.

Пипеткой переносят 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10 мл стандартного раствора ортофосфата в серию мерных колб вместимостью 50 мл. Разбавляют водой примерно до 40 мл. Также серию растворов готовят и для другого диапазона концентраций фосфата. Затем в каждую колбу добавляют, помешивая, 1 мл раствора аскорбиновой кислоты, затем 2 мл раствора кислого молибдата (раствор1). Разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают.

Измеряют поглощающую способность каждого раствора через время между 10 и 30 мин. в кювете с оптическим слоем 10 мм при длине волны 880нм; если возможна потеря чувствительности, то измеряют при длине волны 700 нм.

Строят градуировочный график зависимости поглощающей способности от концентрации фосфата в градуировочных растворах, мг/л. Соотношение между поглощающей способностью и концентрацией – линейное. Определяют величину наклона графика. Время от времени проверяют график, особенно если используют новые реактивы. Готовят новые градуировочные растворы для каждой серии проб.

При анализе пробы воды пипеткой переносят исследуемый объем в мерную колбу вместимостью 50мл с одним делением; если необходимо, разбавляют водой до  $40 \pm 2$ мл. Выполняют синтез окрашенного соединения, как при градуировке, и проводят измерение поглощающей способности пробы.

Концентрацию ортофасфата  $c_p$  в мг/л рассчитывают по уравнению:

$$c_p = \frac{(A - A_0)fV_{\max}}{V_s}, \quad (13)$$

где  $A$  – поглощающая способность исследуемой порции;  $A_0$  – поглощающая способность холостого определения;  $f$  – наклон калибровочного графика;  $V_{\max}$  – максимальный объем исследуемой порции, равный 40 мл;  $V_s$  – фактический объем исследуемой порции, мл.

Массовую концентрацию фосфора записывают:

- менее 0,1мг/л – с точностью до 0,001мг/л;
- от 0,1 до 10 мг/л – с точностью до 0,01 мг/л;
- свыше 10 мг/л – с точностью до 0,1 мг/л.

## Метод Б

**Приборы, посуда, реактивы:** фотоэлектрокалориметр; кюветы с толщиной слоя 1 см; фильтр Шотта; воронка Бюхнера; вакуумная установка; мерные колбы на 1 л, 100 мл; пипетки; аликвотная пипетка на 20 мл; лед; стандартный раствор триполифосфата ( 0,3969 г соли растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л, раствор содержит 100 мкг фосфора или 395,9 мкг триполифосфата в 1 мл ); рабочий раствор триполифосфата натрия (готовят непосредственно перед проведением анализа разведением стандартного раствора триполифосфата натрия : 10 мл раствора разбавляют дистиллированной водой, доводя объём до 200 мл, раствор содержит 5 мкг/мл фосфора или 19,8 мкг/мл триполифосфата натрия ); молибдат аммония 1% - ный раствор; хлорид олова ( 10 г двуводного хлорида олова растворяют в 47,5 мл соляной кислоты ( разбавленной дистиллированной водой 1:1) и доводят объём до 100 мл дистиллированной водой; 2 – й способ приготовления: 70 г. гранулированного олова помещают в платиновую чашку, добавляют 180 мл соляной кислоты (  $\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$  ) и кипятят до полного растворения олова. Раствор охлаждают, фильтруют через воронку Бюхнера и упаривают в вакууме ( 10 ... 15 мм рт.ст. ) 30 ... 40 мин. Затем охлаждают льдом до кристаллизации соли. Кристаллы отсасывают на фильтре Шотта № 1. Полученную соль готовят аналогично первому способу ).

### **Порядок выполнения работы и обработка результатов**

1. Готовят градуировочный раствор ортофосфата натрия. Для проведения кислотного гидролиза 100 мл рабочего раствора триполифосфата натрия помещают в коническую колбу на 200 мл и приливают 2 мл серной кислоты (разбавленной дистиллированной водой 1:4). Смесь кипятят в течение 30 мин, подливая по мере необходимости дистиллированную воду, общий объем должен быть не менее 50 мл. Охлаждают до комнатной температуры и переносят в мерную колбу на 100 мл, доводя объем до метки дистиллированной водой. Аликвоту полученного раствора 20 мл разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе на 100 мл. Приготовленный раствор содержит 1 мкг/мл фосфора или 3,96 мкг/мл триполифосфата натрия.

2. В мерные цилиндры на 50 мл помещают 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14 мл градуировочного раствора, приливают 0,5 мл соляной кислоты (разбавленной дистиллированной водой 1:1) и 5 мл раствора молибдата аммония, объем растворов доводят дистиллированной водой до 20 мл, перемешивают 10 мин. Затем в каждый цилиндр добавляют 20 мл изобутилового спирта. Цилиндры встряхивают в течение 1 мин, оставляя на 30 мин для расслоения фаз.

7. Верхний органический слой пипеткой переносят в кювету фотоэлектрокалориметра. Оптическую плотность органической фазы измеряют относительно дистиллированной воды при длине волны 750 нм. Строят калибровочный график зависимости содержания триполифосфата от оптической плотности растворов.

8. Пробу с точной воды заданного объема готовят аналогичным способом. Измеряют величину оптической плотности и по калибровочному графику находят содержание фосфора или триполифосфата.

### **Лабораторная работа № 13** **Определение содержания ионов хрома (VI)** **в воде фотометрическим методом**

**Цель работы:** определить содержание ионов хрома (VI) в сточной воде.

**Приборы, посуда, реактивы:** фотоэлектрокалориметр с длиной волны 640 нм; кюветы с толщиной слоя 50 мм; мерные колбы на 50 мл; пипетки; мерные цилиндры; мерная колба на 1 л; 1 н. раствор едкого натра; 1 н. раствор серной кислоты; раствор серной кислоты, разбавленный дистиллированной водой 1:1; фосфорная кислота концентрированная; кислотная смесь (при непрерывном перемешивании последовательно вливают в коническую колбу 50 мл дистиллированной воды, 50 мл серной кислоты, 30 мл фосфорной кислоты); 0,5%-ый раствор дифенилкарбозид в ацетоне (0,25 г дифенилкарбозид

растворяют в 50 мл ацетона, хранят в темной склянке ) основной раствор бихромата калия ( 2,8265 г соли, высушенной при 105°C, растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до 1 л, содержание хрома (VI) - 1мг/мл); рабочий раствор бихромата калия (I) (25 мл основного раствора доводят дистиллированной водой до метки в колбе на 500 мл, содержание хрома (VI) - 0,05 мг/мл); рабочий раствор бихромата калия (II) (20 мл рабочего раствора (I) доводят до метки в мерной колбе на 500 мл дистиллированной водой, содержание хрока (VI) - 0.002 мг/мл).

### **Порядок выполнения работы и обработка результатов**

1. В мерные колбы на 50 мл отмеряют 0; 15; 1,7; 2,0; 2,3; 2,5 мл рабочего раствора (II), 0,65 мл кислотной смеси, 1 мл дифенилкарбозид и доводят до метки дистиллированной водой. Получают растворы с концентрацией хрома (VI) 0; 0.015; 0,017; 0.02; 0.023; 0,025 мг/л. Измеряют оптическую плотность растворов при длине волны 540 нм в кюветах с толщиной слоя 50 мм. Строят калибровочный график зависимости концентрации хрома (VI) от оптической плотности.

2. В мерную колбу на 50 мл помещают пробу анализируемой воды по указанию преподавателя. Пробу нейтрализуют до pH = 7. I н. раствором едкого натра или I н. раствором фосфорной кислоты. Далее подготовка ведется аналогично калибровочным растворам. Измеряют оптическую плотность приготовленной смеси и находят содержание хрома (VI) по калибровочному графику.

Концентрацию хрома (VI) в сточной воде рассчитывают по формуле  
, мг/л :

$$C_{Cr} = C \cdot 50 / V$$

где C - концентрация хрома (VI), найденная по калибровочному графику, мг/л; 50 - объем, до которого разбавляется проба, мл; V - объем пробы сточной воды, мл.

### **Влияние соединений тяжелых металлов на качество природной воды**

Термин "тяжелые металлы" связан с высокой относительной атомной массой. Эта характеристика обычно отождествляется с представлением о высокой токсичности. Одним из признаков, которые позволяют относить металлы к тяжелым, является их плотность. В современной цветной металлургии различают тяжелые цветные металлы — плотность 7,14–21,4 г/см<sup>3</sup> (цинк, олово, медь, свинец, хром и др.) и легкие цветные металлы – плотность 0,53–3,5 г/см<sup>3</sup> (литий, бериллий и др.).

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

Согласно сведениям, представленным в "Справочнике по элементарной химии" под ред. А.Т.Пилипенко (1977), к тяжелым металлам отнесены элементы, плотность которых более  $5 \text{ г/см}^3$ . Если исходить из этого показателя, тяжелыми следует считать 43 из 84 металлов Периодической системы элементов. Среди этих 43 металлов 10 обладают наряду с металлическими свойствами признаками неметаллов (представители главных подгрупп VI, V, IV, III групп Периодической системы, являющиеся р-элементами), поэтому более строгим был бы термин "тяжелые элементы", но в данной общепринятым в литературе является термин "тяжелые металлы".

Таким образом, к тяжелым металлам относят более 40 химических элементов с относительной плотностью более 6. Число же опасных загрязнителей, если учитывать токсичность, стойкость и способность накапливаться во внешней среде, а также масштабы распространения указанных металлов, значительно меньше.

Прежде всего представляют интерес те металлы, которые наиболее широко и в значительных объемах используются в производственной деятельности и в результате накопления во внешней среде представляют серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств. К ним относят свинец, ртуть, кадмий, цинк, висмут, кобальт, никель, медь, олово, сурьму, ванадий, марганец, хром, молибден и мышьяк, их основные биогеохимические свойства представлены в табл. 8.

В водных средах металлы присутствуют в трех формах: взвешенные частицы, коллоидные частицы и растворенные соединения. Последние представлены свободными ионами и растворимыми комплексными соединениями с органическими (гуминовые и фульвокислоты) и неорганическими (галогениды, сульфаты, фосфаты, карбонаты) лигандами. Большое влияние на содержание этих элементов в воде оказывает гидролиз, во многом определяющий форму нахождения элемента в водных средах. Значительная часть тяжелых металлов переносится поверхностными водами во взвешенном состоянии. Сорбция тяжелых металлов донными отложениями зависит от особенностей состава последних и содержания органических веществ. В конечном итоге тяжелые металлы в водных экосистемах концентрируются в донных отложениях и биоте.

Таблица 8

## Биогеохимические свойства тяжелых металлов

Свойство	Cd	Co	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Биохимическая активность	В	В	В	В	В	В	В
Токсичность	В	У	У	В	У	В	У
Канцерогенность	—	В	—	—	В	—	—
Обогащение аэрозолей	В	Н	В	В	Н	В	В
Минеральная форма распространения	В	В	Н	В	Н	В	Н
Органическая форма распространения	В	В	В	В	В	В	В
Подвижность	В	Н	У	В	Н	В	У
Тенденция биоаккумуляции	В	В	У	В	В	В	У
Эффективность накопления	В	У	В	В	У	В	В
Комплексообразующая способность	У	Н	В	У	Н	Н	В
Склонность к гидролизу	У	Н	В	У	У	У	В
Растворимость соединений	В	Н	В	В	Н	В	В
Время жизни	В	В	В	Н	В	Н	В

Примечание. В – высокая, У – умеренная, Н – низкая

Для оценки степени загрязненности донных отложений соединениями тяжелых металлов используют суммарный показатель, который рассчитывают по формуле

$$Z_c = \sum_i Kc_i - (n - 1),$$

где  $n$  – число определяемых металлов;  $Kc_i$  – коэффициент концентрации металла, который определяется отношением содержания металла в донных отложениях к фоновому содержанию металла.

### Лабораторная работа № 14 Определение концентрации никеля в воде фотометрическим методом

**Цель работы:** определить содержание никеля в сточной воде.

**Приборы, посуда, реактивы:** фотоэлектрокалориметр с длиной волны 490 нм кюветы с толщиной слоя 5 см; стеклянные стаканы; мерные колбы на 100 мл; пипетки; азотная кислота (разбавленная 1:1); лимонная кислота; 10% - ный раствор; 0,1 М раствор иода ; аммиак (разбавленный 1:1); 5% - ный раствор гидроксида калия; 5%-ный раствор диметилглиоксима в 5%-ном растворе гидроксида калия;

стандартный раствор никеля ( 0.0478 г сульфата никеля растворяет а воде в мерной колбе на 1 л); дистиллированная вода.

### Порядок выполнения работы и обработка результатов

1. Для построения калибровочного графика в стаканы вносят 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мл стандартного раствора никеля, что соответствует содержанию 0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 мкг никеля, добавляют 80 мл дистиллированной воды и обрабатывает в условиях анализа пробы. Измеряют оптическую плотность окрашенных растворов при длине волны 490 нм. Строят график зависимости оптической плотности от содержания никеля.

2. В стакан помещают 90 мл воды, прибавляют 1 мл азотной кислоты (1:1) и нагревают до кипения. После охлаждения прибавляют 2,5 мл 5% - ного раствора лимонной кислоты и нейтрализуют до pH = 3 аммиаком, приливают 1 мл 0.1 М раствора иода и нагревают на водяной бае 3 мин при 46°C. После охлаждения добавляют по каплям раствор аммиака до исчезновения окраски и 1 мл 5% - ного раствора диметилглиоксима. Раствор переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и фильтруют. Определяют оптическую плотность по отношению к дистиллированной воде.

3. Одновременно с анализом пробы готовят холостую пробу из дистиллированной воды и обрабатывает ее в условиях анализа пробы. Оптическую плотность холостого раствора вычитают из оптической плотности пробы воды. Содержание никеля в пробе находят по калибровочному графику.

Концентрацию никеля в воде  $C$ , мг/л, вычисляют по формуле:

$$C = a / V ,$$

где  $a$  - масса вещества, найденная в пробе, мг/л;  $V$  - объем исследуемой воды, мл.

### Лабораторная работа № 15 Определение нитрат-ионов

**Цель работы:** определить содержание нитрат-ионов в анализируемой воде.

**Приборы, посуда, реактивы:** спектрометр с длиной волны 324 нм и кюветами с толщиной оптического слоя 10 мм; ледяная уксусная кислота,  $\rho=1,05$ ; раствор 2,6-диметилфенола,  $1,2 \pm 0,1$  г/л (растворяют  $1,2 \pm 0,1$ г 2,6-диметилфенола  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$  в 1000мл ледяной уксусной кислоты, раствор стабилен в течении 1 недели); кислотная смесь ( $500 \pm 5$  мл концентрированной серной кислоты и  $500 \pm 5$  мл концентрированной ортофосфорной кислоты в колбе на 2л добавляют  $0,040 \pm 0,0005$  г

сульфаминовой кислоты ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) и доводят до метки дистиллированной водой); основной раствор нитрата ( $7,218 \pm 0,001$  г нитрата калия ( $\text{KNO}_3$ ), высушенного в течении 2 ч при  $105^\circ\text{C}$ , растворяют в мерной колбе на 1 л раствор стабилен около 2 мес.  $c_{\text{N}}=1000\text{мг/л}$ ); нитрат, стандартный раствор ( $c_{\text{N}}=100$  мг/л, 50 мл основного раствора помещают в мерную колбу на 500 и доводят водой до метки, стабилен не менее 1 мес., 1 мл этого стандартного раствора соответствует 0,1 мг нитратного азота).

### **Порядок выполнения работы и обработка результатов**

Лабораторные пробы следует хранить в стеклянных бутылках и исследовать как можно быстрее после отбора. их можно хранить при  $2-5^\circ\text{C}$ .

Лабораторным пробам, содержащим взвешенные вещества, нужно дать отстояться или, прежде чем отбирать исследуемую порцию, профильтровать через стекловолокно.

Холостое определение выполняют параллельно с основным, используя вместо исследуемой порции 5 мл воды.

#### *Градуировка:*

1. Приготовление серии градуировочных растворов.

В шесть мерных колб вместимостью 100 мл пипеткой помещают 1;5;10;15;20 и 25 мл стандартного раствора нитрата и доводят водой до метки. Эти растворы содержат соответственно 1, 5, 10, 15, 20 и 25 мг/л нитратного азота; хранят их в стеклянных сосудах не более недели.

2. Образование окрашенного комплекса.

Пипеткой помещают 35 мл кислотной смеси в каждую из шести сухих конических колб вместимостью 100мл, используя для этого безопасную пипетку. Другой пипеткой в каждую колбу помещают 5 мл градуировочного раствора. Затем пипеткой добавляют 5 мл раствора 2,6-диметилфенола. содержимое колб тщательно перемешивают вращением и выдерживают 10-60 мин.

3. Спектрометрические измерения.

Измеряют поглощающую способность каждого градуировочного раствора при 324 нм в кювете с толщиной оптического слоя 1 см относительно воды в эталонной кювете.

4. Построение градуировочного графика.

Вычитают поглощающую способность холостого определения из поглощающей способности градуировочных растворов и строят график поглощения в зависимости от концентраций, выраженных в мг/л нитратного азота. График должен быть линейным и проходить через начало координат.

5. Основное определение.

Выполняют определение, описанное выше, используя колбы вместимостью 100 мл и 5 мл исследуемой пробы вместо градуировочных растворов.

#### б. Выражение результатов

Поглощение  $A_o$ , вызываемое нитратом в исследуемой порции, рассчитывают по уравнению:

$$A_o = A_1 - A_2,$$

где  $A_1$  – поглощение исследуемой порции;  $A_2$  – поглощение холостого раствора.

По градуировочному графику находят концентрацию нитрата, соответствующую поглощению  $A_o$

Результаты анализа можно выразить следующим образом (табл.9):

Таблица 9

#### Результаты анализа

Обозначение	$c(\text{NO}_3^-)$ , ммоль/л	$c(\text{NO}_3^-)$ , мг/л	$c_N$ , мг/л
$c(\text{NO}_3^-)$ , ммоль/л	1	62	14,01
$c(\text{NO}_3^-)$ , мг/л	0,0161	1	0,226
$c_N$ , мг/л	0,0714	4,427	1

*Пример.* Концентрация нитрата  $c(\text{NO}_3^-)=1$  мг/л соответствует концентрации нитратного азота 0,226 мг/л.

### Лабораторная работа № 16

#### Определение синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ)

##### Анионактивные препараты

*Сущность метода:* Метод основан на том, что анионактивные ПАВ образуют с метиленовой синей комплексные ассоциаты, растворимые в хлороформе с образованием синих растворов. Сама метиленовая синяя в хлороформе не растворяется.

*Мешающие вещества.* Определению мешают сульфиды, сульфиты и другие восстановители, восстанавливающие метиленовую синюю. Их влияние может быть устранено предварительным окислением пероксидом водорода. Мешают также большие количества хлоридов, нитратов, роданидов и белков. Мешающее влияние этих веществ устраняют, экстрагируя указанное комплексное соединение хлороформом в щелочной среде (pH=10), затем соединение хлороформные экстракты промывают подкисленным раствором метиленовой синей.

**Приборы, посуда, реактивы:** фосфатный буферный раствор (растворяют 10 г двузамещенного фосфата натрия (безводного) в дистиллированной воде, добавляют раствор едкого натра до pH = 10, разбавляют дистиллированной водой до 1 л); метиленовая синяя (*нейтральный раствор* растворяют 0,35 г метиленовой синей в

дистиллированной воде в колбе на 1 л; *кислый раствор* растворяют 0,35 г метиленовой синей в 500 мл дистиллированной воды в колбе на 1 л, прибавляют 6,5 мл концентрированной серной кислоты доводят до метки); хлороформ чда; стандартный раствор определяемого ПАВ (сульфанола, никеля и др.) растворяют 0,100 г определяемого ПАВ в дистиллированной воде в колбе на 1 л доводят до метки, отобрав 10 мл раствора, разбавляют его дистиллированной водой до 100 мл. В 1 мл полученного разбавленного раствора содержится 0,01 мг моющего вещества).

Если неизвестно, какие именно анионоактивные ПАВ присутствуют в анализируемой сточной воде, то взамен этого раствора приготавливают раствор вещества, условно принятого в качестве стандартного. Таким веществом служит лаурилсульфонат натрия  $C_{12}H_{25}SO_3Na$  или лаурилсульфат натрия  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ . При представлении полученного результата анализа надо обязательно указать, какое вещество послужило в качестве стандартного.

### **Порядок выполнения работы и обработка результатов**

Отбирают такой объем сточной воды, чтобы в нем содержалось от 20 до 300 мкг определяемого ПАВ. Если в 100 мл сточной воды присутствует менее 20 мкг ПАВ, отбирают соответственно больший ее объем и упаривают до объема менее 100 мл. Отобранную пробу переносят в делительную воронку вместимостью 200-250 мл, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, прибавляют 10 мл фосфатного буферного раствора, 5 мл нейтрального раствора метиленовой синей и 15 мл хлороформа. Осторожно взбалтывают 1 мин и дают постоять 1 мин для расслоения жидкости. Затем сливают слой хлороформа в другую такую же делительную воронку, в которую предварительно наливают 10 мл дистиллированной воды и 5 мл кислого раствора метиленовой синей. Содержание второй воронки взбалтывают так же, как и содержимое первой, дают жидкости расслоиться и сливают нижний хлороформный слой через маленькую воронку, в которую предварительно помещают тампон ваты, пропитанной хлороформом, в мерную колбу вместимостью на 50 мл.

В первую воронку наливают еще 10 мл хлороформа и повторяют описанные выше операции. Экстракцию проводят еще раз порцией хлороформа 10 и 5 мл. Всего в мерной колбе должно собраться около 40 мл хлороформных экстрактов. Доливают содержимое колбы до метки хлороформом и перемешивают. Окрашенный хлороформный раствор переносят в кювету фотометра с толщиной слоя 3 см и измеряют оптическую плотность, поместив во вторую кювету раствор холостого

опыта, для которого берут 100 мл дистиллированной воды. Измерения проводят при  $\lambda = 650$  нм.

Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают порции 2, 5, 10, 15, ...30мл стандартного раствора ПАВ, разбавляют каждую порцию дистиллированной до 100 мл и продолжают, как указано выше.

Метод очень чувствителен, молярный коэффициент поглощения равен  $22 \cdot 10^3$ .

Загрязненную метиленовой синей посуду промывают разбавленной азотной кислотой, потом водой.

### **Катионоактивные препараты**

*Сущность метода:* метод определения катионоактивных ПАВ подобен методу определения анионоактивных ПАВ, но вместо основного - красителя метиленовой синей применяют кислотный краситель – бромфеноловый синий, образующий с катионоактивными ПАВ растворимые в хлороформе окрашенные ассоциаты.

Выполнять определение следует при  $pH=2$ , при котором бромфеноловый синий имеет желтую окраску.

**Приборы, посуда, реактивы:** цитратный буферный раствор (растворяют 21,00 г лимонной кислоты  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  в 200 мл 1 н раствора едкого натра и разбавляют дистиллированной водой до 1000мл, отобрав 309 мл полученного раствора, разбавляют его 0,1 н соляной кислотой до 1000 мл); бромфеноловый синий ( подкисленный раствор, растворяют 0,150 г бромфенолового синего в 200 мл 0,01 н раствора едкого натра и к полученному раствору приливают 42 мл 0,1н соляной кислоты); соляная кислота 0,1н раствор; хлороформ чда; стандартный раствор катионоактивного ПАВ (растворяют 1,00 того катионоактивного ПАВ, которое содержится в пробе при нагревании в дистиллированной воде, охлаждают и разбавляют до 1000мл, отобрав 50 мл полученного раствора, разбавляют дистиллированной водой до 1000 мл и, наконец, отобрав 50 мл последнего раствора, снова разбавляют до 1000 мл. Получают раствор, содержащий 2,5 мг/л ПАВ.)

### **Порядок выполнения работы и обработка результатов**

Отобрав такой объем пробы, чтобы в нем содержалось от 50 до 200 мкг катионоактивного вещества, разбавляют (или упаривают) до 100 мл и переносят в делительную воронку вместимостью 250 мл. Приливают 10 мл цитратного буферного раствора, 5 мл 0,1 н соляной кислоты, 2 мл раствора бромфенолового синего и 50 мл хлороформа. При анализе сильно загрязненный сточных вод рекомендуется брать меньший объем пробы, чтобы не получить эмульсия при экстрагировании. Взбалтывают

3 мин равномерно, но не слишком сильно. Полученный хлороформный экстракт фильтруют через фильтровальную бумагу, предварительно смоченную хлороформом, отбрасывая первые 50мл фильтрата. Измеряют оптическую плотность оставшегося раствора при  $\lambda = 416$  нм.

Результат определения находят по калибровочному графику, для приготовления которого различные объемы стандартного раствора ПАВ обрабатывают так же, как и анализируемую пробу. При расчете результата определения учитывают произведенные разбавления пробы.

### **3. Оценка загрязненности природных вод по гидробиологическим показателям**

Многообразие реакций водных организмов на воздействия загрязняющих веществ послужило основой создания различных вариантов биологических методов оценки качества природных вод. Применяются два основных метода - *биоиндикация* и *биотестирование*.

#### **3.1. Биоиндикация**

\* Оценка степени загрязнения по показательным *организмам* (*сапробиологический анализ*) \*

Основана на различной чувствительности в реагировании гидробионтов на внешние воздействия. Впервые это свойство использовали Кольквитц и Марссон. Оценка производится с использованием заранее разработанных *систем индикаторных организмов*.

Система Кольквитца-Марссона – наиболее детально разработанная система биологического анализа качества вод. Широко используются ее модификации: Пантле и Букка, Сладчека и др.

Главная трудность – недостаточная разработанность таксономии водной фауны и флоры. Списки видов – индикаторов, разработанные для Западной Европы, в климатических условиях нашей страны должны применяться с поправками. Сложности возникают и при интерпретации данных. Сама система оценки сложна, требует высокой квалификации, затрат времени и усилий.

Часто эффект воздействия загрязняющих веществ маскирует влияние других сопутствующих факторов.

\* *Оценка по видовому разнообразию* \*

Теоретической основой данной оценки является положение об обязательном высоком видовом разнообразии как условии устойчивости экосистем.

Преимущество *индексов видового разнообразия* состоит в возможности их использования к любым видам загрязнений.

Но видовое разнообразие может изменяться и с изменением условий минерального питания или любого другого изменения среды обитания. Серьезные трудности возникают при экологической интерпретации индексов разнообразия.

Многие ученые указывают на некорректность использования индексов разнообразия для описания и сравнения структуры сообществ.

*\* Смешанные системы оценок \**

Эти системы основаны на показателем значении организмов и видовом разнообразии. Наибольшее распространение в нашей стране получила система Вудивисса, в которой найден компромисс между точностью полученных данных и оперативностью их получения. Результаты выражаются в численной форме. Значение полученного индекса хорошо коррелирует с величинами БПК<sub>5</sub> и ХПК.

Но для использования в нашей стране необходим дополнительный подбор таксонов-индикаторов.

Во многих странах используют биологическую классификацию рек по бентосным макробеспозвоночным. Сущность классификации рек заключается в сравнении между поведением бентосных макробеспозвоночных в чистых условиях и в наблюдаемой среде. В России пока не существует национальной классификации по этому признаку

### 3.2. Биотестирование

Для определения степени токсичности воды применяется интегральный показатель — *биотестирование* на низших ракообразных.

В настоящее время для целей токсикологического контроля рекомендуются четыре методики:

- определение токсичности вод по ферментативной активности бактерий (фотоколориметрический метод);
- определение токсичности воды по смертности и изменению плодовитости дафний (рис. 2);
- определение токсичности воды по смертности и изменению плодовитости цериодафний;
- определение токсичности воды по хемотаксической реакции инфузорий.

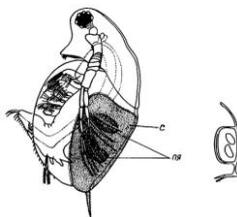


Рис. 2. Оплодотворенная самка дафнии с “седлышком” (с) и двумя покоящимися яйцами (пя) на спине, справа - сброшенное “седлышко”.

## Лабораторная работа №17 Биотестирование вод при помощи дафний

### Процедура биотестирования

Для определения наличия острого токсического действия сточной воды на сбросе в водный объект воду тестируют без разбавления. Если требуется сравнить степень токсичности сточной воды, отобранной из разных мест или в разное время, готовят серию разбавлений (не менее трех).

Объем пробы для биотестирования без разбавления – 500 мл, с учетом разбавлений – 1 л.

Посадку дафний в сосуды для биотестирования проводят следующими способами (возможны и другие): стеклянной трубкой диаметром 0,5–0,7 см отлавливают дафний из культуры, помещают в сачок из планктонного газа, погрузив его в тестируемую воду, переводят в нее дафний, посадку ведут от разбавленной тестируемой воды с большей кратностью к меньшей; стеклянной трубкой отлавливают дафний и вместе с водой, которая попала в трубку, переносят в пустой сосуд для биотестирования. Затем пастеровской пипеткой отсасывают жидкость и осторожно, чтобы не повредить дафний, приливают отмеренный объем тестируемой воды.

В сосуд наливают по 100 мл контрольной и тестируемой воды или ее разбавлений. Повторность трехкратная. В каждый сосуд помещают по 10 односуточных дафний и экспонируют при оптимальных условиях в течение времени до 96 ч. При кратковременном биотестировании дафний не кормят.

Учет выживших дафний проводят через 1, 6, 24, 48, 72 и 96 ч. Особей считают выжившими, если они свободно передвигаются в толще воды или всплывают со дна сосуда не позднее 15 с после его

легкого покачивания. Если в любой учитываемый период времени в сточной воде гибнет 50 и более процентов дафний, биотестирование прекращают.

Для определения наличия хронического токсического действия воды в контрольном и других растворах водного объекта воду тестируют без разбавления. Если требуется сравнить степень токсичности разных проб воды или использовать результаты биотестирования при установлении величин ПДС, готовят серию разбавлений. Определяют минимальную кратность разбавления, при которой хроническое токсическое действие не проявляется.

Объем пробы для биотестирования без разбавления – 1 л, с учетом разбавлений – 2 л.

В сосуды наливают по 300 мл контрольной и тестируемой воды или ее разбавлений. Повторность трехкратная. В каждый сосуд вносят одинаковое количество корма, помещают по 10 двухсуточных самок, дафний экспонируют при оптимальных условиях. Дафний кормят ежесуточно. Три раза в неделю в сосудах с дафниями производят смену контрольной и тестируемой воды на свежееотобранную. При смене воды дафний кормят за 3 ч до смены.

С момента появления молоди, в те сутки, когда меняют воду, производят учет выживших исходных самок и выметанной молоди. Для этого самок с помощью стеклянной трубки пересаживают в заранее приготовленные сосуды с контрольной и тестируемой водой (соответственно) и подсчитывают их количество в каждом сосуде. Оставшуюся воду процеживают через сито из планктонного газа. При этом на сите остается выметанная молодь, которую подсчитывают и удаляют.

После того, как в контроле все исходные самки дадут по четыре помета, биотестирование заканчивают. Время биотестирования сокращается, если при промежуточном подсчете устанавливают достоверное отличие от контроля показателя выживаемости или плодовитости дафний.

### **Обработка и оценка результатов при кратковременном биотестировании**

При биотестировании сточной воды на сбросе в водный объект рассчитывают процент погибших дафний в тестируемой воде по сравнению с контролем

$$A = \frac{(X_k - X_r) \cdot 100}{X_k} \quad (14)$$

где  $X_k$  – среднее арифметическое количество дафний, выживших в контроле,  $X_t$  – среднее арифметическое количество дафний, выживших в тестируемой воде.

Если  $A \geq 50\%$ , тестируемая вода оказывает острое токсическое действие, если  $A < 50\%$ , тестируемая вода не оказывает острого токсического действия на дафний.

Для определения степени острого токсического действия тестируемой воды рассчитывают графическим методом  $LK_{p_{50-96}}$  – кратность разбавления тестируемой воды, при которой гибнет 50% дафний за 96 ч;  $LK_{p_{0-96}}$  – минимальную кратность разбавления, при которой дафнии не гибнут в течение 96 ч.

На оси абсцисс откладывают логарифмы величин кратности разбавления тестируемой воды, а на оси ординат – средние арифметические величины выживаемости дафний в процентах к контролю. Полученные точки соединяют по прямой. От точек на оси ординат, соответствующих 50 и 100% выживаемости, проводят линии, параллельные оси абсцисс. Из точек пересечения этих линий с экспериментальной прямой опускают перпендикуляры на ось абсцисс и находят логарифмы величин кратности разбавлений, которые будут соответствовать искомым величинам  $LK_{p_{50}}$  и  $LK_{p_0}$ . Чем больше величины  $LK_{p_{50}}$  и  $LK_{p_0}$ , тем токсичнее тестируемая вода.

Степень токсичности можно также установить, рассчитав  $LT_{50}$  – среднее время гибели 50% дафний в тестируемой воде. Для этого строят график (на оси абсцисс откладывают время наблюдения, на оси ординат – выживаемость в процентах к контролю). Чем меньше  $LT_{50}$ , тем токсичнее тестируемая вода.

Результаты тестирования записывают в форме таблицы.

### **Обработка и оценка результатов при длительном биотестировании**

При биотестировании воды из контрольного и других створов водного объекта вывод о наличии хронического токсического действия делают на основании установления достоверного различия между показателями выживаемости или плодовитости дафний в контроле и в тестируемой воде. Для этого рассчитывают:

$\bar{X}$  – среднее арифметическое показателей выживаемости и плодовитости в контрольной и тестируемой воде:

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n}, \quad (15)$$

где  $n$  – количество повторностей;  $X_i$  – количество выживших исходных самок или количество молоди в пересчете на одну исходную самку ( $X'_i$ ), последнее определяют по формуле:

$$X'_i = \sum \frac{M_i}{V_i}, \quad (16)$$

где  $M_i$  – количество молоди в каждом помете,  $V_i$  – количество живых исходных самок, выметавших молодь;

$\sigma$  – среднее квадратическое отклонение показателей выживаемости и плодовитости

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}. \quad (17)$$

Ошибка среднего арифметического показателя выживаемости и плодовитости:

$$s = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}. \quad (18)$$

Критерий достоверности разности двух сравниваемых величин:

$$t_d = |\bar{X}_k - \bar{X}_T| / \sqrt{s_k^2 + s_T^2} \quad (19)$$

где  $\bar{X}_k$ ,  $\bar{X}_T$  – среднее арифметическое показателя выживаемости или плодовитости в контроле и тестируемой воде;  $s_k^2$ ,  $s_T^2$  – квадраты ошибок средних арифметических.

Рассчитанные величины  $t_d$  сравнивают со значениями критерия Стьюдента ( $t_{Si}$ ) для уровня значимости  $P = 0,05$  и степени свободы  $n_k + n_T - 2$ .

Если рассчитанная величина  $t_d$  больше или равна значению критерия Стьюдента ( $t_d \geq t_{Si}$ ), то различие между величинами показателя в контрольной или тестируемой воде достоверно. В этом случае считают, что тестируемая вода оказывает хроническое токсическое действие на дафний.

Если рассчитанная величина  $t_d$  меньше  $t_{Si}$ , то различие между сравниваемыми величинами недостоверно. Тестируемая вода не оказывает хронического токсического действия на дафний, если отличия от контроля показателей выживаемости и плодовитости не достоверны.

Результаты биотестирования разбавлений тестируемой воды с целью их использования при установлении величин ПДС или определения степени хронического токсического действия тестируемой воды обрабатывают с помощью вышеописанных приемов. Определяют минимальную кратность разбавления тестируемой воды, при которой различия между величинами показателей выживаемости и плодовитости

дафний в контроле и соответствующем разбавлении будут недостоверными.

Если получают две разные величины минимальной кратности разбавления тестируемой воды (одну, при которой недостоверным будет отличие от контроля показателя выживаемости, и другую, при которой недостоверным окажется отличие от контроля показателя плодовитости), вывод об отсутствии хронического токсического действия на дафний делают на основании большей величины.



## Контрольные вопросы

1. Какие показатели называются органолептическими? Почему установлен контроль за этими показателями?
2. Основные природные соединения, влияющие на органолептические показатели.
3. Основные ксенобиотики, влияющие на органолептические показатели.
4. Определение органолептических показателей. Изложите сущность методов.
5. Определение вкуса и привкуса питьевой воды подземных и поверхностных источников качественно и по интенсивности.
6. Определение цветности анализируемой воды.
7. Определение запаха анализируемой воды.
8. Определение рН и удельной электропроводности анализируемой воды.
9. Удельная электропроводность и рН как обобщающие характеристики качества воды и состояния водного объекта.
10. Кислотность и щелочность воды. Регламентация и методики определения.
11. Кислотность и щелочность воды как обобщающие характеристики качества воды и состояния водного объекта.
12. Методика определения сухого и прокаленного остатков. Почему определение сухого остатка необходимо проводить при температурах 103–104<sup>0</sup>С и 140<sup>0</sup>С?
13. Жесткость воды. Виды жесткости. Методики определения.
14. Источники загрязнения вод соединениями железа.
15. На какие показатели качества воды влияет содержание соединений железа?
16. Какие существуют методы определения железа общего. Мешающие вещества.
17. Почему железо является биологически активным элементом?
18. Для чего проводится оценка качества природной воды по гидрохимическим показателям?

19. Какие показатели являются обобщенными? Дайте обоснование.
20. Перечислите и дайте определение интегральных показателей, характеризующих свойства воды.
21. Нормативы качества воды в России.
22. Нормативы качества воды для каких поверхностных водных объектов более жесткие? Ответ обоснуйте.
23. ПДК, разработанные для хозяйственно-питьевых и культурно-бытовых вод и рыбохозяйственных вод.
24. Что такое ПДК?
25. Комплексная оценка загрязненности поверхностных вод.
26. Коэффициенты загрязненности воды.
27. Индексы загрязненности воды: общесанитарный индекс качества воды; комбинаторный индекс загрязненности воды.
28. Охарактеризуйте различные подходы к классификации загрязненности или качества вод.
29. Оценка загрязненности природных вод по гидробиологическим показателям.
30. Оценка степени загрязнения по показательным организмам (сапробиологический анализ).
31. Теоретическое обоснование оценка по видовому разнообразию качества воды.
32. Какие методики используются для определения степени токсичности воды?
33. Перечислите виды окисляемости воды?
34. Сущность метода определения окисляемости воды перманганатным методом.
35. Методика определения фосфатов в природных водах. Сущность. Мешающие вещества и способы устранения мешающего влияния.
36. Методика определения сульфатов в природных водах. Сущность. Мешающие вещества и способы устранения мешающего влияния.
37. Методика определения хлоридов в природных водах. Сущность. Мешающие вещества и способы устранения мешающего влияния.
38. Методика определения общего углерода в природных водах. Сущность. Мешающие вещества и способы устранения мешающего влияния.
39. Методика определения органического углерода в природных водах. Сущность. Мешающие вещества и способы устранения мешающего влияния.

40. Методика определения общего фосфора в природных водах. Сущность. Мешающие вещества и способы устранения мешающего влияния.
41. Методика определения ПАВ в природных водах. Сущность. Мешающие вещества и способы устранения мешающего влияния.
42. Методика определения неионогенных ПАВ в природных водах. Сущность. Мешающие вещества и способы устранения мешающего влияния.
43. Методика определения анионоактивных ПАВ в природных водах. Сущность. Мешающие вещества и способы устранения мешающего влияния.
44. Методика определения взвешенных веществ в природных водах.
45. Организация створов на поверхностных водных объектах.
46. Особенности организации створов на водотоках, водоемах и водохранилищах.
47. Методы отбора проб природных поверхностных и сточных вод.
48. Контроль температуры сбрасываемой воды в поверхностные водотоки и водоемы.
49. Почему необходимо устанавливать причину, вызвавшую появление того или иного цвета природной воды?
50. Методика определения мутности природных вод (in situ).
51. Методика определения БПК природных вод.
52. Приготовление микробной воды при проведении анализа на БПК.

### **Основные термины и определения**

*Автоматизированная система экологического мониторинга* - комплекс технических средств, программно-методического обеспечения и персонала, осуществляющая сбор, анализ, обработку, прогноз и отображение экологической обстановки.

*Аккумуляция загрязнений* - накопление в организмах химических веществ, находящихся в окружающей их среде в меньшей концентрации. Аккумуляция загрязнений может происходить аддитивно или синергетично - с взаимным усилением вредного эффекта от каждого загрязнителя.

*Антропогенное загрязнение* - загрязнение биосферы в результате биологического существования и хозяйственной деятельности

людей, в том числе их прямого или косвенного влияния на интенсивность природного загрязнения.

*Базовый мониторинг* - слежение за общебиосферными явлениями без наложения на них региональных антропогенных влияний.

*Биоиндикатор* - группа особей одного вида или сообщества, по наличию или по состоянию которых, а также по их поведению судят о естественных и антропогенных изменениях в среде.

*Биоиндикация* - оценка качества среды обитания и ее отдельных характеристик по состоянию ее биоты в природных условиях.

*Биологический мониторинг* - экологический мониторинг, основанный на наблюдении за реакцией живых организмов на загрязнение окружающей среды.

*Биологическое загрязнение* - привнесение в экосистему чуждых ей видов организмов. Обычно биологическое загрязнение возникает в результате деятельности человека.

*Биологическое тестирование воды* - оценка качества воды по ответным реакциям водных организмов, являющихся тест-объектами.

*Биотестирование* - оценка в лабораторных условиях качества объектов окружающей среды с использованием живых организмов.

*Биохимическое потребление кислорода* - показатель загрязнения воды, характеризуемый количеством кислорода, которое за определенное время (обычно за 5 суток) пошло на окисление химических веществ-загрязнителей, содержащихся в единице объема воды.

*Буферная емкость экосистемы* - количество загрязнений, которое экосистема может переработать без заметных последствий для ее состояния.

*Вторичное загрязнение* - загрязнение среды, которое возникает в результате биохимических реакций между первичными загрязняющими веществами и природными компонентами и вследствие превращений загрязняющих веществ.

*Гигиенический критерий качества воды* - критерий качества воды, учитывающий токсикологическую, эпидемиологическую и радиоактивную безопасность воды и наличие благоприятных свойств для здоровья живущего и последующих поколений людей.

*Гигиенический норматив качества атмосферного воздуха в РФ* - критерий качества атмосферного воздуха, который отражает предельно допустимое максимальное содержание вредных (загрязняющих) веществ в атмосферном воздухе и при котором отсутствует вредное воздействие на здоровье человека.

*Гигиеническое нормирование* - обоснование и установка безопасных

для человека уровней содержания вредных веществ в природных средах: воздухе, воде, почве.

*Гидрометеорологическая служба в РФ* - система функционально объединенных физических и юридических лиц (в том числе органов исполнительной власти) осуществляющих: - деятельность в области гидрометеорологии и смежных с ней областях: метеорологии, климатологии, агрометеорологии, гидрологии, океанологии, гелиогеофизики; - мониторинг окружающей природной среды, ее загрязнения, в том числе ионосферы и околоземного космического пространства; - предоставление информации о состоянии окружающей природной среды, ее загрязнении, об опасных природных явлениях.

*Глобальное загрязнение* - фоновое биосферное загрязнение; загрязнение окружающей природной среды или ее составляющих, обнаруживаемое вдали от источников загрязнения практически в любой точке планеты.

*Глобальный мониторинг* - слежение за общемировыми процессами и явлениями в биосфере Земли и ее экосфере, включая все их экологические компоненты и предупреждение о возникающих экстремальных ситуациях.

*ГОСТ Р 22.1.02-95* - государственный стандарт РФ, устанавливающий термины и определения основных понятий в области мониторинга окружающей среды и прогнозирования чрезвычайных ситуаций.

*Государственные санитарно-эпидемиологические правила* - нормативные правовые акты, устанавливающие санитарно-эпидемиологические требования, несоблюдение которых создает угрозу жизни или здоровью человека, а также угрозу возникновения и распространения заболеваний.

*Государственный мониторинг водных объектов в РФ* - часть системы государственного мониторинга окружающей природной среды, включающая: - регулярные наблюдения за состоянием водных объектов, количественными и качественными показателями поверхностных и подземных вод; - сбор, хранение, пополнение и обработку данных наблюдений; - создание и ведение банков данных; - оценку и прогнозирование изменений состояния водных объектов, количественных и качественных показателей поверхностных и подземных вод.

*Государственный мониторинг континентального шельфа* - в РФ - система регулярных наблюдений за состоянием морской среды и донных отложений, в том числе за показателями химического и радиоактивного загрязнения, микробиологическим и

гидробиологическим параметрами и их изменениями под влиянием природных и антропогенных факторов.

*Государственный экологический мониторинг состояния внутренних морских вод и территориального моря* - в РФ - система регулярных наблюдений за состоянием морской среды и донных отложений по физическим, химическим, гидробиологическим и микробиологическим показателям, а также оценка и прогноз их изменений под влиянием природных и антропогенных факторов.

*Дистанционный мониторинг* - авиационный или космический мониторинг, а также мониторинг за средой с помощью приборов, установленных в труднодоступных местах Земли, показания которых передаются в центры наблюдения с помощью методов дальней передачи информации: по радио, проводам, через спутники и т.п.

*Единый государственный фонд данных о состоянии окружающей природной среды* - по законодательству РФ - упорядоченная, постоянно пополняемая совокупность документированной информации о состоянии окружающей природной среды и ее загрязнении.

*Ежегодный государственный доклад о состоянии окружающей природной среды* - в РФ - официальный документ, подготавливаемый в целях обеспечения государственных органов управления и населения России объективной систематизированной аналитической информацией о качестве окружающей природной среды, состоянии природных ресурсов и тенденциях их изменения под влиянием хозяйственной деятельности. Доклад содержит сведения об осуществляемых на территории России правовых, организационных, технических и экономических мерах по охране природы, сбережению и восстановлению природных ресурсов.

*Естественное загрязнение* - загрязнение среды, источником которого являются природные процессы и явления, напрямую не обусловленные деятельностью человека: извержения вулканов, пыльные бури, наводнения, стихийные пожары и т.п. *Загрязнение воды* - привнесение в воду или образование в ней физических, химических или биологических агентов, неблагоприятно воздействующих на среду жизни или наносящих урон материальным ценностям.

*Загрязнение морской среды* - привнесение человеком прямо или косвенно веществ или энергии в морскую среду, которое приводит или может привести к нанесению вреда жизни в море, созданию опасности для здоровья человека и снижению качества морской воды.

*Загрязнение природной среды* - привнесение в среду или возникновение в ней новых (нехарактерных для нее) физических, химических или биологических агентов, или превышение естественного среднего многолетнего уровня концентрации тех же агентов в рассматриваемый период. Различают природные и антропогенные загрязнения. Уровень загрязнения среды контролируется нормативами ПДК, ПДВ и т.д.

*Загрязнение тяжелыми металлами* - процесс локального, регионального и глобального накопления свинца, ртути, кадмия и других тяжелых металлов на поверхности Земли.

*Загрязнитель* - природный и антропогенный физический агент, химическое вещество и биологический вид, попадающий в среду жизни или возникающий в ней в количествах, выходящих за рамки обычного своего наличия - предельных естественных колебаний или среднего фона в рассматриваемый период.

*Загрязняющее вещество* - вещество или смесь веществ, количество и/или концентрация которых - превышают нормативы, установленные для химических и иных веществ, а также для микроорганизмов; оказывают негативное воздействие на окружающую среду.

*Защита природной среды от загрязнения* - система мероприятий, направленных на устранение отрицательного влияния человека на природную среду.

*Импактный мониторинг* - мониторинг региональных и локальных антропогенных воздействий на окружающую среду в особо опасных зонах и местах.

*Индекс загрязнения* - качественная или количественная характеристика загрязняющего начала: вещества, излучения и т.п.

*Индекс качества среды* - числовой показатель состояния окружающей среды, различно выражаемый в зависимости от поставленных целей и типа контролируемых объектов.

*Индикация загрязнения* - качественный анализ отдельных компонентов природной среды (почв, вод, атмосферы) на предмет установления источника загрязнения, площади/объема распространения и качественного состава загрязнителей.

*Канцероген* - вещество или физический агент (излучение), способные вызвать развитие злокачественных новообразований или способствующий их возникновению. Большинство канцерогенов имеют антропогенное происхождение.

*Контроль за окружающей средой* - сопоставление полученных данных о состоянии окружающей среды с установленными критериями и нормами техногенного воздействия или фоновыми параметрами с целью оценки их соответствия.

*Лимитирующий признак вредности* - признак вредности загрязняющих воздух, воду и почву веществ, определяющий преимущественный характер неблагоприятного воздействия и характеризующийся наименьшей безвредной концентрацией вещества в среде.

*Локальное загрязнение* - загрязнение небольшого района вокруг промышленного предприятия, населенного пункта и других мест.

*Мониторинг* - в широком смысле - специально организованное, систематическое наблюдение за состоянием объектов, явлений, процессов с целью их оценки, контроля или прогноза.

*Мониторинг воздействия на окружающую среду* - многоцелевая информационная система, в задачи которой входит наблюдение, оценка и прогноз источников воздействия на окружающую среду.

*Мониторинг гидросферы* - система наблюдения и контроля за качеством воды, загрязнения ее радиоактивными, опасными химическими и биологическими веществами.

*Мониторинг окружающей природной среды* - по законодательству РФ - долгосрочные наблюдения за состоянием окружающей природной среды, ее загрязнением и происходящими в ней природными явлениями, а также оценка и прогноз состояния окружающей природной среды. Мониторинг окружающей природной среды - система регулярных длительных наблюдений в пространстве и времени за состоянием окружающей природной среды и предупреждение о создающихся критических ситуациях, вредных и опасных для здоровья людей и других живых организмов. Различают базовый, глобальный, региональный и импактный мониторинги.

*Мониторинг опасных природных процессов и явлений* - система регулярных наблюдений и контроля за: - развитием опасных природных процессов и явлений в окружающей природной среде; а также - факторами, обуславливающими их формирование и развитие.

*Мониторинг подземных вод* - система наблюдений, на основе которой дается оценка существующего состояния подземных вод и прогноз его изменения под влиянием антропогенных факторов.

*Мониторинг* проводится по определенной программе и выполняется с целью своевременной разработки и проведения мероприятий по: - предупреждению чрезвычайных ситуаций, связанных с опасными природными процессами и явлениями; или - снижению наносимого их воздействием ущерба.

*Мутаген* - любой агент или фактор, вызывающий мутацию. Различают физические, физико-химические, химические и

биологические мутагены. Часто мутагены одновременно являются канцерогенами.

*Наблюдательная сеть - в РФ* - система стационарных и подвижных пунктов наблюдений, предназначенных: - для наблюдений за физическими и химическими процессами, происходящими в окружающей природной среде; - для определения ее метеорологических, климатических, аэрологических, гидрологических, океанологических, гелиогеофизических, агрометеорологических характеристик; а также - для определения уровня загрязнения атмосферного воздуха, почв, водных объектов и околоземного космического пространства.

*Наблюдение* - общенаучный метод сбора первичной информации путем непосредственной регистрации исследователем событий, явлений и процессов, происходящих в определенных условиях.

*Наблюдение за окружающей средой* - система мероприятий, обеспечивающих определение параметров, характеризующих состояние окружающей среды, отдельных ее элементов, видов техногенного воздействия.

*Объект мониторинга* - природный, техногенный или природно-техногенный объект или его часть, в пределах которого по определенной программе осуществляются регулярные наблюдения за окружающей средой с целью контроля за ее состоянием, анализа происходящих в ней процессов, выполняемых для своевременного выявления и прогнозирования их изменений и оценки.

*Организм-индикатор загрязнения* - вид, подавленное состояние, исчезновение или усиленное размножение которого сигнализирует о загрязненности среды, а в ряде случаев свидетельствует о степени загрязнения и составе загрязнителей, их кумулятивном действии.

*Очаг загрязнения* - источник загрязнения или загрязненная площадь, откуда распространяется загрязнитель.

*Региональное загрязнение* - загрязнение, обнаруживаемое в пределах относительно обширных пространств.

*Региональный мониторинг* - слежение за процессами и явлениями окружающей среды в пределах определенного региона, где эти процессы и явления могут отличаться и по природному характеру, и по антропогенным воздействиям от базового фона, характерного для всей биосферы.

*Санитарные правила - в РФ* - нормативные акты, устанавливающие критерии безопасности и/или безвредности для человека факторов среды его обитания и требования к обеспечению благоприятных условий его жизнедеятельности.

*Сельскохозяйственное загрязнение природной среды* - загрязнение биосферы в результате сельскохозяйственной деятельности

человека: загрязнение почвы, воздуха, воды, леса пестицидами, удобрениями, отходами животноводства и т.п.

*Смог* - сильное загрязнение приземного слоя воздуха в крупных городах и промышленных районах; крайняя форма радиационного тумана, смесь дыма и тумана, вызываемая выбросами промышленных предприятий и загрязнением атмосферы химическими соединениями.

*Стационарный пункт наблюдений за состоянием окружающей природной среды* - в РФ - комплекс, включающий в себя земельный участок или часть акватории с установленными на них приборами и оборудованием, предназначенными для определения характеристик окружающей природной среды, ее загрязнения.

*Тест-объект* - организм, по воздействию на который судят о степени влияния на качество среды его обитания.

*Экологическая проблема* - глобальная проблема человечества, возникшая с началом индустриальной деятельности человечества и особенно обострившаяся во второй половине 20 века. Кроме индустриализации, углублению экологической проблемы способствовали ядерные испытания, проводимые в трех средах географической оболочки Земли.

*Экологический норматив* - величина антропогенной нагрузки, рассчитанная на основании экологических регламентов и получившая правовой статус.

### Библиографический список

1. Ю.В. Новикова. Методы исследования качества воды водоемов/ Ю.В. Новикова., К.О. Ласточкина, З.Н. Болдина. М.: Медицина, 1990.- 400с.
2. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник ≈ Л.: "Химия", 1985.
3. Гусев А.Г. Охрана рыбохозяйственных водоемов от загрязнения. - М.: Пищевая промышленность, 1975.
4. Зверев В.П. Гидрогеохимия осадочного процесса. - М.: "Наука", 1993.
5. Зенин А.А., Белоусова Н.В. Гидрохимический словарь.- Л.: Гидрометеиздат, 1988.
6. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов. - М.: Химия, 1996.
7. Никаноров А.М. Гидрохимия: учеб. пособие - Л.: Гидрометеиздат, 1989.

## Оглавление

Экологический мониторинг гидросферы .....	1
1. Основные гидрохимические показатели качества .....	3
природных вод .....	3
2. Методы отбора, транспортирования, консервации .....	5
и хранения проб воды .....	5
Лабораторная работа № 1. Определение вкуса, запаха, цветности и мутности .....	8
Лабораторная работа № 2. Определение рН и удельной электропроводности воды .....	12
Лабораторная работа № 3. Определение кислотности и щелочности .....	15
Лабораторная работа № 4. Определение сухого и прокаленного остатков и жесткости .....	17
Лабораторная работа № 5. Определение общего железа .....	19
Лабораторная работа № 6. Определение перманганатного индекса природных вод .....	21
Лабораторная работа № 7. Определение взвешенных веществ .....	28
Лабораторная работа № 8. Определение растворенного кислорода методом Винклера (йодометрическим методом) и методом электрохимического датчика .....	29
Лабораторная работа № 9. Определение биохимического потребления кислорода (БПК) .....	34
Лабораторная работа № 10. Определение химического потребления кислорода (ХПК) .....	41
Лабораторная работа № 11. Определение концентрации сульфат-ионов в воде .....	44
Лабораторная работа № 12. Определение концентрации хлорид-ионов .....	47
Лабораторная работа № 13. Определение содержания ионов хрома (VI) в воде фотометрическим методом .....	55
Лабораторная работа № 14. Определение концентрации никеля в воде фотометрическим методом .....	58
Лабораторная работа № 15. Определение нитрат-ионов .....	59
3. Оценка загрязненности природных вод по гидробиологическим показателям .....	64
3.1. Биоиндикация .....	64
3.2. Биотестирование .....	65
Лабораторная работа № 16. Биотестирование вод при помощи дафний .....	66
Основные термины и определения .....	72
Библиографический список .....	79