

Вода, самое распространенное соединение в природе, не бывает абсолютно чистой. Природная вода содержит многочисленные растворенные вещества — соли, кислоты, щелочи, газы (углекислый газ, азот, кислород, сероводород), продукты отходов промышленных предприятий и нерастворимые частицы минерального и органического происхождения.

Свойства и качество воды зависят от состава и концентрации содержащихся в ней веществ. Наиболее чистая природная вода — дождевая, но и она содержит примеси и растворенные вещества (до 50 мг/л).

Содержание растворенных веществ в морской воде составляет 10000—20000, а в воде океанов — около 35000 мг/л. Вода соленых озер — 200000 мг/л и более.

Воду, содержащую до 0,1% растворенных веществ, принято называть пресной, от 0,1 до 5% — минерализованной, свыше 5% — соленой.

Водоемы, загрязненные органическими стоками, как и организмы, способные жить в них, называют сапробными (от греческого слова «сапрос» — гнилой). По степени загрязненности вод органическими веществами водоемы классифицируют на полисапробные, мезосапробные (подразделяемые на альфа-мезосапробные и бета-мезосапробные) и олигосапробные.

В полисапробной зоне водоема органических веществ много, кислорода нет. Здесь происходит расщепление белков и углеводов.

В мезосапробной зоне нет неразложившихся белков, есть сероводород, диоксид углерода и кислород. Происходит минерализация органических веществ. Есть различия между альфа- и бета-мезосапробной

зонами. Вода в альфа-мезосапробной зоне умеренно загрязнена органическими веществами, есть аммиак и аминокислоты, кислорода мало. В бета-мезосапробной зоне органических загрязнителей мало; кроме аммиака, есть продукты его окисления — азотная и азотистая кислоты, много кислорода.

В олигосапробной зоне практически нет растворенных органических веществ, кислорода много, вода чистая.

В программе школьного экомониторинга предлагается изучение воды природных поверхностных водоемов (рек, прудов, озер, ручьев, каналов и т. д.) биоиндикационными и физико-химическими методами.

Из биоиндикационных методов программой предусмотрено изучение качества воды по наличию биоиндикаторов:

- растительных (общее число видов водорослей, доминирующие виды водорослей, сапробность водоема);
- животных (биотический индекс, индекс Гуднайта и Уотля).

Из органолептических свойств воды рекомендуется проводить определение прозрачности, цветности, цвета, запаха, содержания взвешенных веществ; из химических — водородного показателя (рН), сухого остатка, жесткости, карбонатов и гидрокарбонатов, аммиака и ионов аммония, нитритов, нитратов, хлоридов, сульфатов, растворенного кислорода, окисляемости.

Кроме того, в программу мониторинга включено определение качества воды по методу автографии на фотобумаге.

Результаты проведенных исследований вносятся в табл. 22 и 23 экопаспорта.

И 8.1. Биоиндикационные методы

Видовой состав и численность обитателей водоема зависят от свойств воды. Главная идея биомониторинга состоит в том, что гидробионты отражают сложившиеся в водоеме условия среды. Те виды, для которых эти условия неблагоприятны, выпадают, заменяясь новыми видами с иными потребностями.

8.1.1. Биоиндикация качества воды с использованием водорослей (альгоиндикация! ПО)

В качестве индикаторов загрязнения воды органическими веществами наряду с другими организмами используются водоросли.

Как изучать водоем

Первый этап изучения — наблюдения в природе, на берегу водоема. Следует оценить: 1) проточность водоема, 2) наличие прибрежных или водных зарослей высших растений (т. е. имеющих листья и корни — стебли могут быть незаметными), 3) зарастание водоема водорослями, появляющимися на поверхности воды в виде «тины», 4) водоросли, прикрепленные ко дну или подводным предметам, 5) окраску воды, т. е. наличие «цветения» воды. При «цветении» вода приобретает либо ярко-зеленый цвет (развитие зеленых водорослей), либо серовато-сине-зеленую окраску (развитие синезеленых водорослей). «Цветение» воды возникает обычно, когда в 1 л воды насчитывается несколько миллионов клеток.

Второй этап изучения — сбор материалов для лабораторного исследования (сбор водорослей).

В водоеме водоросли поселяются в трех местообитаниях:

1) в толще воды (это планктон), 2) на дне водоема (бентос) и 3) на поверхности погруженных в воду предметов (перифитон). Прежде всего надо осмотреть водоем и его дно и обнаружить наличие бентоса в виде разрастаний водорослей — «тины», хлопьев или отдельных нитей, собрать их в баночку. Если бентос не замечен макроскопически, но дно покрыто илом, то с помощью пипетки или стеклянной трубочки надо втянуть небольшое количество ила и тоже поместить в баночку. Хорошим объектом для изучения бентоса являются хлопья, плывущие по поверхности воды: это кусочки бентоса, поднятые со дна водоема выделенным водорослями кислородом.

Перифитон может быть представлен либо обрастаниями из крупных водорослей — до 0,5 м длиной, либо микроскопическими налетами, которые можно соскоблить ножом. При наличии в воде высших расте-

ний можно сделать «выжимку» из листьев, на которых всегда есть водоросли-эпифиты.

Сложнее сбор фитопланктона. Только в случае «цветения» воды, когда водорослей очень много, можно смотреть планктон в натуральной воде. В большинстве случаев планктон приходится концентрировать. Для этого используются либо специальная планктонная сеть с ячейками < 5 мкм (такую трудно сделать), либо отстойный метод: зачерпывается 0,5 л воды, помещается в бутылку и фиксируется 40% раствором формалина до появления устойчивого его запаха (обычно достаточно 2 мл формалина). Вода отстаивается 15 — 20 дней, планктон в это время осаждается, и воду отсасывают из середины бутылки сифоном, при этом планктон остается на дне. Для анализа берут каплю планктона и исследуют под микроскопом. Все пробы должны быть снабжены этикетками с указанием даты, места сбора и фамилии коллектора.

Третий этап работы — изучение и оценка собранного материала. Большинство водорослей — либо микроскопические организмы, либо требуют микроскопического изучения для уточнения строения. Предварительно препараты из собранных водорослей просматриваются с помощью стереоскопической лупы, а затем — микроскопа. Определяется состав видов водорослей или видовое разнообразие, обилие отдельных видов, виды-индикаторы. Нужен микроскоп с увеличением минимум $\times 200$ (10×20), лучше $\times 400$ (10×40). Желательно иметь определители водорослей [40]; на рис. 8.1 — 8.4 представлены некоторые наиболее распространенные виды водорослей.

Четвертый этап — **оценка результатов**. *Разработана специальная шкала, позволяющая по составу водорослей оценить степень органического загрязнения.*

При анализе проб подсчитывается общее число встреченных видов и обилие каждого вида (по 5-балльной шкале); выявляются доминирующие виды и их сапробность; делается вывод о преобладании видов определенной сапробности.

В полисапробной зоне водоема наблюдается обилие инфузорий и бактерий, видов водорослей немного: это хлорелла, политома и некоторые виды хламидомонад (рис. 8.2 (1 — 3)). При этом численность

водорослей может быть высокой. Преобладание полисапробов в естественных водоемах, как правило, приурочено к местам сброса органических стоков, к местам «гниения».

В мезосапробной зоне видовое разнообразие водорослей большое. При этом в бета-мезосапробной зоне количество видов водорослей больше, чем в альфа-мезосапробной, но их численность может быть ниже.

Наличие альфа-мезосапробов говорит о существовании очагов загрязнения в относительно чистых водоемах или приурочено к участкам, где кончается влияние сильного загрязнения (так, например, у сбросов очищенных вод городской канализации). Это могут быть и водоросли планктона и обрывки водорослей бентоса (рис. 8.2). В застойных местах загрязненных водоемов иногда встречаются заросли энтороморфы, или кишечноцы (рис. 8.2(4)), часто вместе с хлопьями осциллятории, отличающейся грязно-сине-зеленой окраской (рис. 8.3(1, 2)).

Бета-мезосапробы — показатели умеренного, можно сказать, естественного загрязнения, характерного для живого, наполненного многими гидробионтами водоема. В планктоне преобладают многие диатомеи (рис. 8.4, 8.5), в составе бентоса и перифитона обычна самая крупная водоросль кладофора (рис. 8.4 (5)), часто остающаяся на высыхающих берегах в виде «тряпок». Сюда же относятся плавающие в виде тины хлопья других нитчаток — спирогиры, зигнемы и др. Из группы бета-мезосапробов следует отметить ядовитую синезеленую водоросль микроцистис (рис. 8.4 (1)).

В олигосапробной зоне водоросли разнообразны, но численность их невелика. Олигосапробы встречаются преимущественно в чистых родниках, в мочажинах на верховых болотах, в речных ручейках.

Поскольку при просмотре учитывается не только состав видов, но и их обилие, можно составить определенные коэффициенты (или индексы), умножая обилие видов определенной сапробности на показатель сапробности (допустим, олиго = 1, бета = 2, альфа = 3, поли = 4).

Так можно сравнить разные по сапробности водоемы. А главное — можно оценить относительную чистоту воды.

т

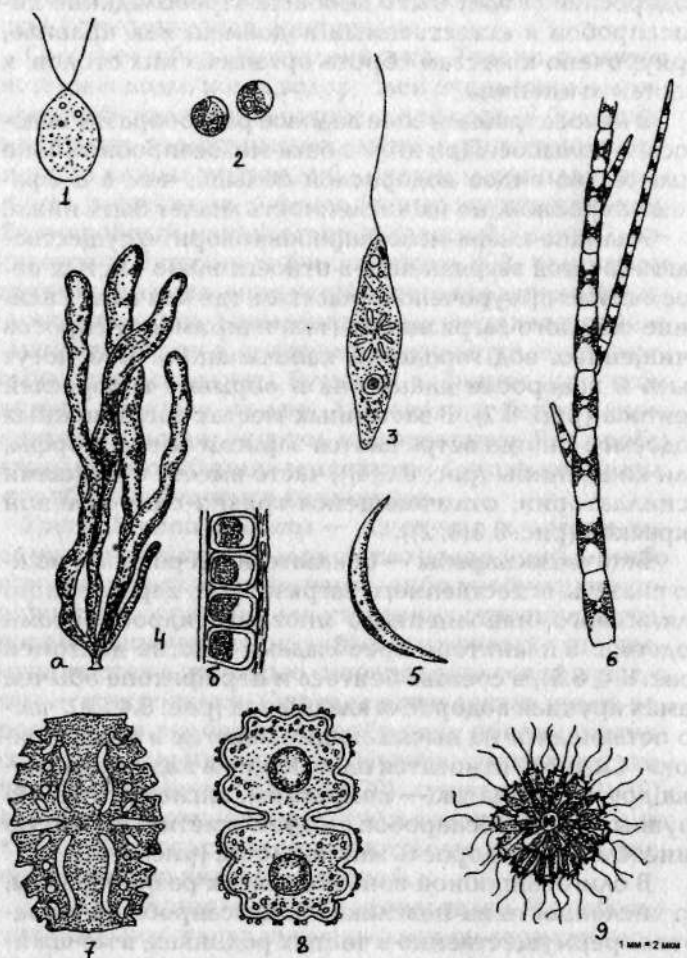


Рис. 8.1.

Полисапробные водоросли:

1 — политома, 2 — хлорелла, 3 — эвглена зеленая

Альфа-мезосапробные:

4 — энтороморфа (кишечница), 5 — монарафидиум,

6 — стигеоклониум тонкий

Олигосапробные:

7 — микростериас, 8 — космариум, 9 — синура

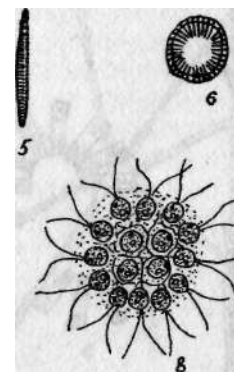


Рис. 8.2.

Альфа-мезосапробные водоросли:

1 — осциллятория короткая,

2 — осциллятория выдающаяся,

3 — нитцшия игловидная,

4 — хламидомонас,

5 — нитцшия пленочная,

6 — циклотелла менегини,

7 — хламидомонас атактогамный,

8 — гониум пекторальный,

9 — кластериум игольчатый

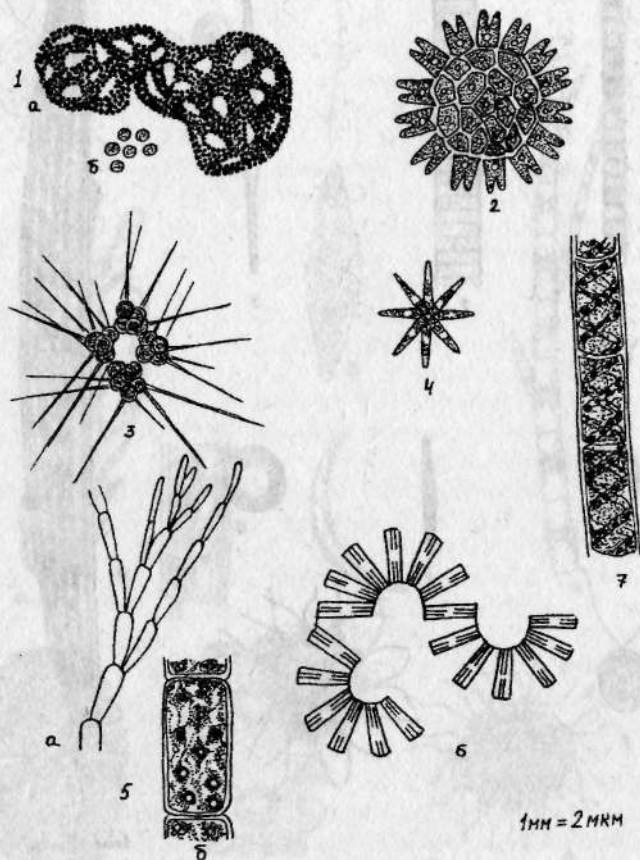


Рис. 8.3.

Бета-мезосапробные водоросли:

- 1 — микроцистис синевато-зеленый,
- 2 — педиастриум,
- 3 — микратиниум,
- 4 — актинаструм,
- 5а — кладофора (общий вид),
- 5б — кладофора — одна клетка,
- 6 — табеллария,
- 7 — спирогира

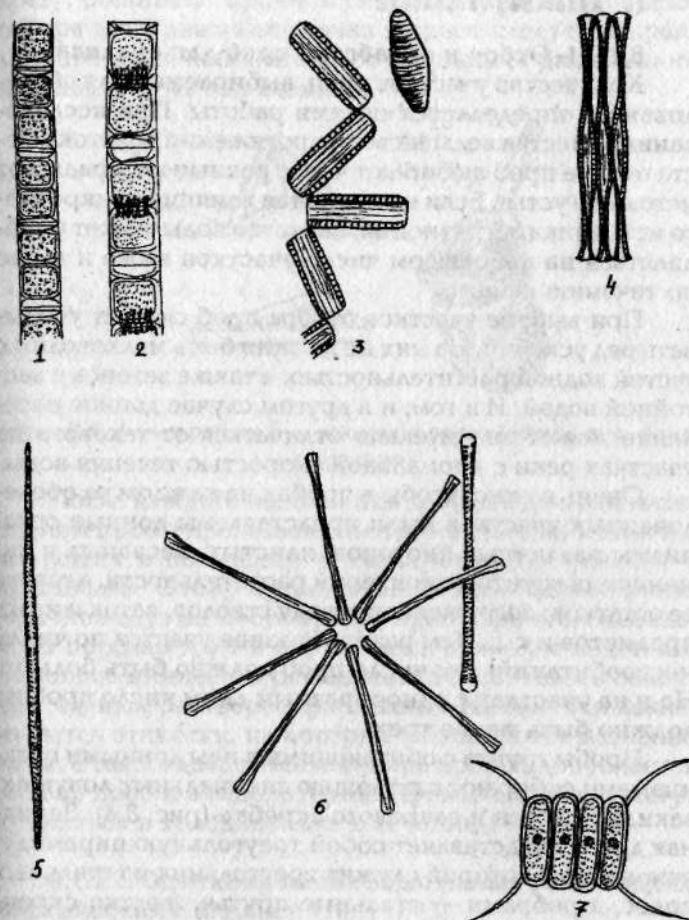


Рис. 8.4.

Бета-мезосапробные водоросли:

- 1 — мелозира зернистая,
- 2 — мелозира итальянская,
- 3 — диатома обыкновенная,
- 4 — фрагилария,
- 5 — синедра игольчатая,
- 6 — астерионелла стройная,
- 7 — сценедесмус четыреххвостый

8.1.2. Биоиндикация качества воды по животному населению)

8.1.2.1. Отбор и обработка проб для анализа

Количество участков реки, выбираемых для обследования, определяется целями работы. При исследовании качества воды на всем протяжении водотока места отбора проб выбирают через равные интервалы от истока до устья. Если исследуется влияние конкретного источника загрязнения, качество воды может определяться на небольшом числе участков ниже и выше по течению от него.

При выборе участков отбора проб следует учитывать ряд условий. На них не должно быть мелководий с густой водной растительностью, а также затонов с застойной водой. И в том, и в другом случае донное население может значительно отличаться от такового на участках реки с нормальной скоростью течения воды.

Очень важно, чтобы в пробах на каждом из обследованных участков были представлены донные организмы различных биотопов: илистых, песчаных и каменистых грунтов; скоплений растительности, а также ее остатков; погруженных в воду стволов, веток и иных предметов и т. п. Чем разнообразнее участок по числу местообитаний, тем число проб должно быть больше. Но и на участках с однообразным дном число проб не должно быть менее трех.

Пробы грунта с обитающими в нем донными организмами отбирают с помощью специальных ловушек: закидной драги и сачкового скребка (рис. 8.4). Закидная драга представляет собой треугольную пирамиду, основанием которой служит треугольник из стальных полос, а ребрами — стальные прутья, жестко скрепленные друг с другом (в вершине пирамиды), а также с углами основания. Длина стороны основания — 25 см, высота пирамиды — 50 — 75 см. Боковые стороны пирамиды обшиваются прочным сетчатым материалом (например, мельничным газом № 17—19). Драга применяется для облова удаленных от берега участков дна. Для этого ее закидывают с берега или с лодки и волокут по дну с помощью веревки или тросика.

М Скребок представляет собой сачок, имеющий в нижней части дугообразного обода заточенную ме-

таллическую пластинку длиной 25 см. Сачок, как и драгу, обшивают прочной сетчатой тканью. Во время отбора проб движение сачка и драги следует направлять против течения, чтобы отловленные организмы не вымывались из них водой.

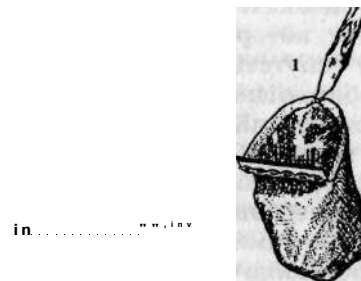


Рис. 8.5. 1 — скребок; 2 — закидная драга (общий вид, рама отдельно)

После каждого наполнения ловушек донным материалом пробы промывают непосредственно в этих же ловушках и помещают в эмалированные емкости с крышками. Отбор организмов из промытого грунта обычно ведут на месте отбора проб. При этом небольшую порцию грунта переносят в кювету с водой и с помощью пинцета перекалывают животных в баночки с 4%-ным раствором формалина. На баночки наклеиваются этикетки, на которых указываются название реки, а также дата и место отбора пробы. Допускается разбор проб и в лаборатории. Промытые пробы могут храниться в холодильнике в течение 1 — 2 суток.

8.1.2.2. Оценка качества воды малых рек и озер по биотическому индексу [10, 11, 33]

О чистоте воды природного водоема можно судить по видовому разнообразию и обилию животного населения.

Чистые водоемы заселяют личинки веснянок, поденок, вислокрылок и ручейников. Они не выносят загрязнения и быстро исчезают из водоема, как только в него попадают сточные воды.

Умеренно загрязненные водоемы заселяют водяные ослики, бокоплавы, личинки мошек (мокрецов), двустворчатые моллюски-шаровки, битинии, лужанки,

личинки стрекоз и пиявки (большая ложноконская, малая ложноконская, клепсина).

Чрезмерно загрязненные водоемы заселяют малошетинковые кольцецы (трубочники), личинки комара-звонца (мотыли) и ильной мухи (крыска).

Показателем качества воды может служить биотический индекс, который определяется по количеству ключевых и сопутствующих видов беспозвоночных животных, обитающих в исследуемом водоеме. Самый высокий биотический индекс определяется числом 10, он отражает качество воды экологически чистых водоемов, вода которых содержит оптимальное количество биогенных элементов и кислорода, в ней отсутствуют вредные газы и химические соединения, способные ограничить обитание беспозвоночных животных.

Для определения биотического индекса необходимо взять пробу воды из водоема с помощью водного сачка. Проба включает небольшое количество воды с илом и беспозвоночных животных, обнаруженных в сачке. Взятая проба может быть разобрана сразу на берегу водоема, если позволяет погода, или перенесена в лабораторию (классную комнату) и рассмотрена там. Перед разбором проба промывается на сите, все обнаруженные беспозвоночные переносятся в чистую воду, налитую в чашки Петри или эмалированные ванночки. Содержимое чашек Петри тщательно разбирается и определяется по видам и группам видов беспозвоночных животных. Для удобства определения можно использовать таблицы с рисунками наиболее распространенных в водоемах видов беспозвоночных (рис. 8.7а—г).

В исследуемой пробе определяют ключевые виды (табл. 8.1) и группы сопутствующих видов. Под группой сопутствующих видов в одних случаях понимают род или семейство, или класс беспозвоночных, в других — каждый вид. Например, под группой подразумевают весь класс малощетинковых кольцецов (кроме рода трубочников), семейство ручейников, семейство хирономид, каждый вид плоских червей, пиявок, моллюсков, ракообразных, стрекоз, мух, жуков, водных клещей. Определив количество групп и число ключевых видов, находим в табл. 8.1 вертикальный столбец и горизонтальную графу и на пересечении их определяем биотический индекс. Например, обнаружили не-

сколько видов веснянок и 15 групп донных обитателей, в этом случае находим первую строку по горизонтали и 6 колонку по вертикали, на пересечении видим цифру 9. Эта цифра и будет показателем биотического индекса данного водоема. Существенным дополнением к биотическому индексу может стать определение численности особей ключевых видов. Чем больше число особей ключевого вида, тем экологически чище водоем. Единичные особи ключевых видов свидетельствуют об ухудшении условий жизни.

Используя предложенную методику, учитель вместе с учащимися может обследовать малые реки в своем районе, полученные данные нанести на карту и с ее помощью определить реальных загрязнителей. Подобные полевые исследования позволят учащимся по-новому увидеть экологические проблемы родного края и принять реальные меры по оздоровлению малых рек.

Таблица 8.1.

Определение биотического индекса пресноводных экосистем по донным беспозвоночным

Ключевые организмы		Общее количество групп				
		0-1	2-5	6-10	11-15	16
		Биотический индекс				
Личинки веснянок имеются	Более одного вида Только один вид	-	7 6	8 7	9 8	10 9
Личинки поденок имеются	Более одного вида Только один вид*	-	6 5	7 6	8 7	9 8
Личинки ручейников имеются	Более одного вида Только один вид**	4	5 4	6 5	7 6	8 7
Бокоплавы имеются	Все прочие виды отсутствуют	3	4	5	6	7
Водяные ослики Имеются	Все прочие виды отсутствуют	2	3	4	5	6
Черви-трубочники и/или красные личинки хирономид имеются	Все прочие виды Отсутствуют	1	1	3	4	-
Все другие ключевые группы отсутствуют	Некоторые организмы, не требующие растворенного кислорода, могут присутствовать (личинки мух)	0	1	2	-	-

* — исключая личинок поденок вида *Baetis rhodani*

** — личинки поденок вида *B. rhodani* включаются в группу личинок ручейников, что связано с их экологическими особенностями.

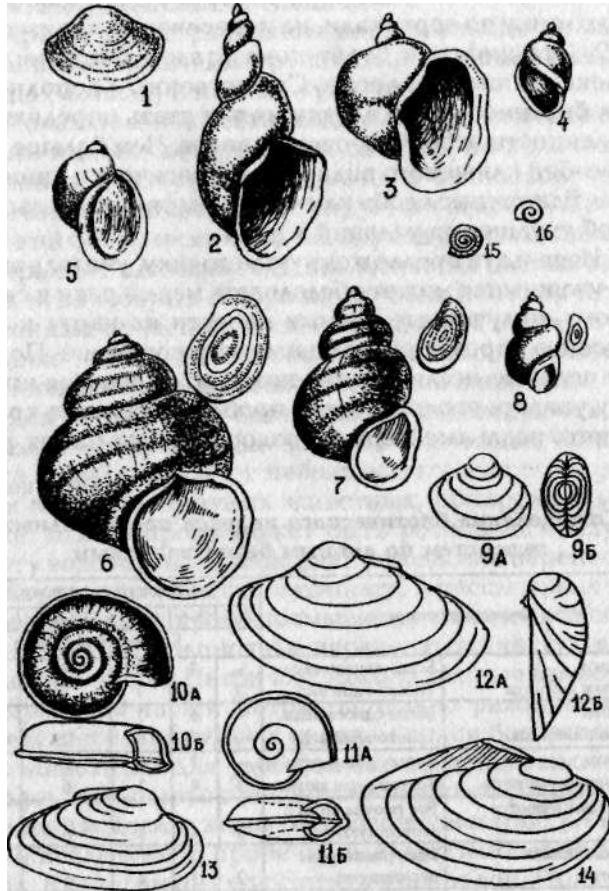


Рис. 8.6. Пресноводные моллюски — биоиндикаторы чистоты водоема

1. Роговая шаровка. 2. Прудовик обыкновенный. 3. Прудовик ушковый. 4. Физа ключевая. 5. Прудовик яйцевидный.
6. Лужанканастоящая. 7. Лужанка полосатая. 8. Битиния щупальцевая. 9а,б. Горошина. 10а,б. Катушка обыкновенная.
- 11а,б. Катушка килевая. 12а,б. Перловица вздутая.
13. Перловица живописцев. 14. Беззубка утиная.
15. Катушка завитая. 16. Катушка гладкая

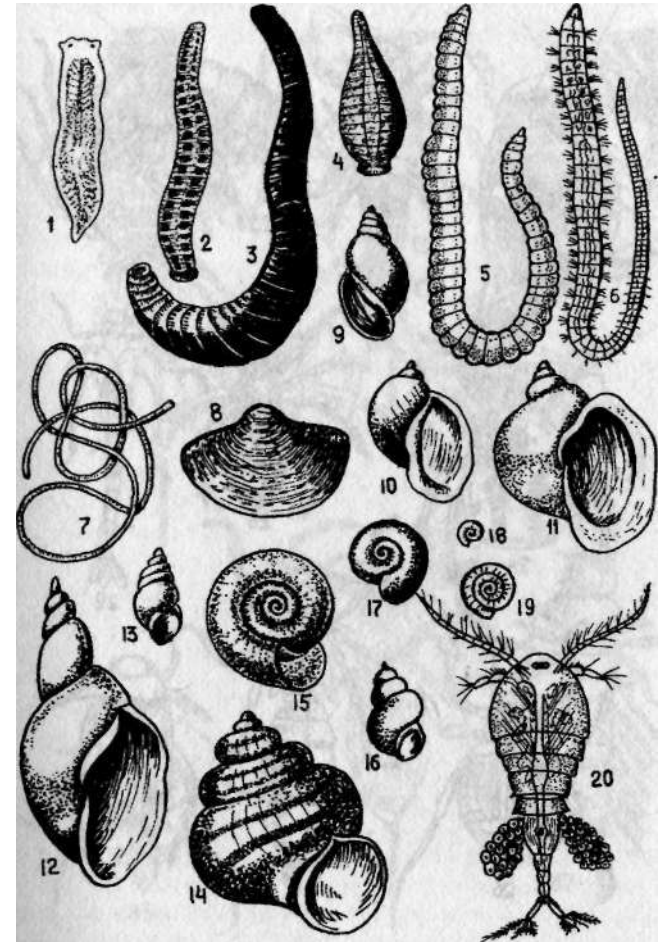


Рис. 8.7а. Животное население малых рек и озер

1. Молочно-белая планария. 2. Малая ложноконская пиявка.
3. Ложноконская пиявка. 4. Улитковая пиявка. 5. Дождевой червь.
6. Трубочник. 7. Волосатик. 8. Шаровка. 9. Физа заостренная.
10. Яйцевидный прудовик. 11. Ушковый прудовик. 12. Обыкновенный прудовик. 13. Прудовик малый.
14. Лужанка настоящая. 15. Роговая катушка. 16. Битиния Щупальцевая.
17. Катушка килевая. 18. Катушка гладкая. 19. Катушка круговая.
20. Циклоп

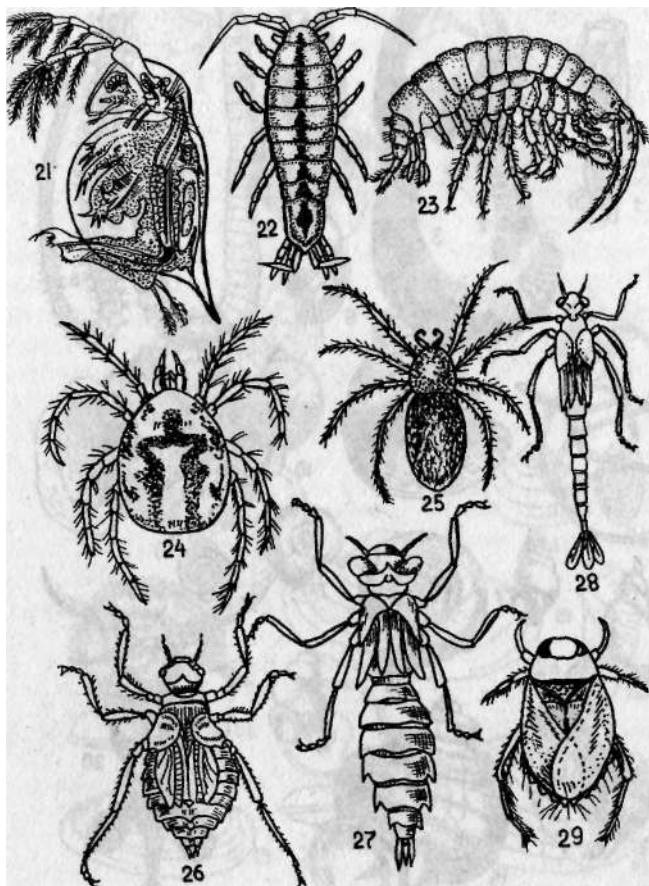


Рис. 8.7 б. Животное население малых рек и озер

21. Дафния. 22. Водяной ослик. 23. Бокоплав.
24. Гидракарин ацеркус торрис. 25. Водяной паук (самка).
26. Личинка настоящей стрекозы. 27. Личинка стрекозы коромысла. 28. Личинка стрекозы лютки. 29. Плавт

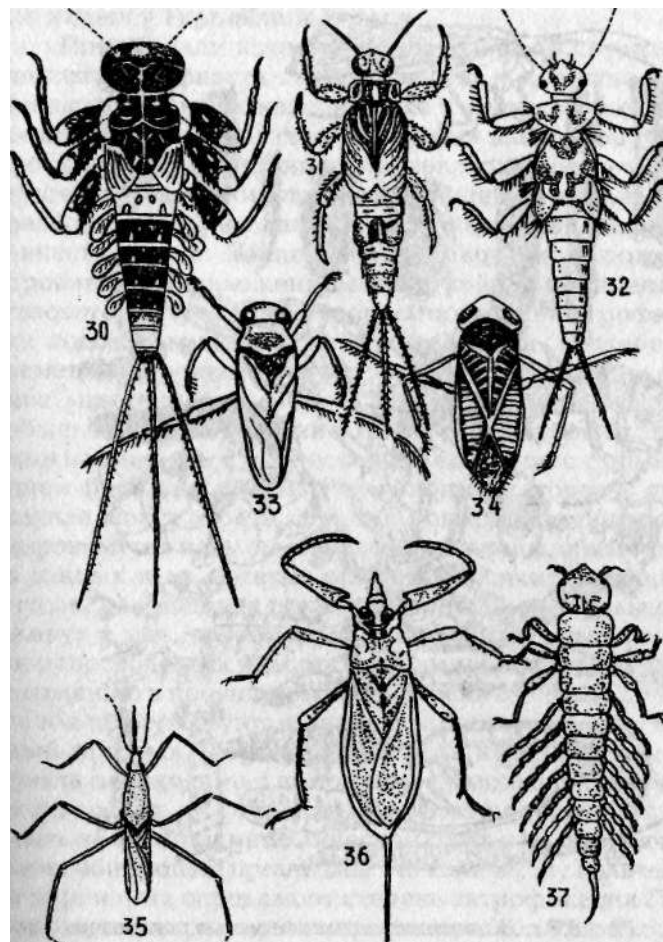


Рис. 8.7 в. Животное население малых рек и озер

30. Личинка поденки. 31. Личинка поденки кенис макрура.
32. Личинка веснянки Перла маргината. 33. Гладыш (клоп).
34. Гребляк малый. 35. Водомерка панцирная.
36. Водяной скорпион.
37. Личинка вислоккрылки с трахейными жабрами

8.1.2.3. Определение степени загрязнения водоема по индексу Гуднайта и Уотлея

Показателем качества воды в озерах и прудах является ее трофность, понимаемая как количество органических веществ, накопленных в процессе фотосинтеза в условиях наличия биогенных элементов (азот, фосфор, калий). Органическое вещество обеспечивает существование животного населения и его видовое разнообразие, численность популяций зависит от количества пищи. После смерти животных возникают проблемы с разложением их трупов и изменением газового состава воды. Процесс повышения трофности водоема называется эвтрофикацией. К наиболее заметным проявлениям эвтрофикации относятся летнее «цветение» водоемов, зимние заморы, быстрое обмеление и зарастание водоемов. Эвтрофикацию можно выявить в процессе исследования с применением биоиндикаторов. Роль биоиндикаторов в этом случае могут играть личинки комаров-дергунов или хирономусов и малощетинковые кольчецы, обитающие в донных илах, богатых органикой. Личинки хирономусов, называемые в народе «мотылем», и кольчецы живут в иле, питаются органическими остатками и приспособлены к недостатку кислорода благодаря содержанию в крови гемоглобина. Если в составе донного ила присутствуют названные организмы — это верный признак эвтрофикации. Для выяснения этого факта необходимо с помощью водного сачка или черпака добыть ил со дна водоема, затем тщательно отмыть на сите или металлической сетке с мелкими ячейками обитающие организмы. По количеству кольцецов и хирономид определяют степень эвтрофикации. Принято выделять три степени эвтрофикации: 1) слабая, 2) средняя, 3) сильная. При сильной эвтрофикации в иле многочисленны трубочники, они часто покрывают дно сплошным слоем, в летнее время вода становится зеленой от массового размножения водорослей, а в зимнее время наблюдаются заморы рыб и водоемы нуждаются в аэрации. Воды таких водоемов мало пригодны для бытового использования.

При средней эвтрофикации наблюдается увеличение численности «мотыля», трубочники единичны. При слабой эвтрофикации эти признаки отсутствуют.

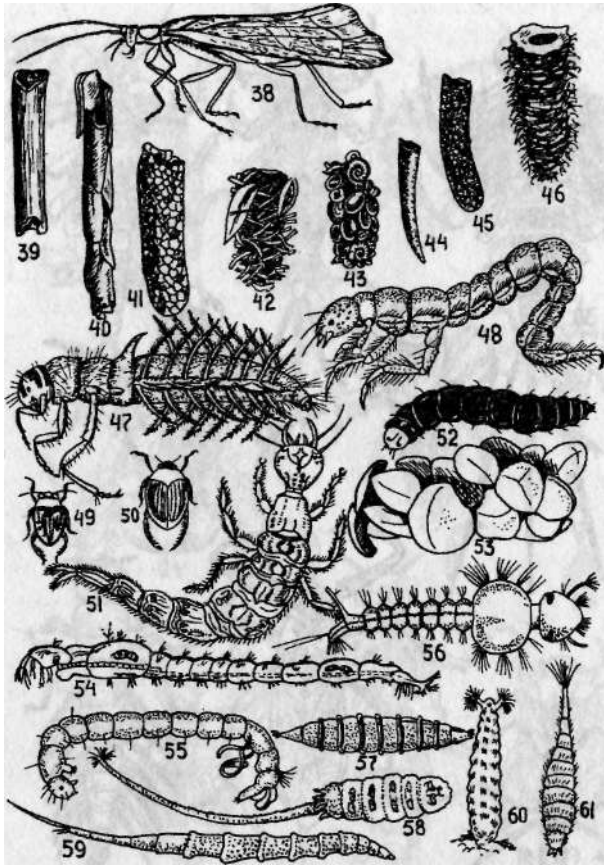


Рис. 8.7г. Животное население малых рек и озер

38. Ручейник. 39. Чехлик агрипнии. 40. Чехлик ручейника граммаулиуса. 41. Чехлик стенофилакса. 42, 43, 46. Чехлик лимнофилуса. 44. Чехлик колчанки. 45. Чехлик стенофилакса ротундипенниса. 47. Личинка большого ручейника. 48. Личинка ручейника, не строящая чехликов. 49. Пеструшка. 50. Желтушка. 51. Личинка плавуна окаймленного. 52. Личинка бабочки ряской огневки. 53. Чехлик из ряски. 54. Личинка комара коретры. 55. Личинка комара-дергуна. 56. Личинка комара обыкновенного. 57. Личинка слепня. 58. Личинка иловой мухи. 59. Птихоптера. 60. Личинка мокреца. 61. Личинка мухи-львинки

Показателем эвтрофикации может служить также индекс Гуднайта и Уотлея. Для определения индекса собирают бентосные организмы с определенной площади дна. С помощью скребка или лопаты снимают донный грунт, тщательно промывают его на сите. Организмы, оставшиеся на сите, помещают в емкость с водой. В лаборатории собранных животных разбирают на две группы: одна группа — малощетинковые кольчецы, вторая — прочие виды. После подсчета организмов в группах находят индекс Гуднайта и Уотлея по формуле

где \mathbf{a} — индекс,

М — численность малощетинковых червей,

B — численность всех видов организмов.

После нахождения индекса определяют степень загрязнения водоема по табл. 8.2.

Таблица 8.2.

Состояние водоема	Индекс Гуднаита и Уотля (%)		
	80	60-80	60
Сильное загрязнение	x		
Сомнительное загрязнение		x	
Хорошее состояние			x

Завершая раздел о биоиндикации загрязнений малых рек по составу крупных беспозвоночных, следует отметить, что рассмотренные методики, разработанные для областей Центральной России, могут оказаться малоприменимыми при их переносе в другие климатические зоны или Зауралье. Дело в том, что видовой состав беспозвоночных животных от региона к региону может заметно меняться, а индикаторные качества одного и того же вида в разных частях его ареала заметно различаться. Поэтому для других регионов может понадобиться корректировка как состава индикаторных таксонов, так и их значимости. На ме-

8.1.3. Дополнительные методы

8.1.3.1. Измерение параметров популяций моллюсков-фильтрантов для оценки способности малых рек к самоочищению [7J

Одним из методов оценки способности рек к самоочищению является наблюдение за изменениями параметров раковин в популяциях перловиц и беззубок.

Определение плотности популяции моллюсков производится на площадках 5 кв. м в прибрежной зоне реки. В дно реки недалеко от берега вбивают четыре вешки из любого подручного материала, образуя прямоугольник размером 1 x 5 м. По периметру натягивают бечевку. Длинная сторона прямоугольника располагается вдоль русла реки. Глубина реки на площадке не должна превышать примерно 70 см. Затем производится сбор моллюсков и мертвых раковин в пределах пробного участка. Створки погибших моллюсков могут служить показателем залповых сбросов загрязнителей предприятиями. Выловленных моллюсков сортируют по видам. После этого раковины моллюсков каждого вида измеряют в длину с помощью штангенциркуля или линейки с точностью до 1 мм. Полученные данные фиксируют в тетрадь. Биомассу моллюсков определяют с помощью любых

весов, после измерения 30 • •

ИХ ВОЗВРАЩАЮТ В ВОД- 25 • •

ную среду. Результаты будут точнее при неоднократных повторениях, при этом площадки должны располагаться в разных частях реки.

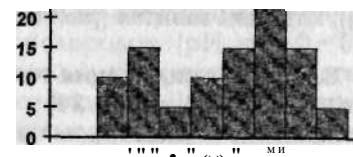


Рис. 8.8. Пример построения гистограммы

По результатам измерений строится гистограмма. Для построения гистограммы (рис. 8.1) ось абсцисс разделяется на интервалы (или классы, например, от 30 до 40 мм). По оси ординат откладывается отношение числа раковин, $\frac{n_i}{N}$

имеющих соответствующий данному классу размер створок, к общему количеству раковин данного вида в обследуемом створе (в процентах).

Индикация сапробности водоема

Пресноводные моллюски могут служить биоиндикаторами степени загрязнения водоема органическими веществами, сбрасываемыми с ферм, птицефабрик, свиноводческих комплексов, предприятий легкой промышленности и сферы быта.

Биоиндикаторы — пресноводные моллюски чувствительны к содержанию в воде органических веществ и кислорода. Соответственно выделяют а-мезосапробов, б-мезосапробов и олигосапробов. Полисапробов среди моллюсков нет.

Методика работы

С помощью водного сачка проводится отлов моллюсков, обитающих в водоеме. Все выловленные моллюски идентифицируются по видам и затем определяется сапробность водоема. К *а-мезосапробам* относится роговая шаровка (рис. 8.2 (1)). *б-мезосапробами* являются обыкновенный прудовик (рис. 8.2 (2)), ушковый прудовик (рис. 8.2 (3)), физаключевая (рис. 8.2 (4)), яйцевидный прудовик (рис. 8.2 (5)), лужанка настоящая (рис. 8.2 (6)), лужанка полосатая (рис. 8.2 (7)), битиния шупальцевая (рис. 8.2 (8)), горошина (рис. 8.2 (9а, б)), перловица вздутая (рис. 8.2 (12а, б)). Типичными *олигосапробами* являются катушка обыкновенная (рис. 8.2 (10а, б)), катушка килевая (рис. 8.2 (11а, б)), перловица живописцев (рис. 8.2 (13)), утиная беззубка (рис. 8.2 (14)), катушка гладкая (рис. 8.2 (16)), катушка завитая (рис. 8.2 (15)).

8.1.3.2. Биоиндикация токсичности природных вод с помощью дафний [7, 34]

Дафнии — наиболее часто используемый тест-объект для определения токсичности воды. Метод позволяет определить токсичность сточных и природных вод. Критерием острой токсичности является гибель 50% и более дафний в анализируемой воде по сравнению с контролем в течение 24, 48 или 96 ч.

Культура дафний. Исходный материал желательно приобрести в специальных учреждениях и органи-

зациях. В школьных опытах можно использовать и свою культуру. Для этого из самого чистого в вашей местности водоема с помощью гидробиологического сачка отлавливают дафний и помещают в стеклянные емкости, которые заполняют под пробку водой из этого же водоема. Одновременно отбирают 5—10 л воды для последующей посадки дафний. Дафний отделяют декантированием жидкости. Затем отобранную природную воду фильтруют через фильтр и заполняют ею подготовленные стеклянные сосуды емкостью 3—5 л примерно на одну треть объема, куда переносят дафний с помощью стеклянной трубки с внутренним диаметром 0,5—0,7 см с оплавленным концом. Начальная плотность посадки — 6—10 особей на 1 л воды. Спустя 5—7 суток, в течение которых дафнии привыкают к лабораторным условиям существования и начинают размножаться, в сосуды доливают воду для дальнейшего культивирования.



При поддержании культуры в помещении не должно быть вредных газов и токсичных паров. Оптимальная температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$, продолжительность светового дня 12—14 ч (не освещать культуру прямыми солнечными лучами). Посуду для содержания дафний нельзя мыть моющими веществами и органическими растворителями, лучше мыть пищевой содой, при особом загрязнении — хромовой смесью или соляной кислотой. Для культивирования дафний используют водопроводную воду, предварительно отстоянную не менее 7 суток и насыщенную кислородом ($\text{pH} = 7,0 - 8,2$; жесткость общая — 3—4 мг-экв/л; концентрация растворенного кислорода не менее 6,0 мг/л). Раз в 7—10 суток половину объема воды с культурой дафний заменяют на свежую, удаляют скопившийся на дне осадок и при большой плотности (более 25 самок) культуру прореживают. Не следует производить аэрацию воды в сосудах.

Кормом для дафний служат зеленые водоросли (хлорелла) и хлебопекарные дрожжи. Для приготовления дрожжевого корма берут 1 г свежих или 0,3 г воздушно-сухих дрожжей, заливают их 100 мл дистилли-

рованной воды. После набухания дрожжи тщательно перемешивают, дают отстояться в течение 30 мин. Надосадочную жидкость добавляют в сосуды с дафниями в количестве 3 мл на 1 л воды. Кормят дафний 1 — 2 раза в неделю.

Для выращивания зеленых водорослей требуется сложная методика, поэтому при возможности приобретают их в одной из лабораторий и хранят в холодильнике (срок хранения 14 суток). Вносят 1 мл суспензии водорослей на 1 л воды.

При невозможности культивирования дафний в школьном опыте можно допустить использование только что отловленных дафний.

Отбор пробы. Пробу природной (сточной) воды отбирают объемом до 1 л. До биотестирования возможно хранение ее не более 6 часов при температуре 4 °С.

Далее пробу фильтруют через фильтровальную бумагу и заливают в емкости для биотестирования.

Проведение опыта. Берут 3 сосуда для исследуемой воды и 3 сосуда для контрольной пробы, не содержащей токсичных веществ. Наливают в них по 100 мл исследуемой воды и по 100 мл чистой воды для контроля. Исследуемую воду можно разбавить водой, не содержащей токсичных веществ.

Контрольную (разбавляющую) воду готовят отстаиванием в течение 7 суток водопроводной воды средней (не более 3,0 мг-экв/л) жесткости, проверяя pH (7,0 — 8,2), температуру (20°С), содержание кислорода (не менее 2 мг/л — при снижении делают продувку с помощью микрокомпрессора или камеры от футбольного мяча). В процессе биотестирования продувку делать не рекомендуется.

В каждый сосуд помещают по 10 особей дафний. Их переносят стеклянной трубкой диаметром 5 — 7 мм сначала в сачок, а затем в сосуды, погрузив его в воду.

Наблюдают за ходом эксперимента через 24, 48 или 96 часов. Дафний во время эксперимента не кормят. По окончании эксперимента проводят учет выживших дафний. Выжившими считаются дафнии, если они свободно передвигаются в толще воды или всплывают со дна сосуда не позднее 15 с после его легкого покачивания.

Проведение подсчета. На основании полученных результатов в 3-х повторностях рассчитывают среднее

арифметическое количество выживших дафний в контроле и опыте. Для расчета тест-параметра — процента гибели дафний в опыте по отношению к контролю — используют формулу:

$$100 \times (X_1 - X_2) / X_1,$$

где X_1 и X_2 — среднее арифметическое количество (экз.) выживших дафний в контроле и опыте.

Проба воды оценивается как обладающая острой токсичностью, если за 24 ч биотестирования в ней гибнет 50% и более дафний по сравнению с контролем.

Если в течение опыта в контрольном варианте произошла гибель более 10% дафний, то полученные результаты не учитывают, опыт повторяют, предварительно проверив пригодность тест-объекта для биотестирования.

При определении пригодности биообъекта для тестирования, а также для показа в демонстрационном эксперименте используют токсичное вещество — дихромат калия ($K_2Cr_2O_7$). В разбавленных до 1 — 2,5 мг/л растворах гибель дафний должна приближаться к 50%. Разбавленный раствор дихромата калия получают, добавляя 1 — 2,5 мл маточного раствора (1 г $K_2Cr_2O_7$ в 1 л дистиллированной воды) к 1 л контрольной воды.

1 8.2. Физико-химические методы

8.2.1. Пробоотбор и подготовка воды к анализу (36, 371

. Для проведения физико-химического анализа воды необходимо правильно провести пробоотбор.

В зависимости от цели исследования проба воды для анализа может быть получена несколькими способами:

- путем однократного отбора всего количества воды, нужного для анализа;
- смешением проб, отобранных через определенные промежутки времени в одном месте исследуемого водоема;
- ~ смешением проб, отобранных одновременно в разных местах исследуемого водоема.

При отборе проб воды используют посуду из бесцветного стекла или полиэтилена марок, разрешенных для контакта с питьевой водой. Посуда должна быть

тщательно вымыта моющими средствами, многократно ополоснута водопроводной и дистиллированной водой, а непосредственно перед забором воды посуду несколько раз ополаскивают исследуемой водой. Пробки желательнее использовать стеклянные или полиэтиленовые; корковые или резиновые пробки обертывают полиэтиленовой пленкой.

На практике удобно пользоваться банкой или бутылкой. В местах с затрудненным доступом к воде банку или бутылку можно прикрепить к шесту. Для взятия проб с определенной глубины используются батометры (рис. 8.10). При отсутствии данного прибора можно сделать самодельный батометр, состоящий из бутылки (1 л), с прикрепленным к ней тонким прочным шнуром необходимой длины. Бутылку закрывают пробкой со шнуром и помещают в футляр, имеющий груз и петлю. К петле привязывают веревку с отметками, указывающими глубину погружения. На нужной глубине выдергивают пробку из бутылки и после наполнения емкости водой поднимают ее.

Отбор проб воды на проточных водоемах производится в 1 км выше ближайшего по течению пункта водопользования (водозабор для питьевого водоснабжения, места купания, организованного отдыха, территория населенного пункта), а на непроточных водоемах и водохранилищах — в 1 км в обе стороны от пункта водопользования.

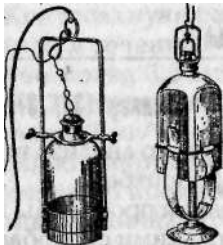


Рис. 8.9. Батометры

Обычно пробы в створе отбирают в трех точках (у обоих берегов и в фарватере); при ограниченных же технических возможностях или на небольших водоемах допускается отбор проб в одной-двух точках (в местах наиболее сильного течения). Чаще всего пробы отбирают в 5 — 10 м от берега на глубине 50 см. Объектом особого внимания должны стать загрязненные струи.

Если на реке имеется сброс сточных вод от промышленных предприятий, стоки животноводческих ферм и т. д., то отбор проб воды проводят ниже сброса на

500 м, что позволяет контролировать степень загрязнения воды в реке сточными водами (для сравнения следует взять пробу на 500 м выше сброса сточных вод).

Если предполагается, что в результате сброса сточных вод в придонных слоях накапливаются оседающие вредные вещества, которые могут стать источником вторичного загрязнения воды, отбирают придонные пробы на расстоянии 30 — 50 см от дна.

В водохранилищах, озерах, прудах, где течение воды резко замедленно, качество воды может быть неоднородным на различных участках (здесь возможно возникновение вторичных источников загрязнения), поэтому в этих водоемах обычно берут серию проб по глубине.

Сразу же после взятия пробы необходимо сделать запись об условиях сбора, направлении ветра, указать дату и час отбора воды.

Подготовка воды к анализу

Для получения достоверных результатов анализ следует проводить возможно быстрее. В воде происходят процессы окисления-восстановления, физико-химические, биохимические, вызванные деятельностью микроорганизмов, сорбции, десорбции, седиментации и т. д. Могут изменяться и органолептические свойства воды — запах, цвет и др. Некоторые вещества способны адсорбироваться на стенках сосудов (железо, алюминий, медь, кадмий, марганец и др.), а из стекла бутылки могут выщелачиваться микроэлементы. При невозможности исследовать воду в установленные для соответствующих показателей сроки (табл. 8.8) ее охлаждают или консервируют.

Биохимические процессы в воде можно замедлить, охладив ее до 4°C. В этих условиях медленнее разрушаются и многие органические вещества.

Универсального консервирующего средства не существует, поэтому пробы для анализа отбирают в несколько бутылей. В каждой из них на месте отбора пробу консервируют, добавляя различные реагенты (табл. 8.8).

Подготовка воды непосредственно перед анализом заключается в следующем:

- консервированные пробы при необходимости *нейтрализуют*, а охлажденные нагревают до комнатной температуры (не на нагревательном приборе);

- если определению мешают мутность и цветность, то проводят специальную подготовку: пробы *фильтруют, отстаивают или коагулируют*.

Коагуляция проводится добавлением 5 мл суспензии гидроксида алюминия на 1 л воды, после чего смесь хорошо взбалтывают и дают отстояться.

Находящиеся в природной и питьевой воде загрязняющие вещества имеют, как правило, очень маленькие концентрации. Для того чтобы определить присутствие этих загрязнителей в условиях школьной лаборатории, следует провести *концентрирование* этих примесей одним из указанных ниже способов.

Таблица 8.8.

Способы **консервации** и сроки анализа воды

Показатели Качества воды	Сроки хранения		Способ консервации и количество консерванта на 1 л воды
	с консервацией	без консервации	
1	2	3	4
Вкус и привкус		2 ч.	не консервируют
Запах		2 ч.	не консервируют
Прозрачность		4 ч.	
Цветность		6 ч.	не консервируют
Взвешенные вещества	1-2 сут.	4 ч.	2-4 мл хлороформа
pH	1-2 сут.	при отборе	2-4 мл хлороформа
Окисляемость	1 сут.	4 ч.	не консервируют 50 мл $\text{H}_2\text{SO}_4(1:3)$ (для перманганатной) Юмл HgBOdCб3 (для дихроматной)
Жесткость		2 сут.	не консервируют
Сухой остаток	1-2 сут.	6 ч.	2 мл хлороформа
Растворенный кислород		3ч.	не консервируют
БПК	1-2 сут.	1 сут.	не консервируют
Аммиак и ионы аммония	1-2 сут.	4 ч.	1 мл H_2SO_4 (конц.) или 2-4 мл хлороформа
	1-2 сут.	4 ч.	То же
Нитраты		7 сут.	2-4 мл хлороформа
Нитриты		1 сут.	не консервируют
Сульфаты	1 сут.	8 ч.	не консервируют
Сероводород и сульфиды		7 сут.	2-4 мл хлороформа
Фосфаты		На месте отб.	не консервируют
Хлориды		8 ч.	не консервируют
Хлор	1-2 сут.	8 ч.	2-4 мл хлороформа
ПАВ	до 1 мес.	1 сут.	4 г NaOH
Фенолы			3 мл HCl или HNC-3 (до pH 2)
Металлы			

Упаривание воды. Отбирают 100— 1000 мл исследуемой воды (в зависимости от предполагаемого содержания определяемого компонента, величины ПДК и чувствительности метода) и упаривают на закрытой электрической плитке до объема около 50 мл.

Вымораживание воды (при этом примеси, растворенные в воде, собираются в средней части). 0,5— 1 л исследуемой воды наливают в хорошо промытую высокую консервную банку и ставят в морозильную камеру холодильника. Через несколько часов банку достают и, убедившись, что вся вода замерзла, вынимают ледяной цилиндр (предварительно нагрев дно и бока банки горячей водой). На анализ берут воду, полученную при размораживании внутренней части ледяного цилиндра. Для увеличения концентрации примесей можно провести несколько последовательных замораживаний проб воды, каждый раз выбирая среднюю часть ледяного цилиндра из предыдущего замораживания.

Если при анализе проводилось концентрирование пробы, то при последующих расчетах необходимо учитывать объем исходного образца воды.

8.2.2. Иргшшшесш показатели воды

8.2.2.1. Содержание взвешенных частиц [37]

Этот показатель качества воды определяют путем фильтрования определенного объема воды через бумажный фильтр и последующего высушивания осадка на фильтре в сушильном шкафу до постоянной массы.

Для анализа берут 500—1000 мл воды. Фильтр перед работой взвешивают. После фильтрования осадок с фильтром высушивают до постоянной массы при 105° С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Весы должны обладать высокой чувствительностью, лучше использовать аналитические весы.

Содержание взвешенных веществ в мг/л в испытуемой воде определяют по формуле:

$$(m_1 - m_2) \times 1000$$

$$V$$

где m_1 — масса бумажного фильтра с осадком взвешенных частиц, г;

m_2 — масса бумажного фильтра до опыта, г;
 V — объем воды для анализа, л.

8.2.2.2. Цветность [37]

Цветность природных вод обусловлена главным образом присутствием гуминовых веществ и комплексных соединений трехвалентного железа. Количество этих веществ зависит от геологических условий, водоносных горизонтов, характера почв, наличия болот и торфяников в бассейне реки.

Цветность воды определяют визуально, сравнивая с растворами, имитирующими цветность природных вод.

Готовят два раствора.

Раствор № 1. Растворяют отдельно в дистиллированной воде 0,0875 г дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ и 2 г сульфата кобальта (II) семиводного $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, затем их смешивают, прибавляют 1 мл концентрированной серной кислоты (плотностью 1,84 г/мл) и доводят в мерной колбе на 1 л дистиллированной водой до метки. Этот раствор соответствует цветности 500°.

Раствор № 2. 1 мл концентрированной серной кислоты доводят дистиллированной водой до 1 л.

Смешивая растворы 1 и 2 в соотношениях, указанных в табл. 8.9, готовят шкалу цветности.

Таблица 8.9.

Шкала цветности из дихромата калия
и сульфата кобальта

Раствор	Градусы цветности													
	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
№ 1, мл	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16	18	20
№ 2, мл	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	86	84	82	80

При визуальном определении в прозрачный цилиндр из бесцветного стекла с ровным дном наливают 100 мл исследуемой, при необходимости профильтрованной, воды и, просматривая сверху на белом фоне, подбирают раствор шкалы с тождественной окраской.

Если исследуемая вода имеет цветность выше 80°, то ее предварительно разбавляют дистиллированной водой. Величину цветности в этом случае умножают на кратность разбавления.

8.2.2.3. Цвет (окраска) [37]

При загрязнении водоема стоками промышленных предприятий вода может иметь окраску, не свойственную цветности природных вод. Для источников хозяйственно-питьевого водоснабжения окраска не должна обнаруживаться в столбике высотой 20 см, для водоемов культурно-бытового назначения — 10 см.

8.2.2.4. Прозрачность [37]

Прозрачность воды зависит от нескольких факторов: количества взвешенных частиц ила, глины, песка, микроорганизмов, от содержания химических веществ. Прозрачность характеризуется предельной глубиной, на которой еще виден специально опускаемый белый диск диаметром около 20 см (диск Секки). Самые прозрачные воды в Саргассовом море: диск виден до глубины 66,5 м, в мелких морях — до 5—15 м. Прозрачность воды в реках в среднем 1—1,5 м.

Измеряют прозрачность воды различных водоемов с помощью диска Секки (можно взять фанерку размером 20х20 см с белой поверхностью, к которой прикреплен груз и веревка с метками на ней для определения глубины). Опускают диск в воду с теневой стороны лодки и замеряют по меткам на веревке, на какой глубине диск скрылся из поля зрения. Затем диск поднимают и замечают глубину, на которой он стал виден. Среднее из этих отсчетов и будет показателем прозрачности воды в метрах.

Мерой прозрачности может служить также высота столба воды (в см), при которой можно различить на белой бумаге стандартный шрифт с высотой букв 3,5 мм. Воду хорошо перемешивают и наливают в высокий цилиндр с внутренним диаметром 2,5 см и дном из плоско отшлифованного стекла. Цилиндр устанавливают неподвижно над стандартным шрифтом на высоте 4 см. Просматривая шрифт сверху через столб воды и сливая или доливая воду в цилиндр, находят высоту столба воды, еще позволяющую читать шрифт.

8.2.2.5. Запах [37]

Запах воды обусловлен наличием в ней пахнущих веществ, которые попадают в нее естественным путем и со сточными водами. Запах воды водоемов не должен

превышать 2 баллов, обнаруживаемых непосредственно в воде или (для водоемов хозяйственно-питьевого назначения) после ее хлорирования. Определение основано на органолептическом исследовании характера и интенсивности запаха воды при 20 и 60 °С. По предлагаемой методике определяют характер и интенсивность запаха.

100 мл исследуемой воды при комнатной температуре наливают в колбу вместимостью 150 — 200 мл с широким горлом, накрывают часовым стеклом или притертой пробкой, встряхивают вращательным движением, открывают пробку или сдвигают часовое стекло и быстро определяют характер и интенсивность запаха. Затем колбу нагревают до 60° на водяной бане и также оценивают запах.

По характеру запаха делятся на две группы:

1. Запахи естественного происхождения (от живущих в воде и отмерших организмов, от влияния почв и т. п.) находят по классификации, приведенной в табл. 8.10.

Таблица 8.10.

Характер и род запаха воды естественного происхождения

Характер запаха	Примерный род запаха
Ароматический	Огуречный, цветочный
Болотный	Илистый, тинистый
Гнилостный	Фекальный, сточной воды
Древесный	Мокрой щепы, древесной коры
Землистый	Прелый, свежеспаханной земли, глинистый
Плесневый	Затхлый, застойный
Рыбный	Рыбы, рыбьего жира
Сероводородный	Тухлых яиц
Травянистый	Скошенной травы, сена
Неопределенный	Не подходящий под предыдущие определения

2. Запахи искусственного происхождения (от промышленных выбросов, для питьевой воды — от обработки воды реагентами на водопроводных сооружениях и т. п.) называются по соответствующим веществам: хлорфенольный, камфорный, бензиновый, хлорный и т. п.

Интенсивность запаха также оценивается при 20 и 60 °С по 5-балльной системе согласно табл. 8.11.

Таблица 8.11.

Интенсивность запаха воды

Балл	Интенсивность запаха	Качественная характеристика
0	Никакой	Отсутствие ощутимого запаха
1	Очень слабая	Запах, не поддающийся обнаружению потребителем, но обнаруживаемый в лаборатории опытным исследователем
2	Слабая	Запах, не привлекающий внимания потребителя, но обнаруживаемый, если на него обратить внимание
3	Заметная	Запах, легко обнаруживаемый и дающий повод относиться к воде с неодобрением
4	Отчетливая	Запах, обращающий на себя внимание и делающий воду непригодной для питья
5	Очень сильная	Запах, настолько сильный, что вода становится непригодной для питья

Запах воды следует определять в помещении, где воздух не имеет постороннего запаха. Желательно, чтобы характер и интенсивность запаха отмечали несколько исследователей.

8.2.3. Химические показатели воды

8.2.3.1. Водородный показатель (рН) [37]

Питьевая вода должна иметь нейтральную реакцию (рН около 7). Величина рН воды водоемов хозяйственного, питьевого, культурно-бытового назначения регламентируется в пределах 6,5 — 8,5. В большинстве природных вод водородный показатель соответствует этому значению и зависит от соотношения концентраций свободного диоксида углерода и гидрокарбонат-иона. Более низкие значения рН могут наблюдаться в кислых болотных водах за счет повышенного содержания гуминовых и фульвокислот. Летом при интенсивном фотосинтезе рН может повышаться до 9. На величину рН влияет содержание карбонатов, гидроксидов, солей, подверженных гидролизу, гуминовых веществ и др.

В результате происходящих в воде химических и биологических процессов и потерь уголекислоты рН воды может быстро изменяться, поэтому его следует определять сразу же после отбора пробы, желательно на водоеме.

Оценивать величину рН можно разными способами.

1. Приближенное значение рН. В пробирку наливают 5 мл исследуемой воды, 0,1 мл универсального сЩ

индикатора, перемешивают и по окраске раствора оценивают величину pH:

розово-оранжевая — pH около 5,
 светло-желтая — 6,
 светло-зеленая — 7,
 зеленовато-голубая — 8.

2. pH можно определить с помощью универсальной индикаторной бумаги, сравнивая ее окраску со шкалой.
3. Наиболее точно значение pH можно определить на pH-метре или по шкале набора Алямовского.

8.2.3.2. Сухой остаток [37]

Сухим остатком называют остаток, полученный после выпаривания отфильтрованной пробы воды и высушенный до постоянной массы при ПО— 120 °С. Сухой остаток характеризует содержание минеральных и частично органических примесей, образующих с водой истинные и коллоидные растворы. Чтобы получить осадок около 100 мг, берут 1 л анализируемой профильтрованной воды, помещают порцию воды в предварительно взвешенную фарфоровую чашку и выпаривают на электроплитке (не доводя до кипения), добавляя воду по мере испарения воды в чашке. Воду в чашке выпаривают досуха. Чашку с сухим остатком помещают в сушильный шкаф, нагретый до 110 °С, и высушивают до постоянной массы.

Величину сухого остатка (мг/л) вычисляют по

ФОРМУЛА 6:

$$\frac{(m_2 - m_1) \times 1000}{V}$$

где

m_1 — масса пустой чашки, г;

m_2 — масса чашки с сухим остатком, г;

V — объем воды, взятой для определения, л.

Данный метод определения сухого остатка дает несколько завышенные результаты вследствие гидролиза и гигроскопичности хлоридов магния и кальция и трудной отдачи кристаллизационной воды сульфатами кальция и магния. Эти недостатки устраняют, добавляя к выпариваемой воде химически чистый карбонат натрия. При этом хлориды, сульфаты кальция и магния переходят в безводные карбонаты. Из натриевых

солей лишь сульфат натрия содержит кристаллизационную воду, которая полностью удаляется высушиванием при 150 °С.

Определение сухого остатка с добавлением карбоната натрия. В фарфоровую чашку, доведенную до постоянной массы при 150 °С, помещают 250 — 500 мл профильтрованной воды и выпаривают. После добавления последней порции воды в чашку вносят еще раствор карбоната натрия, содержащий в 1 мл 10 мг Na_2CO_3 , с таким расчетом, чтобы масса прибавляемого карбоната приблизительно в 2 раза превышала массу предполагаемого сухого остатка. Для обычных пресных вод достаточно прибавить 25 мл этого раствора. Раствор хорошо перемешивают стеклянной палочкой, обмывают ее дистиллированной водой, собирая воду в чашку с осадком. Выпаривают досуха и высушивают до постоянной массы при 150 °С. Чтобы не происходило растрескивания солей, чашку помещают в холодный термостат, а затем повышают температуру до 150 °С.

Величину сухого остатка (мг/л) вычисляют по формуле:

$$\frac{(m_2 - m_1 - m_3) \times 1000}{V}$$

где m_2 — масса чашки с сухим остатком, г;

m_1 — масса пустой чашки, г;

m_3 — масса сухого добавленного карбоната натрия, мг (25 мл 1% раствора содержат 250 мг карбоната натрия);

V — объем воды, взятой для анализа, л.

Определение остатка после прокаливании. Для определения массы остатка после прокаливании берут чистые фарфоровые чашки, взвешивают, после чего переносят в них сухой остаток от предыдущего опыта, снова взвешивают и помещают в муфельную печь для прокаливании до постоянной массы при 600 °С. Величину остатка после прокаливании рассчитывают аналогично величине сухого остатка. Разность между величиной сухого остатка и остатка после прокаливании равна величине потерь при прокаливании — количеству летучих соединений. Величина прокаленного остатка дает ориентировочное представление о минераль-

ном составе воды, а потери при прокаливании — о количестве органических соединений.

8.2.3.3. Жесткость воды. Расчет концентрации карбонат- и гидрокарбонат-ионов [10, 37]

Различают общую, временную и постоянную жесткость воды. Общая жесткость обусловлена, главным образом, присутствием растворенных соединений кальция и магния в воде. Временная жесткость иначе называется устранимой или карбонатной. Она обусловлена наличием гидрокарбонатов кальция и магния. Постоянная (некарбонатная) жесткость вызвана присутствием других растворимых солей кальция и магния.

Общая жесткость варьирует в широких пределах в зависимости от типа пород и почв, слагающих бассейны водосбора, а также от сезона года. Величина общей жесткости в источниках централизованного водоснабжения допускается до 7 ммоль экв/л, в отдельных случаях по согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы — до 10 ммоль экв/л.

При жесткости до 4 ммоль экв/л вода считается мягкой; 4 — 8 ммоль экв/л — средней жесткости; 8—12 ммоль экв/л — жесткой; более 12 ммоль экв/л — очень жесткой.

Методами химического анализа обычно определяют общую жесткость (Жо) и карбонатную (Жк), а некарбонатная (Жн) рассчитывается как разность Жо — Жк—

Определение общей жесткости воды комплексометрическим методом [37]

Принцип метода. Трилон Б (комплексен III) — динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты образует с катионами металлов растворимые в воде внутрикомплексные соединения хелатного типа. Эти комплексы обладают различной прочностью и образуются при определенных значениях pH.

К числу катионов, с которыми трилон Б образует комплексы, относятся катионы кальция, магния, меди, марганца, кадмия, никеля, двух- и трехвалентного железа, алюминия и др.

Если в раствор, содержащий ионы одного из вышеупомянутых металлов, ввести индикатор, дающий непрочное цветное соединение с ними, то при добав-

лении трилона Б к такому окрашенному раствору в эквивалентной точке произойдет изменение окраски.

В качестве индикаторов для определения кальция и магния могут быть взяты эриохром черный Т и хромовый темно-синий.

Необходимые реактивы и их приготовление.

1. Титрованный раствор трилона Б. При жесткости воды выше 20 ммоль экв/л пробу титруют 0,1 н раствором комплексона, при жесткости 0,5 — 20 ммоль экв/л следует пользоваться 0,05 н раствором и при жесткости ниже 0,5 ммоль экв/л — 0,01 н раствором.

Для приготовления растворов комплексона III (трилона Б) берут следующие навески: для 0,1 н раствора — 18,6 г, для 0,05 н — 9,3 г, для 0,01 н — 1,86 г. Навески растворяют в дистиллированной воде и фильтруют, если раствор получается мутным. Затем объем раствора доводят до 1 л. Для установления точной концентрации раствора трилона Б применяют различные объемы 0,01 н раствора сульфата магния, приготовленного из фикса-нала. Для установления титра 0,1 н раствора трилона Б берут 100 мл раствора сульфата магния, 0,05 н — 50 мл и 0,01 н — 10 мл. Объем взятого раствора соли магния доводят дистиллированной водой до 100 мл, добавляют 5 мл аммиачного буфера, 5 — 7 капель индикатора хромового темно-синего или эриохрома черного Т и медленно титруют раствором трилона Б при интенсивном перемешивании до отчетливого изменения цвета раствора.

Поправочный коэффициент для приведения трилона Б к данной нормальности вычисляют по формуле:

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

где K — поправочный коэффициент 0,01 н. раствора соли магния (коэффициент сантинормальности при точно 0,01 н раствора K = 1);

V — расход трилона Б на титрование, мл.

2. Буферный раствор. 20 г хлорида аммония (х.ч.) растворяют в дистиллированной воде, добавляют 100 мл 25% раствора аммиака и доводят до 1 л дистиллированной водой.

3. Растворы индикатора. Эриохром черный Т и хромовый темно-синий: 0,5 г одного из индикаторов

растворяют в 20 мл аммиачного буфера и доводят до 100 мл этиловым спиртом. Раствор индикатора можно хранить не более 10 сут. Вместо раствора индикатора удобно употреблять смесь индикатора с хлоридом натрия: готовят смешением и тщательным растиранием 0,5 г эриохрома черного Т со 100 г хлорида натрия (х.ч.). Преимущество индикаторной смеси перед раствором индикатора в том, что индикаторная смесь при хранении не портится.

Выполнение анализа при отсутствии ионов меди (II), цинка и марганца (II). Для определения общей жесткости воды берут пипеткой 100 мл анализируемой воды (прозрачной), переносят ее в колбу (лучше коническую) емкостью 250 — 300 мл, добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и 7 — 8 капель раствора эриохрома черного Т (или размером с 1,5 — 2 спичечные головки сухой индикаторной смеси). Пробу титруют раствором трилона Б до изменения окраски из красной в фиолетовую. Титрование проводят медленно, непрерывно перемешивая анализируемую пробу воды.

Жесткость воды в ммоль-экв/л рассчитывают по формуле:

$$i. \quad -V_2 \times K \times C_H \times 1000$$

где V_1 — объем пробы воды, взятый для анализа, мл;

C_n — нормальность раствора трилона Б;

V_2 — объем израсходованного на титрование раствора трилона Б, мл;

К — поправочный коэффициент для приведения концентрации трилона Б к точной нормальности.

Примечание. Жесткость воды, загрязненной маслами, можно определить только с индикатором хромом темно-синим. Кислые воды следует предварительно нейтрализовать. Раствор трилона Б устойчив и сохраняется без изменения концентрации 3 — 4 месяца.

Выполнение анализа в присутствии ионов меди и цинка. Пипеткой отбирают 100 мл пробы воды и помещают ее в коническую колбу емкостью 250 — 300 мл. Прибавляют 1 мл 2—5% раствора сульфида натрия (раствор сульфида натрия можно хранить не более

2 недель в темной склянке с притертой пробкой). В осадок выпадают сульфиды меди и цинка. Добавив 5 мл аммиачного буфера, 7 — 8 капель индикатора эриохрома черного Т, титруют пробу воды раствором трилона Б до перехода окраски из красной в фиолетовую.

Выполнение анализа в присутствии ионов марганца (II). К пробе воды, взятой для определения жесткости (100 мл), добавляют 3 капли 1% раствора солянокислого гидроксилamina. При этом происходит маскировка иона марганца. Затем в обычной последовательности прибавляют буферный раствор, индикатор и титруют раствором трилона Б. Точка перехода отчетлива. Расчет выполняют, как и в предыдущих анализах.

При отсутствии набора реактивов для определения жесткости воды определение можно провести спиртово-мыльным методом.

Определение жесткости спиртово-мыльным методом [10] Сущность этого метода заключается в том, что растворенные в воде соли кальция и магния переводятся содержащимися в мыле стеаратом, олеатом и пальмитатом натрия в малорастворимые кальциевые и магниевые соли. Окончание реакции определяют по появлению устойчивой пены, образуемой избытком мыльного раствора при титровании.

Порядок и техника проведения работы.

1. Подготовить спиртово-мыльный раствор. Для этого 0,75 г детского мыла (в стружках) растворяют в 50 мл 96% спирта-ректификата, отстаивают двое суток и фильтруют через бумажный фильтр средней плотности.

2. Для подготовки эталонного раствора солей кальция и магния необходимо 0,385 г кристаллического хлорида кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворить дистиллированной водой в мерной колбе на 50 мл, и 0,108 г кристаллического сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворить в 30 мл воды.

В мерную колбу на 100 мл влить 37,5 мл раствора хлорида кальция и весь раствор сульфата магния, перемешать их и долить дистиллированной водой до метки. В полученном таким образом растворе будет содержаться 26,25 ммоль-экв/л ионов кальция и

8,75 ммоль-экв/л ионов магния. Общая жесткость эталонного раствора будет равна 35 ммоль-экв/л.

3. Подготовить таблицу для записи данных опыта (табл. 8.12)

Таблица 8.12.

Объем спиртово-мыльного раствора, затраченный на титрование

Объем эталонного раствора, мл	Жесткость, ммоль-экв/л	Объем спиртово-мыльного раствора, затраченный на титрование, мл
1	0,35	
2	0,70	
4	1,40	
5	1,75	
10	3,50	
20	7,00	

4. Провести титрование эталонных растворов, составить таблицу и калибровочную кривую для данного образца спиртово-мыльного раствора и эталонного раствора солей кальция и магния:

4.1. В чистую мерную колбу емкостью 100 мл налить 1 мл эталонного раствора и долить дистиллированной водой до метки.

4.2. Полученный раствор перелить в склянку с притертой пробкой и осторожно титровать из бюретки спиртово-мыльным раствором, встряхивая содержимое склянки после прибавления каждой двух-трех капель спиртово-мыльного раствора. Титрование прекращают тогда, когда после восьмикратного встряхивания склянки в ней образуется устойчивая пена, не исчезающая в течение 3 мин. Отметить объем израсходованного спиртово-мыльного раствора, затраченного на титрование, и записать в таблицу.

4.3. Отмерить в мерные колбы на 100 мл последовательно 2, 4, 5, 10 и 20 мл эталонного раствора, довести объем каждого раствора до 100 мл и титровать так же, как и первую пробу.

4.4. На основании данных эксперимента начертить эталонный график (калибровочную кривую), откладывая на оси абсцисс значения жесткости эталонных образцов титруемого раствора, на

оси ординат — объем затраченного спиртово-мыльного раствора.

5. Для определения жесткости исследуемого раствора берут пробы по 100 мл. Титрование проводят точно так же, как титровали эталонные растворы.

Общую жесткость исследуемого раствора находят по эталонному графику на основании объема спиртово-мыльного раствора, затраченного на титрование. Проводят не менее трех титрований, из них берут среднее значение жесткости.

6. Если общая жесткость раствора окажется выше, чем отражено на графике, то определение следует повторить с разбавлением жесткой воды дистиллированной водой с соблюдением кратности разбавления, что-бы можно было ее учесть при вычислении жесткости.

Определение карбонатной жесткости воды и расчет концентрации карбонат- и гидрокарбонат-ионов. В склянку наливают 10 мл анализируемой воды, добавляют 5 — 6 капель фенолфталеина. Если при этом окраска не появляется, то считается, что карбонат-ионы в пробе отсутствуют. В случае возникновения розовой окраски пробу титруют 0,05 н. раствором соляной кислоты до обесцвечивания. Концентрацию карбонат-ионов рассчитывают по формуле:

$$C_k = V_{HCl} \times 0,05 \times 60 \times 1000 = V_{HCl} \times 3000,$$

где C_k — концентрация карбонат-иона, мг/л;
 V_{HCl} — объем соляной кислоты, израсходованной на титрование, мл.

Затем в той же пробе определяют концентрацию гидрокарбонат-ионов. К пробе добавляют 1 — 2 капли метилового оранжевого. При этом проба приобретает желтую окраску. Раствором 0,05 н. соляной кислоты титруют пробу до перехода желтой окраски в розовую. Концентрацию гидрокарбонат-ионов рассчитывают по формуле:

$$*_{гк} = \frac{V_{HCl} \times 0,05 \times 61 \times 1000}{V_{HCl} \times 3000} = V_{HCl} \times 1,033,$$

где $C_{гк}$ — концентрация гидрокарбонат-иона, мг/л; 227

$V_{\text{на}}$ — объем соляной кислоты, израсходованной на титрование, мл.

Карбонатную жесткость Жк рассчитывают, суммируя значения концентраций карбонат- и гидрокарбонат-ионов по формуле:

$$Ж_{\text{к}} = C_{\text{к}} \times 0,0333 + C_{\text{гк}} \times 0,0164,$$

где 0,0333 и 0,0164 — коэффициенты, равные величинам, обратным эквивалентным массам этих анионов.

8.2.3.4. Растворенный кислород [37]

Концентрация кислорода, растворенного в водах санитарного водопользования, в пробе, отобранной до 12 ч. дня, должна быть не менее 4 мг кислорода/л в любой период года.

Количество растворенного кислорода в воде имеет большое значение для оценки состояния водоемов, и его снижение указывает на резкое изменение биологических процессов водоема, а также на загрязнение водоемов веществами, легко биохимически окисляющимися.

Иодометрическое определение растворенного кислорода по Винклеру.

Метод основан на способности гидроксида марганца (II) окисляться в щелочной среде до гидроксида марганца (IV). Кислород, растворенный в воде, при этом количественно связывается. При добавлении избытка кислоты из гидроксида марганца (IV) образуется соль двухвалентного марганца. Если вместе с кислотой к осадку гидроксида марганца (IV) добавить иодид калия, то выделяется иод, химически эквивалентный связанному кислороду. Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия. Предел обнаружения растворенного кислорода — 0,05 мг/л.

Определению мешают взвешенные и органические вещества, нитриты, двух- и трехвалентное железо, а также другие окислители и восстановители. Их влияние можно устранить в ходе анализа.

Для определения необходимо приготовить «кислородные» склянки емкостью 100 — 200 мл с притертой (пришлифованной) пробкой, калиброванные с точнос-

тью до 0,1 мл. Калибровку осуществляют взвешиванием. Объем склянки определяют по разности массы склянки, полностью заполненной дистиллированной водой при 20 °С и закрытой пробкой, и массы пустой сухой склянки, также закрытой пробкой. Склянки и соответствующие пробки нумеруют.

Реактивы:

1. Сульфат или хлорид марганца (II), раствор. Растворяют 40 г $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, или 48 г $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, или 36,4 г $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, или 42,5 г $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде и доводят объем до 100 мл. Фильтруют через бумажный фильтр или сливают через сифон после полного отстаивания осадка. Разбавленный раствор в кислой среде при добавлении иодида калия не должен выделять свободного иода.
2. Щелочной раствор иодида калия.
 - а) Растворяют 15 г иодида калия в 10 мл дистиллированной воды. При подкислении разбавленный раствор не должен выделять иода.
 - б) Растворяют 50 г гидроксида натрия или 70 г гидроксида калия в 50 мл дистиллированной прокипяченной (для удаления углекислого газа) воды. Оба раствора смешивают и доводят объем до 100 мл.
3. Соляная кислота, разбавленный 2:1 раствор.
4. Тиосульфат натрия, 0,02 н раствор.
5. Иод, 0,02 н раствор в насыщенном растворе NaCl.
6. Иодид калия, 15% раствор.
7. Крахмал, 0,5% раствор.

Ход определения. При взятии пробы на кислород соблюдают все предосторожности против попадания в пробу атмосферного воздуха. Пробу берут в калиброванную склянку на 100 — 200 мл с притертой пробкой. При взятии пробы следят за тем, чтобы наполнить склянку до краев. Наполнение склянки водой лучше осуществлять с помощью батометра (рис. 8.10).

Кислород фиксируют на месте тотчас после отбора пробы. Для этого в нее вводят опущенной до дна

пипеткой 1 мл сульфата или хлорида марганца и 1 мл щелочного раствора иодида калия на каждые 100 — 150 мл пробы. После введения реактивов закрывают склянку пробкой, следя за тем, чтобы в склянке не осталось пузырьков воздуха. Затем содержимое тщательно перемешивают многократным резким переворачиванием склянки. В таком состоянии пробу можно оставить для транспортировки, но не более чем на сутки.

Перед титрованием (осадок должен хорошо осесть) приливают 5 мл HCl (2:1), при этом часть жидкости сливается через край, что не имеет значения для определения. Склянку закрывают пробкой (воздуха под пробкой не должно быть), и содержимое тщательно перемешивают. Осадок гидроксида марганца, выпавший в щелочной среде, растворяется, окисляет иодид-ион до иода, который окрашивает раствор в желтый цвет. После этого всю пробу переливают в колбу на 250 — 300 мл и быстро титруют 0,02 н тиосульфатом натрия при непрерывном помешивании до слабо-желтого цвета, после чего прибавляют 1 мл 0,5% крахмала и продолжают по каплям титровать до исчезновения синей окраски. Окраска должна исчезнуть от одной капли тиосульфата.

Содержание растворенного кислорода в воде (мг кислорода/л) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{V \times C_n \times 8 \times 1000}{V_1 - V_2}$$

где V — объем раствора тиосульфата, пошедшего на титрование пробы, мл;

C_n — нормальная концентрация тиосульфата с учетом поправки;

8 — эквивалентная масса кислорода, соответствующая 1 мл 1 н раствора тиосульфата;

V_1 — объем пробы воды в склянке, мл;

V_2 — объем воды, вылившейся при введении реактивов для фиксации кислорода (7 мл).

Определение растворенного кислорода в присутствии мешающих веществ. Если вода содержит много органических веществ или минеральных восстановителей, то необходимо вводить поправку на их иодопотребление. Для этого исследуемую воду отби-

поп
ли»

пипетками с длинными носиками вносят в каждую по 3 — 5 мл 0,02 н. иода в насыщенном растворе хлорида натрия. Склянки закрывают пробками, перемешивают и через 5 мин вносят по 1 мл щелочного раствора иодида калия в обе склянки, а затем в склянку «а» — 1 мл соли марганца, в склянку «б» — 1 мл дистиллированной воды. Закрывают пробками и перемешивают. После оседания осадка в обе склянки вносят в одинаковом количестве кислоту и иод оттитровывают тиосульфатом. Содержание растворенного кислорода рассчитывают по формуле:

$$Y = \frac{8 \times C_n \times (V_3 - V_4) \times 1000}{V_1 - V_2}$$

где V_3 — объем 0,02 н. раствора тиосульфата, пошедшего на титрование раствора в склянке «а», мл;

V_4 — то же для склянки «б»;

C_n — нормальность раствора тиосульфата с учетом поправки;

8 — эквивалентная масса кислорода, соответствующая 1 мл 1 н. раствора тиосульфата;

V_1 — объем кислородной склянки, мл;

V_2 — объем всех реактивов, внесенных в воду для фиксации кислорода, мл.

8.2.3.5. Окисляемость [37]

Окисляемость — общее количество содержащихся в воде восстановителей (неорганических и органических), реагирующих с сильными окислителями (например, дихроматом, перманганатом и др.). Результаты определения окисляемости одной и той же воды с помощью различных окислителей обычно неоднозначны из-за неодинаковой степени окисления веществ, присутствующих в воде. Это зависит от свойств окислителя, его концентрации, температуры, pH воды и т. п. Вместо термина «окисляемость» часто используется термин «потребление кислорода».

Все методы определения окисляемости условны, а получаемые результаты сравнимы только в том случае, когда точно соблюдаются все условия проведения анализа.

Результаты определения окисляемости приводят в Миллиграммах кислорода на 1 л воды (мг кислорода/л).

Наиболее полное окисление достигается дихроматом калия, поэтому дихроматную окисляемость нередко называют «химическим потреблением кислорода» (ХПК). Это основной способ определения окисляемости. Большинство соединений окисляется при этом на 95 — 100%. Нормативы ХПК воды водоемов хозяйственно-питьевого водопользования — 15 мг кислорода/л, культурно-бытового — 30 мг кислорода /л.

Дихроматный метод недоступен для школ из-за отсутствия соответствующих реактивов. Более доступным является перманганатный метод (метод Кубеля). Перманганат как окислитель может окислять как в кислой, так и в щелочной средах. При малом содержании хлоридов окисление ведут в кислой среде, при повышенном (более 300 мг/л хлорид-ионов) — в щелочной.

Определение окисляемости в кислой среде. Метод основан на способности перманганата калия окислять различные вещества. Так как степень окисления зависит от условий, при которых ведется определение, для получения достоверных результатов, сравнимых между собой, строго придерживаются приводимых ниже указаний относительно количества добавляемых растворов, времени кипячения и температуры раствора при титровании.

При небольшой окисляемости воды (до 10 мг кислорода/л) для определения достаточно взять 100 мл воды, если же окисляемость испытуемой воды по предварительным данным выше 10 мг кислорода/л, воду необходимо разбавить в соответствующее число раз дистиллированной водой. При большой цветности (выше 40°) воду тоже разбавляют дистиллированной водой.

Ход определения. В коническую колбу на 200—250 мл наливают пипеткой 100 мл испытуемой воды. Прибавляют 5 мл раствора серной кислоты (1:3) и ставят на нагревательный прибор. При начале кипения (появление первых пузырьков) в пробу добавляют точно 10 мл 0,01 М раствора перманганата калия. После этого пробу кипятят на малом огне 10 мин.

Для равномерного кипения рекомендуется поместить в колбу несколько стеклянных капилляров, запаянных с одного конца. Колбу при кипячении прикрывают стеклянной воронкой. Если во время кипячения исследуемая вода обесцветилась или потеряла розовую

окраску, определение надо повторить, разбавив ее дистиллированной водой.

По окончании кипячения пробу снимают с огня и в нее добавляют из бюретки точно 10 мл 0,01 н. раствора $C_2H_2O_4$ (щавелевой кислоты). Обесцветившуюся горячую жидкость дотитровывают 0,01 н. раствором $KMnO_4$ до появления слабо-розового оттенка.

Нормальность раствора $KMnO_4$ проверяют одновременно с анализом. В только что оттитрованную пробу, имеющую температуру около 50 — 60 °С, прибавляют 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты и титруют раствором перманганата калия до появления слабо-розовой окраски. Поправку к титру 0,01 н. раствора $KMnO_4$ определяют из соотношения

где K — поправка на 0,01 н. раствор $KMnO_4$;
10 — объем раствора щавелевой кислоты, мл;
 n — объем раствора перманганата калия, мл.

Вычисление результатов. Окисляемость воды определяют по формуле:

$$\text{Окисляемость (мг кислорода/л)} = \frac{V_2 \times 0,08 \times K \times 1000}{V_1},$$

где V_1 — объем исследуемой воды, мл;
 V_2 — объем раствора перманганата калия, израсходованного на титрование избытка щавелевой кислоты, мл;
0,08 — количество кислорода, соответствующее 1 мл 0,01 н. раствора перманганата калия, мг;
 K — поправка на 0,01 н. раствора $KMnO_4$.

Определение поправки на дистиллированную воду. При разведении испытуемой воды дистиллированной при подсчете окисляемости вводят поправку на дистиллированную воду. Для этого проводят все определения со 100 мл дистиллированной воды совершенно так же, как и с исследуемой водой. Объем раствора перманганата калия (в мл), пошедший на окисление Дистиллированной воды, при расчете окисляемости вычитают из объема раствора $KMnO_4$, израсходованного на окисление пробы.

Формула для расчета следующая:

Окисляемость (мг кислорода/л) =

$$= \frac{(V_1 - V_2) \times 8 \times K \times 1000}{V_3}$$

где все обозначения прежние, а V_3 — объем раствора перманганата, пошедшего на окисление дистиллированной воды (мл).

Качественное определение с приближенной количественной оценкой. 5 мл исследуемой воды (предварительно отфильтрованной) прилить в пробирку, добавить 0,3 мл раствора серной кислоты (1:3) и 0,5 мл 0,01 н раствора перманганата калия. Смесь перемешать, оставить на 20 мин. По цвету раствора оценить величину окисляемости (табл. 8.13).

Таблица 8.13.

Ориентировочная величина окисляемости

Окраска пробы воды	Окисляемость, мг/л
Ярко лилово-розовая	1
Лилово-розовая	2
Слабо лилово-розовая	4
Бледно лилово-розовая	6
Бледно-розовая	8
Розово-желтая	12
Желтая	16

Биохимическое потребление кислорода (ВПК) — это количество кислорода (мг), требуемое для окисления находящихся в 1 л воды органических веществ в аэробных условиях при 20 °С в результате протекающих в воде биохимических процессов за определенный период времени (ВПК за 3, 5, 10, 20 суток и т. д.). В аналитической практике чаще всего определяют 5-суточное БПК₅ (установлено, что БПК₅ составляет 70% ВПК полного). Величина полного ВПК регламентируется в зависимости от категории водоема: не более 3 мг кислорода/л для водоемов хозяйственно-питьевого водопользования и не более 6 мг кислорода/л для водоемов хозяйственно-бытового и культурного водопользования.

Среди различных методов установления ВПК наиболее распространено определение по разности

содержания растворенного кислорода до и после инкубации при стандартных условиях (20 °С, аэробные условия без дополнительного доступа воздуха и света). В величину ВПК не входит расход кислорода на нитрификацию. Для подавления этого процесса в пробу воды можно ввести вещества, ингибирующие нитрифицирующие микроорганизмы и не влияющие на микроорганизмы, осуществляющие основные биохимические процессы (например, этилентииокарбонид), из расчета 1 мл 0,05 % раствора на 1 л исследуемой воды.

Ход определения. Пробу воды для определения ВПК обрабатывают в день отбора. Температура исследуемой воды должна быть 20 °С, рН в пределах 6,5–8,5.

ВПК относительно чистых речных вод чаще всего исследуют без разбавления. Для этого исследуемую воду переливают в бутыл, наполнив ее на 2/3 объема, и аэрируют воду в течение 1 минуты путем встряхивания. Затем разливают ее в 6 кислородных склянок до краев. В трех из них фиксируют и определяют количество растворенного кислорода по методике, описанной в разделе 7.2.6. Остальные склянки ставят в термостат с температурой 20 °С и через 5 суток в них также определяют растворенный кислород. Величину БПК₅ рассчитывают по формуле:

$$\text{БПК}^{\wedge\wedge} - \text{Ад},$$

где A_{∞} — концентрация кислорода в пробе до начала инкубации (нулевой день) и после (через 5 суток), мг кислорода/л.

Для сильнозагрязненных речных и сточных вод, как правило, требуется предварительное разбавление пробы, иначе растворенного кислорода может не хватить для биохимического окисления загрязнений. Разбавленную воду аэрируют, разливают в кислородные склянки и определяют, как указано выше. Параллельно обязательно устанавливают ВПК разбавляющей воды. В качестве разбавляющей воды можно использовать дехлорированную (отстоенную) водопроводную воду. В этом случае величину ВПК (мг кислорода/л) вычисляют по следующей формуле:

$$\text{БПК}_5 = [(A_0 - A_5) - (B_0 - B_5)] \times n,$$

где A_0 — концентрация кислорода в пробе до начала инкубации (нулевой день), мг кислорода/л;
 B_0 — то же в разбавляющей воде, мг кислорода/л;
 A_5 — концентрация кислорода в пробе в конце инкубации (через 5 дней), мг кислорода/л;
 B_5 — то же в разбавляющей воде, мг кислорода/л;
 p — кратность разбавления.

Приготовление реактивов

1. Раствор $KMnO_4$ 0,01 н готовят, растворяя 0,316 г $KMnO_4$ в 1 л дистиллированной воды. Раствор лучше готовить заблаговременно и хранить в темной склянке. Титр раствора изменчив, и при каждом определении его устанавливают по щавелевой кислоте.
2. Раствор щавелевой кислоты. Для приготовления 0,01 н раствора щавелевой кислоты берут точно 0,6302 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, высушенной на воздухе, и растворяют в 1 л дистиллированной воды. Для консервации щавелевой кислоты вносят 30 мл раствора серной кислоты (1:3) так, чтобы общий объем раствора щавелевой кислоты был равен 1 л.

8.2.3.6. Аммиак, ионы аммония, нитраты, нитриты [10, 37, 38, 39]

Определение аммиака и ионов аммония (качественное с приближенной количественной оценкой). Предельно допустимая концентрация (ПДК) аммиака и ионов аммония в воде водоемов 2 мг/л по азоту или 2,6 мг/л в виде иона аммония.

Ход определения. В пробирку диаметром 13—14 мм наливают 10 мл исследуемой воды, прибавляют 0,2—0,3 мл 30% раствора сегнетовой соли и 0,2 мл реактива Несслера. *(Осторожно! Реактив содержит соль ртути и щелочь. Работать в вытяжном шкафу, используя пипетку с грушей).* Через 10—15 мин. проводят приближенное определение по табл. 8.14.

Определение нитратов и нитритов в воде. Предельно допустимая концентрация (ПДК) нитритов (NO_2^-) в питьевой-воде водоемов 3,3 мг/л, нитратов (NO_3^-) — 45 мг/л.

„пп **Качественное определение нитратов и нитритов.**

сш На часовое или предметное стекло поместите 3 капли

Таблица 8.14.

Ориентировочное суммарное содержание аммиака и ионов аммония в воде

Окрашивание при рассмотрении		Аммиак и ионы аммония	
Сбоку	Сверху	мг азота/л	МгNH ₄ /л
Нет	Нет	0,04	0,05 ⁴
Нет	Чрезвычайно слабое желтоватое	0,08	0,1
Чрезвычайно слабое желтоватое	Слабо-желтоватое	0,2	0,3
Очень слабое желтоватое	Желтоватое	0,4	0,5
Слабо-желтоватое	Светло-желтое	0,8	1,0
Светло-желтое	Желтое	2,0	2,5
Желтое	Буровато-желтое	4,0	5,0
Мутноватое, резко-желтое	Бурое, раствор мутный	8,0	10,0
Интенсивно-бурое, раствор мутный	Бурое, раствор мутный	Более 10,0	Более 10,0

раствора дифениламина, приготовленного на концентрированной серной кислоте (**Осторожно!**), и 1—2 капли исследуемой воды. В присутствии нитрат- и нитрит-ионов появляется синее окрашивание, интенсивность которого зависит от их концентрации.

Раздельное определение нитратов и нитритов следует начинать с обнаружения нитритов, которые мешают определению нитратов.

Определение нитритов. К 5 мл исследуемой воды прибавить 0,5 мл реактива Грисса (**Осторожно! Реактив содержит вредные вещества. Работать в вытяжном шкафу, используя пипетку с грушей.**) и нагреть до 70—80° С на водяной бане (в качестве бани можно использовать химический стакан на электроплитке). Появление розового окрашивания той или иной интенсивности свидетельствует о наличии нитрит-ионов в пробе.

Определение нитратов. Если в воде были обнаружены нитриты, то их предварительно нужно удалить. Для этого в пробирку берут 5 мл анализируемой воды, прибавляют несколько кристалликов хлорида аммония и нагревают над газовой горелкой в течение 10—15 минут.

После этого присутствие нитратов можно определить раствором дифениламина, как описано выше, либо следующим способом.

К 3 мл исследуемого раствора прилить 2 мл 20% раствора щелочи, добавить 10—15 мг цинковой пыли, смесь осторожно нагреть (можно на водяной бане). Нитраты восстанавливаются до аммиака, который обнаруживается по покраснению фенолфталеиновой бумаги или по посинению красной лакмусовой, смоченной дистиллированной водой и внесенной в пары исследуемого раствора.

Качественное определение нитрит-ионов с приближенной количественной оценкой. В пробирку диаметром 13—14 мм наливают 10 мл исследуемой воды, прибавляют 1 мл реактива Грисса (*ТБ!*) и нагревают до 70—80 °С на водяной бане. Через 10 мин появившуюся окраску сравнивают со шкалой (табл. 8.15).

Таблица 8.15.

Ориентировочное содержание нитритов

Окрашивание при рассмотрении		Нитриты, мг/л	
Сверху		По азоту	По нитритам
Нет	Нет	Менее 0,001	Менее 0,003
Нет	Чрезвычайно слабое розовое	0,001	0,003
Едва заметное розовое	Очень слабое розовое	0,002	0,007
Очень слабо-розовое	Слабо-розовое	0,004	0,013
Слабо-розовое	Светло-розовое	0,015	0,050
Светло-розовое	Розовое	0,030	0,100
Розовое	Сильно-розовое	0,060	0,200
Сильно-розовое	Красное	0,150	0,500
Красное	Ярко-красное	0,300	1,000

Количественное определение нитритов. Для приготовления шкалы готовят *основной стандартный раствор* (0,15 г нитрита натрия растворяют в 100 мл дистиллированной воды), содержащий 1 мг нитрит-ионов в мл раствора; *рабочий раствор* готовят разбавлением основного раствора в 1000 раз. С целью повышения точности эту операцию целесообразно выполнить в два приема — сначала разбавить раствор в 50 раз, а затем еще в 20 раз. Для этого 2 мл основного стандартного раствора переносят пипеткой в мерную колбу на 100 мл, доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают. Затем из полученного раство-

ра берут 5 мл в другую мерную колбу на 100 мл, так же доводят объем до метки и перемешивают. 1 мл полученного раствора содержит 1 мкг нитрит-ионов.

В 10 мерных колб на 50 мл вносят рабочий раствор в соответствии с табл. 8.16 и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Таблица 8.16.

Шкала для определения концентрации NOJ

№ колбы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Раб. Р-р, мл	0	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	15	20
Вода, мл	До 50 мл									
Смог, мг/л	0	0,002	0,004	0,01	0,02	0,04	0,1	0,2	0,3	0,4

Из каждой колбы взять по 5 мл раствора в 10 пронумерованных пробирок, в 11-ю — 5 мл исследуемой воды, добавить в каждую по 0,5 мл реактива Грисса (*ТБ!*), перемешать и нагреть на водяной бане при 50—60 °С. Через 10—15 минут интенсивность появившейся розовой окраски пробы сравнить со шкалой стандартных растворов.

Количественное определение суммарного содержания нитратов и нитритов. Определение проводят с реактивом Грисса (*ТБ!*) по вышеописанной методике, предварительно переведя нитраты в нитриты цинковой пылью в кислой среде при pH = 3. Для перевода нитритов в нитраты к 10 мл исследуемой воды прибавляют 10—15 мг цинковой пыли и добавляют по каплям 0,1 н раствор серной кислоты, доводя pH до 3, контролируя его значение по универсальной индикаторной бумаге. Через 10—15 минут отобрать пипеткой 5 мл прозрачного раствора в пробирку и провести анализ.

Количественное определение нитратов. В фарфоровую чашку помещают 10 мл исследуемой воды, прибавляют 1 мл 0,5% раствора салицилата натрия или салициловой кислоты и выпаривают досуха на водяной бане. После охлаждения сухой остаток увлажняют 1 мл концентрированной серной кислоты, тщательно растирают стеклянной палочкой и оставляют на 10 мин. Затем добавляют 5—10 мл дистиллированной воды и количественно переносят в мерную колбу на 50 мл, прибавляют 7 мл 10 М гидроксида натрия (*Осторожно!*), доводят объем Дистиллированной водой до метки и перемешивают.

5 мл раствора наливают в пробирку и сравнивают его окраску с контрольной шкалой. За результат анализа следует принимать значение концентрации нитрат-анионов (в мг/л) того образца шкалы, который более всего соответствует окраске полученного раствора.

Если в лаборатории имеется фотокolorиметр, раствор помещают в кювету, измеряют его оптическую плотность, значение концентрации нитрат-анионов определяют по предварительно построенному градуировочному графику.

Если окраска содержимого пробирки окажется интенсивнее крайнего образца шкалы (5 мг/л) или значение оптической плотности выходит за пределы градуировочного графика, анализируемую воду разбавляют в 5 раз дистиллированной водой и определение повторяют. При вычислении результатов учитывают степень разбавления пробы.

Для приготовления шкалы готовят основной стандартный раствор, растворяя дистиллированной водой 0,032 г нитрата калия в мерной колбе на 200 мл (0,1 мг нитратов/мл), и рабочий раствор — разведением основного в 10 раз (0,01 мг/мл). Затем в фарфоровые чашки вносят 0, 1,2, 5, 10, 15, 20 и 25 мл рабочего раствора (что соответствует содержанию нитратов 0; 0,2; 0,4; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мг/л), добавляют по 1 мл раствора салицилата натрия, выпаривают досуха. Далее проводят те же операции, что и с исследуемой пробой.

Определение нитратов и нитритов в воде по методу А.Л. Рычкова. Для определения нитратов и нитритов по этому методу необходимы следующие медицинские препараты (их можно приобрести в аптеке): риванол (этакридина лактат), антипирин, оксафенамид, стрептоцид, гидрокарбонат натрия (питьевая сода), физиологический раствор (0,9% раствор хлорида натрия в дистиллированной воде), а также соляная кислота и дихромат калия.

В питьевой воде должно содержаться не более 3,3 мг/л нитрит- и 45 мг/л нитрат-ионов.

Определение нитритов. Для контроля нитритов можно воспользоваться одним из трех методов, пределы обнаружения у которых составляют 1,3; 1,6 и 2 мг/л нитрит-ионов.

Риванольная реакция. К 1 мл исследуемой воды прибавляют 1 мл физиологического раствора и смешивают с 1 мл риванольного раствора (таблетку растворяют при нагревании в 200 мл 8% соляной кислоты). Если появится бледная розовая окраска, значит, уровень нитритов в питьевой воде недопустим.

Антипириновая реакция. 1 мл питьевой воды смешивают с 1 мл физиологического раствора (концентрация нитритов при таком разведении падает вдвое), 1 мл раствора антипирина (одна таблетка в 50 мл 8% соляной кислоты) и быстро прибавляют две капли 1% раствора дихромата калия. Смесь нагревают до появления признаков кипения. Если в течение 5 мин. раствор становится бледно-розовым, то значит, что в нем содержится более 1,6 мг/л нитрит-ионов, а в пробе питьевой воды, соответственно, вдвое больше (выше 3,2 мг/л). В этом случае содержание нитрит-ионов превышает предельно допустимую концентрацию.

Домашняя модификация метода Грисса. Метод Грисса довольно трудоемок, но этот метод санитарно-гигиенического контроля можно вполне повторить на кухне, не используя быстроокисляющиеся реактивы и специальную аппаратуру.

К 1 мл солянокислого раствора стрептоцида (таблетка 0,5 г в 50 мл 8% соляной кислоты) прибавляют 1 мл анализируемой воды, предварительно разбавленной вдвое дистиллированной водой или физраствором, и ставят на 2 мин в холодильник. Затем в смесь понемногу присыпают гидрокарбонат натрия, пока не перестанут выделяться пузырьки газа. Здесь главное — не переборщить с содой, так как ее избыток мешает цветной реакции. Поэтому следует добавлять ее по крупинкам. После того, как кислота нейтрализована, остается прибавить 1 мл холодного раствора оксафенамида в 10% растворе гидрокарбоната натрия (в 100 мл физраствора растворяют 20 таблеток по 0,5 г гидрокарбоната натрия и 1 таблетку оксафенамида). Если в течение 5 мин. смесь приобретает бледно-желтую окраску, вода не пригодна к употреблению.

Определение нитратов (риванольная реакция). К 1 мл исследуемой воды прибавляют 2,2 мл физиологического раствора. Затем отбирают 2 мл приготовлен-

ного раствора, добавляют 1 мл солянокислого раствора риванола и немного порошка цинка (на кончике ножа). Если в течение 3 — 5 мин желтая окраска риванола исчезнет и раствор окрасится в бледно-розовый цвет, то содержание нитратов в питьевой воде превышает ПДК.

8.2.3.7. Хлориды [37, 38]

Концентрация хлоридов в водоемах • — источниках водоснабжения допускается до 350 мг/л.

В поверхностных водах количество хлоридов зависит от характера пород, слагающих бассейны, и варьирует в значительных пределах — от десятых долей до тысячи миллиграммов на литр. В реках северной части России хлоридов обычно немного, не более 10 мг/л, в южных районах эта величина повышается до десятков и сотен мг/л. Много хлоридов попадает в водоемы со сбросами хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод. Этот показатель весьма важен при оценке санитарного состояния водоема.

Качественное определение с приближенной количественной оценкой. В пробирку отбирают 5 мл исследуемой воды и добавляют 3 капли 10% раствора нитрата серебра. Приблизительное содержание хлоридов определяют по осадку или помутнению (табл. 8.17).

Таблица 8.17.

Определение содержания хлоридов

Осадок или помутнение	Концентрация хлоридов, мг/л
Опалесценция или слабая муть	1-10
Сильная муть	10-50
Образуются хлопья, но осаждаются не сразу	50-100
Белый объемистый осадок	Более 100

Количественное определение хлоридов. Хлориды определяют титрованием пробы анализируемой воды нитратом серебра в присутствии хромата калия как индикатора. Нитрат серебра дает с хлорид-ионами белый осадок, а с хроматом калия — кирпично-красный осадок хромата серебра. Из образовавшихся осадков меньшей растворимостью обладает хлорид серебра. Поэтому лишь после того, как хлорид-ионы будут связа-

ны, начинается образование красного хромата серебра. Появление слабо-оранжевой окраски свидетельствует о конце реакции. Титрование можно проводить в нейтральной или слабощелочной среде. Кислую анализируемую воду нейтрализуют гидрокарбонатом натрия.

В коническую колбу помещают 100 мл исследуемой воды, прибавляют 1 мл 5% раствора хромата калия и титруют 0,05 н. раствором нитрата серебра при постоянном взбалтывании до появления слабо-красного окрашивания.

Содержание хлоридов (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$= \frac{1,773 \times V \times 1000}{100}$$

где 1,773 — масса хлорид-ионов (мг), эквивалентная 1 мл точно 0,05 н. раствора нитрата серебра; V — объем раствора нитрата серебра, затраченного на титрование, мл.

8.2.3.8. Сульфаты [37, 38]

Концентрация сульфатов в воде водоемов-источников водоснабжения допускается до 500 мг/л.

Содержание сульфатов в природных, поверхностных и подземных водах обусловлено выщелачиванием горных пород, биохимическими процессами и др. В северных водоемах сульфатов обычно немного; в южных районах, где воды более минерализованы, содержание сульфатов увеличивается. Сульфаты попадают в водоемы также со сбросами сточных вод.

Качественное определение с приближенной количественной оценкой. В пробирку вносят 10 мл исследуемой воды, 0,5 мл раствора соляной кислоты (1:5) и 2 мл 5% раствора хлорида бария, перемешивают. По характеру выпавшего осадка определяют ориентировочное содержание сульфатов: при отсутствии мути — концентрация сульфат-ионов менее 5 мг/л; при слабой мути, появляющейся не сразу, а через несколько мин. — 5—10 мг/л; при слабой мути, появляющейся сразу после добавления хлорида бария, — 10—100 мг/л; сильная, быстро оседающая муть свидетельствует о достаточно высоком содержании сульфат-ионов (более 100 мг/л).

Количественные методы определения сульфат-ионов. 1. Турбидиметрическое определение — определение сульфат-ионов в виде сульфата бария в кислой среде с помощью стабилизирующего реактива, в качестве которого можно использовать 0,5% раствор желатина.

Сначала готовят шкалу стандартных растворов. Для этого в 12 пронумерованных колб на 50 мл отбирают пипеткой определенные объемы основного стандартного раствора в соответствии с табл. 8.18, доводят объем в каждой из колб до 50 мл дистиллированной водой и перемешивают.

Таблица 8.18.

Приготовление шкалы стандартных растворов для определения SO_4^{2-}

№ колбы	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
Осн. станд. р-р, мл											
Вода											

Затем в 12 пронумерованных пробирок отбирают по 5 мл раствора из соответствующей колбы, а в 13-ю — 5 мл исследуемой воды. Во все пробирки прибавляют по 2 капли соляной кислоты 1:1, по 3 мл раствора желатина и тщательно перемешивают. Пробирки просматривают сверху на черном фоне и определяют концентрацию сульфат-ионов, сравнивая интенсивность помутнения пробы и шкалы стандартных растворов (табл. 8.19).

Таблица 8.19.

**Шкала стандартных растворов для определения SO_4^{2-}
Приготовление основного стандартного раствора.**

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SO_4^{2-} , мг/л	0	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	

0,091 г безводного сульфата калия растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 100 мл (в 1 мл содержится 0,5 мг сульфатов).

2. Гравиметрическое определение — осаждение сульфатов в кислой среде хлоридом бария в виде сульфата бария. Метод применим в широком диапазоне концентраций.

200 мл исследуемой воды помещают в химический стакан, прибавляют 2 — 3 капли индикатора метилового оранжевого и соляную кислоту до розовой окраски раствора. Смесь нагревают до кипения и упаривают до 50 мл. В горячий раствор при помешивании вносят 10 мл горячего 5% раствора хлорида бария. После осветления раствора проверяют полноту осаждения, прибавляя 1—2 капли 5% раствора хлорида бария (отсутствие мути свидетельствует о полном осаждении сульфатов) и оставляют на сутки для «созревания» (при созревании происходит укрупнение кристаллов сульфата бария, что необходимо для уменьшения потерь при фильтровании). Затем приступают к отделению осадка от раствора. Для этого лучше использовать мелкопористый обеззоленный фильтр «синяя лента». Фильтр складывают вчетверо, вставляют в сухую и чистую воронку, расправляют, плотно прижимают к стенкам воронки и смачивают дистиллированной водой. Затем воронку с фильтром помещают в кольцо штатива и, подставив под воронку чистый стакан, декантируют (сливают) по стелянной палочке жидкость на фильтр, стараясь не взмучивать раствор. Когда жидкость над осадком будет отделена, приступают к промыванию осадка. Для этого осадок в стакане промывают декантацией 2 — 3 раза небольшими порциями (15 — 20 мл) промывной жидкости (100 мл дистиллированной воды, подкисленные 2 мл серной кислоты 1:3). Затем новыми порциями промывной жидкости переносят осадок на фильтр. Осадок на фильтре промывают 1% раствором нитрата аммония до отрицательной реакции на хлорид-ион в промывной воде (по нитрату серебра).

После этого воронку вместе с фильтром помещают в сушильный шкаф для высушивания (не следует пересушивать, иначе фильтр будет ломаться). Подсушенный осадок вместе с фильтром помещают в предварительно прокаленный и взвешенный тигель, ставят его в фарфоровый треугольник и небольшим пламенем горелки обугливают фильтр, не допуская воспламенения. Затем тигель при помощи тигельных щипцов переносят в муфельную печь и прокаливают при 700 — 800° С в течение часа, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Расчет проводят по формуле:

$$i_{\sim sc4} = \frac{(m_1 - m_2) \times 0,41 \times 1000}{V} >$$

где C_{soi^-} — концентрация сульфат-иона, мг/л;

m_1 — масса тигля с осадком, г;

m_2 — масса пустого тигля, г;

V — объем воды, взятой для анализа, мл;

0,41 — коэффициент для пересчета сульфата бария на сульфат-ион.

8.2.3.9. Исследование качества воды водоемов методом автографии на фотобумаге [27]

Окислительно-восстановительные условия в почвах и илах оказывают заметное влияние на развитие растительного и животного населения этих субстратов.

В окислительной (аэробной) среде, достаточно увлажненной и содержащей свободный кислород, процессы минерализации органических остатков протекают быстро. При этом образуются полностью окисленные соединения, служащие пищей для растений, например нитраты, фосфаты, анионы многих других микроэлементов.

При малом содержании кислорода в субстрате развиваются восстановительные (анаэробные) процессы. В этих условиях разложение остатков замедляется; в среде накапливаются восстановители, отрицательно влияющие на развитие растений. Однако временное состояние восстановленности в почвах имеет и полезную сторону. Становятся подвижными многие ранее недоступные растениям элементы — железо, марганец, а также ионы многих других микроэлементов. Происходит накопление аммонийных солей в почве, повышается активность многих почвенных ферментов (дегидрогеназ, пероксидаз и др.).

Таким образом, чередование аэро- и анаэробных условий в почве необходимо для нормального существования организмов, использующих почву как среду обитания. Длительный же анаэробизм (как и аэробизм) для них не желателен.

Разложение органических остатков в почвах и илах происходит в основном благодаря деятельности микроорганизмов, групповой состав которых зависит от уровня окисленности среды. В связи с этим микроорганиз-

мы могут служить биоиндикаторами окислительно-восстановительных условий в указанных субстратах.

В окисленных средах преобладают аэробы, для развития которых необходим кислород. В средах, где кислорода мало и содержатся восстановители (молекулярный водород, сероводород, закисные формы металлов), преимущественно развиваются анаэробы, для которых присутствие кислорода не обязательно или даже вредно. Анаэробы активны по отношению к среде, потому что продукты их жизнедеятельности содержат восстановители, накопление которых делает среду все более восстановленной.

Количественное определение аэробов и анаэробов в субстратах возможно, но методически довольно сложно и выполняется, как правило, в специальных микробиологических лабораториях. Для оценки уровня окисленности (восстановленности) среды имеются более доступные методы. В частности, уровень восстановленности почвы, донных отложений и других субстратов можно ориентировочно определять с помощью аппликационного метода — автографии на фотобумаге.

Методика

Метод основан на восстановлении бромистого серебра, находящегося в эмульсии засвеченной фотобумаги, восстановленными веществами изучаемого субстрата. При этом в эмульсионном слое фотобумаги образуется множество частиц металлического серебра в виде черных и бурых пятен. Интенсивность окраски пятен тем больше, чем выше восстановленность среды в местах соприкосновения фотоэмульсии с почвой.

Поскольку восстановительные условия в придонных субстратах создаются во многом благодаря деятельности анаэробов, фотобумага тем самым регистрирует уровень активности этих микроорганизмов в грунте. Аэробы цвета фотобумаги не изменяют, она остается практически белой.

Таким образом, одновременно определяется и уровень восстановленности среды, и уровень активности анаэробных микроорганизмов в исследуемом субстрате.

Восстановленные и окисленные участки на фотобумаге четко различаются по цвету. Более темные пятна свидетельствуют о высокой концентрации восста-

новленных веществ — продуктов жизнедеятельности анаэробов. Слабоокрашенная поверхность на фотобумаге соответствует тем местам субстрата, где преобладают окислительные условия.

На отпечатках, называемых аппликациями, или автографиями, и получаемых при исследовании почв, распределение окисленных и восстановленных зон носит в основном очаговый характер. Черные, восстановленные участки фотобумаги, как правило, соответствуют скоплениям продуктов жизнедеятельности микроорганизмов вокруг мертвых органических остатков (например, соломы), где условия для развития анаэробов оказались благоприятными. Автографии илов обычно окрашены более равномерно.

Следует отметить, что исследования на искусственных средах с чистыми культурами анаэробных микроорганизмов показали, что различные их экологические группы создают разный уровень восстановленности среды. Так, сульфатредуцирующие бактерии, основу выделений которых составляет сероводород, окрашивают фотобумагу в черный или густо-коричневый цвет. Менее густая коричневая окраска пятен наблюдается в культурах клостридий, выделяющих метан, водород, ацетон и др. Еще слабее окраска фотобумаги в культурах плектридий.

Эти факты можно объяснить большой активностью сероводорода как восстановителя благодаря его хорошей растворимости (по сравнению, например, с молекулярным водородом или метаном) в воде.

Разумеется, в природных образцах почвы или ила потемнение фотобумаги есть суммарный результат деятельности всех групп анаэробов, живущих в них.

Аппликационный метод дает хорошие результаты при экологической диагностике почв техногенных территорий и при изучении состояния водоемов по донным отложениям.

Промышленные выбросы в большинстве своем ядовиты для почвенных микроорганизмов. Так, например, выбросы, содержащие соединения азота, угнетающе действуют на процессы аммонификации и нитрификации, способствуют созданию в почвах анаэробных условий, которые можно выявить с помощью фотоаппликаций.

В загрязненных прудах, озерах и реках, потерявших способность к самоочищению, вода обеднена кислородом, а донные отложения представляют собой ядовитый, сильно восстановленный субстрат, непригодный для жизни донных животных (например, червей, личинок комаров, поденок, ручейников).

При обследовании водоема аппликационный метод дает возможность выявить наиболее загрязненные его участки и выяснить причины загрязнения.

Перед отбором проб необходимо провести визуальное изучение объекта исследования (участка реки, пруда и т. п.), определить и отметить на карте-схеме объекта наиболее загрязненные участки (выходы стоков заводов и ферм, отстойники и т. п.), относительно чистые и чистые (прозрачная вода без запаха и пленок и т. п.).

Изучается водная и прибрежная растительность; при необходимости делается их гербарий. Отмечая на карте-схеме участки отбора, надо помнить одно правило: от частоты точек отбора зависят точность исследования и объективность оценки экологического состояния объекта. Из одной намеченной точки отбора рекомендуется брать не менее 2 — 3 образцов на расстоянии 20 — 30 см друг от друга.

Усредненный образец ила помещается в целый плотный полиэтиленовый пакет, в который заливается около 100 мл воды из обследуемого водоема. Пакет с образцом перевязывается, к нему прикрепляется этикетка (ее можно вложить в верхнюю часть пакета выше завязки), в которой указываются: дата и место отбора пробы, примерная глубина взятия образца, а также фамилия исследователя.

Пробы ила в зависимости от целей и задач исследования отбирают черпаком из поверхностного слоя непосредственно с берега или с лодки.

Техника определения уровня восстановленности субстрата с помощью автографии на фотобумаге состоит в следующем.

1. Образцы ила или почвы, взятые накануне, но не более чем за сутки до начала опыта, помещают в литровые или пол-литровые химические стаканы (или банки). Образцы почвы заливают дистиллированной водой, а илов — водой из исследуемого во-

доема до их полного насыщения. Для заполнения водой всех пор субстрата образцам дают выдержку около одного часа. Донные отложения должны быть покрыты примерно сантиметровым слоем воды.

2. Фотобумагу (глянцевую, тонкую, нормальную) нарезают в виде полос размером 4 x 9 см и после нумерации в соответствии с номерами образцов помещают вертикально во влажные образцы. Для этого торцом металлической линейки или ножом с широким лезвием делают в образце щель глубиной около 8,5 см и шириной 4—5 см, опускают в нее полоску фотобумаги, а затем ножом или линейкой прижимают субстрат к фотобумаге. Не рекомендуется держать фотобумагу на свету более 15—20 минут. Этого времени вполне хватит для ее нарезки, маркировки и установки в изучаемый субстрат.
3. После 72-часовой экспозиции фотобумагу извлекают из субстрата, быстро промывают в обычной, а затем дистиллированной воде, закрепляют в течение 5 минут в 25%-ном растворе гипосульфита и снова промывают.
4. Высушивают полоски на фильтровальной бумаге так, чтобы эмульсионный слой был сверху.

Чтобы результаты эксперимента с разными образцами можно было сравнивать, желательно пользоваться фотобумагой из одной и той же партии и закладывать ее в образцы на одно и то же время. Если образцы почвы или донных отложений взяты без нарушения их структуры, фотобумага покажет кроме уровня восстановления (густота окраски) еще и распределение восстановленных зон в образце.

8.2.4. Аошшешые методу

8.2.4.1. Вкус и привкус воды [37]

Вкус и привкус воды, обнаруживаемые непосредственно в воде (или для водоемов хозяйственно-питьевого назначения после хлорирования), не должны превышать 2 баллов.

Вкус и привкусы оценивают как качественно, так и количественно по интенсивности в баллах. Различают

четыре вида вкуса: соленый, горький, сладкий и кислый. Остальные вкусовые ощущения называют привкусами: хлорный, рыбный, металлический и т. п. Интенсивность вкуса и привкуса определяют по 5-балльной шкале так же, как и запах.

Вкус и привкус определяют в сырой воде при комнатной температуре и 60 °С. В воде открытых водоемов и источников сомнительных в санитарном отношении вкус воды устанавливают только после ее кипячения.

При исследовании в рот набирают 10 - 15 мл воды, держат несколько минут (*не проглатывать!*) и определяют характер и интенсивность привкуса.

8.2.4.2. Осадок [37]

Осадок характеризуют по следующим параметрам: нет, незначительный, заметный, большой. При очень большом осадке указывают толщину слоя в мм. По качеству осадок определяют как хлопьевидный, илистый, песчаный и т. п. с указанием цвета — серый, бурый, черный и др. Осадок в воде водоемов отмечают через 1 ч после взбалтывания пробы, в воде подземных источников — через 24 ч.

В период выпадения осадка качественно описывают осветление — незаметное, слабое, сильное, вода прозрачна.

8.2.4.3. Щелочность [37]

Под щелочностью понимают способность некоторых компонентов, содержащихся в воде, связывать эквивалентное количество сильной кислоты. Щелочность создают все катионы, которые в воде были уравновешены гидроксид-ионами, анионами слабых кислот (например, карбонаты, гидрокарбонаты). Щелочность определяется количеством сильной кислоты, необходимой для замещения этих ионов. Расход кислоты эквивалентен их общему содержанию в воде и выражает общую щелочность воды.

В обычных природных водах щелочность зависит в основном от присутствия гидрокарбонатов щелочноземельных металлов, в меньшей степени щелочных. В этом случае значение pH воды не превышает 8,3. Растворимые карбонаты и гидрокарбонаты повышают значение pH более 8,3.

Титриметрическое определение щелочности основано на титровании воды сильной кислотой. Количество раствора, необходимое для достижения рН 8,3, эквивалентно свободной щелочности, а для достижения рН 4,5 — общей щелочности. При рН меньше 4,5 ее щелочность равна нулю.

Конечную точку при титровании находят визуально. Щелочность, особенно свободную, следует определять не позднее чем через 24 ч. после отбора пробы. Результаты выражают в ммоль эквивалентов на 1 л, что соответствует числу миллилитров 0,1 М раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование 100 мл исследуемой воды.

При визуальном определении мешает интенсивная окраска воды. Ее устраняют, прибавляя активированный уголь и фильтруя пробы. Мутные воды фильтруют через бумажный мелкопористый фильтр. Для более точного определения щелочности предварительно вытесняют свободный углекислый газ, продувая воздух, так как высокие концентрации диоксида углерода мешают обнаружить переход окраски при титровании.

Для анализа потребуется:

1. Раствор соляной кислоты (0,1 М), который можно приготовить не из фиксаля, а приблизительной концентрации с последующим определением поправочного коэффициента к 0,1 М раствору HCl по карбонату натрия. Поправочный коэффициент К рассчитывают по формуле:

где V — объем 0,1 н раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование 20 мл 0,1 н раствора карбоната натрия.

2. Фенолфталеин, 0,5% раствор. В 50 мл 96% этилового спирта растворяют 0,5 г фенолфталеина и разбавляют 50 мл дистиллированной воды, добавляют по каплям 0,01 М раствор гидроксида натрия до появления заметной розовой окраски.
3. Метиловый оранжевый, 0,05% водный раствор.

Свободная щелочность. Ход определения. Отмеряют 100 мл исследуемой воды (при высокой щелочности

берут меньший объем и разбавляют до 100 мл прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой), прибавляют 2 капли 0,5% фенолфталеина и титруют на белом фоне 0,1 М раствором соляной кислоты до полного обесцвечивания.

Общая щелочность. Отмеривают 100 мл пробы, прибавляют 2 капли метилоранжа, затем продувают воздух в течение 2 — 3 мин и титруют 0,1 М раствором соляной кислоты на белом фоне до начала перехода окраски метилового оранжевого из желтой в оранжевую. Вновь продувают воздух 2 — 3 мин, и если возвращается первоначальная окраска, то дотитровывают. Титрование считают законченным, если после продувания воздуха окраска раствора не меняется.

Расчет свободной (С) и общей (Об) щелочности (ммоль эквивалентов в литре) производят по формулам:

$$„ = \frac{Ax K \times 0,1 \times 1000}{V} - \frac{Ax K \times 100}{V}$$

где А — объем 0,1 М раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование по фенолфталеину, мл;

К — поправочный коэффициент к 0,1 М раствору HCl;

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

$$\text{or } \frac{B \times K \times 0,1 \times 1000}{V} - \frac{B \times K \times 100}{V}$$

где В — объем 0,1 М раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование по метиловому оранжевому, мл;

К — поправочный коэффициент к 0,1 М раствору HCl;

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

Общая и свободная щелочность находятся в зависимости от количественного соотношения гидрокарбонат-, карбонат- и гидроксид-ионов. По величине свободной и общей щелочности можно косвенно вычислить количество этих ионов.

Расчет основан на предположении, что щелочность вызывается в основном ионными формами диоксида углерода и в меньшей степени гидроксид-ионами. Рас-

чет дает приблизительные результаты. В зависимости от соотношения свободной (С) и общей (Об) щелочности возможны следующие случаи расчета.

Величина свободной щелочности равна концентрации карбонат-ионов (ммоль-экв/л). Умножая значение свободной щелочности на 30 (эквивалент карбонат-иона), получаем содержание карбонат-ионов (мг/л).

Величина общей щелочности равна величине концентрации гидрокарбонат-ионов (ммоль-экв/л). Умножая значение общей щелочности на 61 (эквивалент гидрокарбонат-иона), получаем содержание гидрокарбонат-ионов (мг/л).

Таблица 8.20.

Соотношения для вычисления карбонат- и гидрокарбонат-ионов

Отношение между свободной (С) и общей (Об) щелочностью	Гидрокарбонаты, ммоль экв/л	Карбонаты, ммоль экв/л
$C=0$	Об	О
$2C < Об$	$Об - 2C$	$2C$
$2C = Об$	0	$2C$
$2 \text{ О } \leq C$	0	$2(Об - C)$
$C = Об$	0	0

8.2.4.4. Кислотность [37, 38]

Кислотностью называется содержание в воде веществ, вступающих в реакцию с гидроксид-ионами. Расход гидроксида выражает общую кислотность воды. В обычных природных водах кислотность в большинстве случаев зависит только от содержания свободного углекислого газа. Естественную часть кислотности создают также гуминовые и другие слабые органические кислоты. В этих случаях рН воды не бывает ниже 4,5.

В загрязненных водоемах может содержаться большое количество сильных кислот или солей за счет сброса промышленных сточных вод. В этих случаях рН может быть ниже 4,5. Часть общей кислотности, снижающей рН ниже 4,5, называется свободной.

Кислотность воды определяют титрованием раствором сильной щелочи. Количество титрованного раствора, израсходованного до получения рН 4,5, соответствует свободной кислотности; количество же, израсходованное до получения рН 8,3, — общей. Если рН > 8,3, то ее кислотность равна 0. Для определения кислотности воду титруют 0,1 М раствором NaOH. Ко-

нец титрования определяют визуально. Кислотность выражают в ммоль эквивалентов на 1 л. Определению мешает свободный хлор. Его устраняют добавлением тиосульфата натрия.

Свободная кислотность. Она определяется, если рН пробы < 4,5 (кислая реакция по метиловому оранжевому), т. е. проба содержит свободную кислоту. К 100 мл пробы добавляют 2 капли раствора метилового оранжевого и титруют на белом фоне 0,1 н раствором NaOH до появления желтой окраски индикатора.

Общая кислотность. Пробу объемом 100 мл титруют в присутствии 3 капель раствора фенолфталеина 0,1 М раствором едкого натра до появления розовой окраски индикатора, не исчезающей в течение 1 мин.

Расчет свободной (С) и общей (О) кислотности (ммоль-экв/л) проводят по формулам:

$$C = \frac{A \times K \times Ю \text{ О}}{V} \quad O = \frac{B \times K \times 1000}{V}$$

где А — объем 0,1 М раствора NaOH, израсходованного на титрование по метиловому оранжевому, мл;

В — то же по фенолфталеину, мл;

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

K — поправочный коэффициент к 0,1 М раствору NaOH, определяемый по формуле:

$$K = \frac{V_{HCl}}{20}$$

где V_{HCl} — объем 0,1 н раствора соляной кислоты (из фиксанала), израсходованной на титрование 20 мл 0,1 н раствора гидроксида натрия, мл.

8.2.4.5. Свинец [37, 40]

Свинец является одним из основных загрязнителей окружающей среды. Он обладает способностью поражать центральную и периферическую нервную систему, костный мозг и кровь, сосуды, генетический аппарат, нарушает синтез белка, вызывает малокровие и параличи. Большая концентрация свинца тормозит биологическую очистку сточных вод. Основными источниками загрязнения свинцом являются выхлопные газы автотранспорта и сточные воды различных производств. Допустимая концентрация свинца в воде — 0,03 мг/л.

$$C = a/Y(\text{мг/л}),$$

где **a** — содержание свинца в соответствующей пробирке шкалы, мг;

V — объем взятой на анализ воды, л.

Обнаружение ионов свинца

Качественное определение с *родизонатом натрия*. На лист фильтровальной бумаги нанести несколько капель исследуемого раствора и добавить 1 каплю свежеприготовленного 0,2% раствора родизоната натрия. В присутствии ионов свинца образуется синее пятно или кольцо. При добавлении 1 капли буферного раствора синий цвет превращается в красный. Реакция очень чувствительна: обнаруживаемый минимум 0,1 мкг.

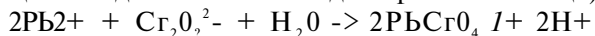
Количественное определение с дихроматом калия. Дихромат- и хромат-ионы образуют с ионами свинца малорастворимый хромат свинца желтого цвета. 0,5 — 1 л анализируемой воды упарить до объема 10 мл. К полученной пробе прилить 5 мл раствора азотной кислоты (1:2), нагреть на водяной бане в течение 15 мин., отфильтровать и в фарфоровой чашке выпарить. К сухому остатку прилить 2 мл 0,5% раствора ацетата натрия и 8 мл дистиллированной воды. Раствор перемешать и отфильтровать в пробирку. Подготовить стандартную шкалу (табл. 8.25).

Таблица 8.25.

Стандартная шкала растворов

№ пробирки	0	1	2	3	4	5
Стандартный раствор (мл)	0,00	0,05	0,10	0,30	0,50	0,80
0,5% раствор CH_3COONa	во все пробирки по 2 мл					
Дист. вода (мл)	8,00	7,95	7,90	7,70	7,50	7,20
Содержание свинца (мг)	0,00	0,005	0,010	0,030	0,050	0,080

Во все пробирки стандартной шкалы и в пробирку с пробой внести по 1 мл 50% раствора CH_3COOH и перемешать. Добавить по 0,5 мл 10% раствора дихромата калия (при наличии в исследуемой пробе ионов свинца выпадает желтый осадок хромата свинца):



Пробирки встряхнуть и через 10 мин. приступить к определению. Содержимое пробирок рассматривать сверху на черном фоне, верхнюю часть пробирок до уровня жидкости прикрыть со стороны света картоном.

Концентрация свинца в анализируемой воде рассчитывается по формуле:

Приготовление растворов

Буферный раствор. 1,9 г гидротартрата натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и 1,5 г винной кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ растворить в 100 мл дистиллированной воды.

Раствор дихромата калия. 10 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворить в 100 мл дистиллированной воды.

Стандартный раствор. 0,032 г $\text{Pb}(\text{NC})_3\text{H}$ растворить в 200 мл дистиллированной воды (1 мл раствора содержит 0,1 мг свинца).

Если для членов научного кружка доступны аналитические приборы, то они могут быть успешно применены для анализа катионов свинца в окружающей среде. Так, в вышеописанной методике вместо стандартной шкалы может быть применен фотоэлектроколориметр.

Хороших результатов при определении катионов свинца в окружающей среде можно добиться, применяя амперометрические методы анализа. Наиболее простым является метод амперометрического титрования ионов свинца раствором дихромата калия [41].

Для определения свинца этим методом можно использовать амперометрическую установку с платиновым вращающимся электродом. В ее состав входят: сосуд с исследуемым раствором, индикаторный и сравнительный электроды, микробюретка, микроамперметр, источник питания (батарея).

За счет разности потенциалов между электродами в системе возникает электрический ток, сила которого зависит от концентрации восстанавливающихся на катоде ионов свинца или дихромат-ионов (какой из этих ионов восстанавливается, зависит от pH раствора и приложенной разности потенциалов). Титрование проводят в ацетатном буфере (pH = 4,2). При добавлении в раствор титранта (раствора дихромата калия — *работать осторожно, не допуская разбрызгивания и разлива реактива!*) образуется малорастворимое соединение — хромат свинца, часть

„г,
Си/

ионов свинца связывается, и сила тока в цепи изменяется.

Изменение силы тока регистрируется микроамперметром. Точка эквивалентности определяется по излому кривой титрования.

Расчет концентрации ионов свинца проводят по формуле:

$$V_{\text{св}} = \frac{C_{\text{св}} \cdot V_{\text{т}}}{V_{\text{р.р.}}},$$

где $C_{\text{св}}$ — концентрация ионов свинца, моль/л;
 $C_{\text{т}}$ — концентрация раствора дихромата калия, моль/л;

$V_{\text{т}}$ — объем дихромата калия, пошедшего на титрование, мл;

$V_{\text{р.р.}}$ — объем исследуемого раствора, мл.

Чувствительность метода (0,01 мг/л) вполне достаточна для надежной регистрации превышения ПДК.

8.2.4.6. Обнаружение сероводорода, гидросульфидов и сульфидов [37]

Качественное определение в воде сероводорода и его солей можно проводить по наличию специфического запаха (пороговая концентрация восприятия запаха находится в пределах 0,1 — 0,3 мг/л) на месте отбора пробы, так как он быстро исчезает за счет окисления сероводорода.

Другой метод качественной оценки основан на реакции сероводорода и сульфидов с ионами свинца с образованием темного сульфида свинца. Определяют сероводород на месте отбора пробы.

Приготовление свинцовой бумаги. Бумагу готовят смачиванием фильтровальной бумаги 5% слабоподкисленным уксусной кислотой раствором ацетата свинца. После сушки бумагу, разрезанную на узкие полоски, хранят в банке с притертой пробкой.

Ход определения. В бутыл, наполненную на 3/4 исследуемой водой, помещают полоску свинцовой бумаги, смоченную дистиллированной водой, зажимая ее между пробкой и горлышком. Потемнение бумаги указывает на присутствие свободного сероводорода. При отрицательной реакции воду подкисляют. Потемнение бумаги при подкислении указывает на наличие сульфидов.

8.2.4.7. Обнаружение нефтепродуктов [37, 42]

Нефть — сложная смесь органических веществ.

Основные компоненты нефти:

- парафины (предельные углеводороды);
- циклопарафины (циклические предельные углеводороды);
- ароматические углеводороды;
- соединения серы, азота, металлоорганические комплексы;
- естественные радиоактивные элементы (уран, торий).

Нефтяные загрязнения (табл. 8.21) чаще возникают из-за экологически неграмотной деятельности человека.

Таблица 8.21.

Поступление нефти в океаны (млн. т/год) [40]

Источники	Среднее поступление
Естественный выход	0,6
Прибрежная добыча	0,08
Транспортировка	2,13
Береговые очистительные предприятия	0,2
Атмосфера	0,6
Муниципальные сбросы	0,3
Индустриальные сбросы	0,3
Смыв с городских территорий	» 0,3
Вывос реками	1,6
Итого	6,11

После разгрузки нефтеналивные суда заполняют морской водой, которая образует с нефтепродуктами устойчивую эмульсию. Эту эмульсию затем сливают в море недалеко от порта. Попавшая в море или океан нефть быстро растекается в виде тонкой пленки, препятствующей поступлению в воду свободного кислорода.

Часть нефти, оказавшаяся в водоеме, дает с водой эмульсию, губительно действующую на живые организмы. При концентрациях, больших 0,05 мг/л, уменьшается количество фитопланктона, погибает молодь. Вредное воздействие особенно губительно для обитателей прибрежной зоны и мелководья.

Наибольшую опасность для живых организмов представляют ароматические углеводороды, содержащиеся в нефти, их присутствие в количествах 10^{-6} —

10⁻⁵ % вызывает быстрые и нередко существенные изменения в биологической среде водоема, за счет чего происходит нарушение тонко сбалансированных процессов в цепях питания.

Морские хищники, например, охотятся на мелких животных и рыб, реагируя на выделяемые ими органические вещества, концентрация которых в морской воде составляет 10⁻⁸ — 10⁻⁷ %.

Ароматические компоненты нефти подавляют работу соответствующих рецепторов морских хищников, нарушают важные для отлаженной работы экосистем процессы.

При авариях на нефтеналивных судах и при значительных выбросах нефти может происходить практически полное вымирание морских рыб, птиц и других животных.

Простейшие способы обнаружения примесей нефти.

Признаки наличия нефтепродуктов в воде:

- радужная пленка на поверхности воды;
- масляное пятно на фильтровальной бумаге после высыхания нанесенной пробы воды;
- обесцвечивание подкисленного раствора перманганата калия.

Обнаружение загрязнения водоемов пленочной нефтью проводят визуально-описательно как показатель «плавающие примеси» по приведенной ниже шкале (табл. 8.22).

Таблица 8.22.

Оценка загрязнения водоемов пленочной нефтью [42]

Внешний вид водоема	Балл
Отсутствие пленок и пятен	
Отдельные пятна и серые пленки на поверхности воды	
Пятна и радужные пленки на поверхности воды. Отдельные промазки нефти по берегам и прибрежной растительности. Купаться неприятно из-за нефти	
Нефть в виде пятен и пленок покрывает большую часть поверхности водоема. Берега и прибрежная растительность вымазаны нефтью. Купаться невозможно из-за присутствия нефти	
Поверхность реки покрыта нефтью, видимой и во время волнения. Берега и прибрежные сооружения вымазаны нефтью. Купаться невозможно	

8.2.4.7. Обнаружение фенолов [37].

Фенол, оксibenзол, карболовая кислота C₆H₅OH — бесцветные, розовеющие при хранении кристаллы с характерным запахом. Обладает слабокислыми свойствами, в воде растворяется плохо, образуя азеотропную смесь.

Применяют для производства фенолформальдегидных смол (бакелитов), капролактама, пикриновой кислоты, всевозможных красителей, пестицидов, лекарств, как антисептик для дезинфекции. На основе фенола синтезируются алкилфенолы, которые служат присадками к высококачественным маслам и сырьем для производства поверхностно-активных веществ.

Фенол и его производные — сильные яды. Механизм отравления таков: блокируются сульфгидрильные группировки жизненно важных ферментов, а в итоге нарушаются окислительно-восстановительные реакции в клетках организма.

Пары фенола в воздухе становятся опасными при концентрации > 0,001 мг/л. Почти 90% паров задерживается в легких. При сублетальном хроническом отравлении раздражаются дыхательные пути, появляются тошнота, мышечная слабость и потливость.

ПДК фенола варьирует от 0,1 мг/л в нехлорированной воде до 0,001 мг/л в хлорированной. Такая разница не случайна. Основным методом обеззараживания воды в нашей стране — это хлорирование. При этом фенол, если он присутствует в воде, превращается в пентахлорфенол (в 250 раз более токсичный, чем фенол) и 2,4,6-трихлорфенол (канцероген). А дальнейшее превращение этих веществ ведет к диоксинам.

Все промышленные стоки, которые могут содержать фенол, подлежат обязательной очистке. К сожалению, фенол часто, минуя очистку, попадает в реки и озера. А кроме того, фенол может образовываться в водоемах при гниении остатков древесины. Особенно опасны затопленные вырубki лесов, заторы бревен на лесосплавах. В воде фенол интенсивно поглощает кислород, возникают заморы, вода становится неприятной на вкус, а рыба, накапливая фенол в тканях, превращается в несъедобную.

Лабораторные методы определения фенолов трудоемки, длительны и требуют специальных приборов

и реактивов. Самое простое определение — качественное (по появлению запаха хлорфенолов).

Качественное определение. В коническую колбу емкостью 200 мл вносят 100 мл исследуемой воды и затем добавляют раствор хлорной извести (**Осторожно!**) или хлорную воду в небольшом объеме. Через 10 мин определяют (сначала на холоде, потом при нагревании), появился ли характерный для хлорфенолов «аптечный» запах.

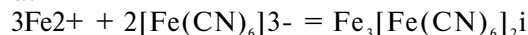
8.2.4.9. Качественное обнаружение катионов тяжелых металлов в воде [8]

Находящиеся в питьевой воде и в поверхностных водах примеси тяжелых металлов, как правило, имеют очень малые концентрации (10^{-6} — 10^{-8} моль/л). Для того чтобы определить присутствие этих загрязнителей с помощью качественных реакций, следует предварительно провести концентрирование примесей (например, вымораживанием или каким-либо другим способом). При выполнении качественных реакций необходимо строго придерживаться условий, при которых данная реакция протекает и дает заметный аналитический эффект. Для сравнения следует взять эталонный раствор, содержащий ПДК определяемого иона, или приготовить серию стандартных растворов с известными концентрациями.

Железо. Предельно допустимая концентрация общего железа в воде водоемов и питьевой воде 0,3 мг/л, лимитирующий показатель вредности органолептический.

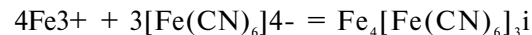
Общее железо. В пробирку помещают 10 мл исследуемой воды, прибавляют 1 каплю концентрированной азотной кислоты, несколько капель раствора пероксида водорода и примерно 0,5 мл раствора роданида калия. При содержании железа 0,1 мг/л появляется розовое окрашивание, а при более высоком — красное.

Железо (II). Гексацианоферрат (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ в кислой среде (pH - 3) образует с катионом Fe^{2+} осадок турнбулевой сини темно-синего цвета:



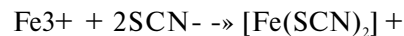
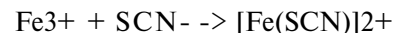
К 1 мл исследуемой воды добавить 2 — 3 капли раствора серной кислоты и 2 — 3 капли раствора реактива.

Железо (III). 1. Гексацианоферрат (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ в слабокислой среде с катионом Fe^{3+} образует темно-синий осадок берлинской лазури:



К 1 мл исследуемой воды прибавить 1 — 2 капли раствора соляной кислоты и 2 капли раствора реактива.

2. Роданид аммония NH_4SCN или калия $KSCN$ образуют в кислой среде с Fe^{3+} роданиды железа, окрашенные в кроваво-красный цвет. В зависимости от концентрации роданид-иона могут образовываться комплексы различного состава:



К 1 мл исследуемой воды прибавить 2 — 3 капли раствора соляной кислоты и 2 — 3 капли раствора реактива.

Колориметрический экспресс-метод

1. Железо (III). К 5 мл исследуемой воды прибавить 3 капли роданида аммония (или калия), перемешать и сравнить окраску пробы со шкалой (табл. 8.23).

2. **Общее железо.** К 5 мл исследуемой воды прибавить 1 каплю бромного раствора и 3 капли раствора соляной кислоты. Через 5 мин. прибавить 3 капли раствора роданида аммония (калия), перемешать и сравнить со шкалой (табл. 8.23).

3. Железо (II). Определяют расчетным путем — по разности между содержанием общего железа и железа (III).

Таблица 8.23.

Шкала для определения железа

Fe, мг/л	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
Р-р № 1, мл	1,0	1,7	3,2	4,7	6,2	7,8	9,2	10,4	11,6
Р-р № 2, мл	0,7	1,7	3,4	5,1	7,0	9,0	11,1	13,7	16,3

Вода

до 50 мг

Приготовление растворов

Роданид аммония. 3,8 г NH_4SCN растворить в 100 мл дистиллированной воды.

Гексацианоферрат (III) калия. 5,5 г $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_1\text{H})_6]$ растворить в 100 мл дистиллированной воды.

Гексацианоферрат (II) калия. 5,25 г $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ растворить в 100 мл дистиллированной воды.

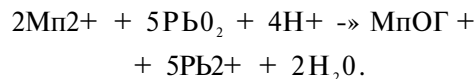
Бромный раствор. К 2,5 г KBrO_3 прибавить 5 г KBr и растворить в 100 мл дистиллированной воды.

Раствор № 1. К 2 мл 10% раствора хлорида платины прибавить 10 мл концентрированной соляной кислоты и довести до 100 мл дистиллированной водой.

Раствор № 2. 2,5 г $\text{COCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворить в 50 мл дистиллированной воды, прибавить 10 мл концентрированной соляной кислоты и довести объем до 100 мл.

Марганец. ПДК марганца в воде водоемов 0,1 мг/л, лимитирующий показатель вредности органолептический.

Качественное обнаружение. В колбу помещают 25 мл исследуемой воды, подкисляют несколькими каплями 25% азотной кислоты, прибавляют по каплям 2% раствор нитрата серебра до тех пор, пока продолжается помутнение. Затем вводят 0,5 г персульфата аммония или несколько кристалликов диоксида свинца, нагревают до кипения. В присутствии марганца при концентрации 0,1 мг/л и выше появляется бледно-розовая окраска:



Медь. ПДК меди в воде 0,1 мг/л, лимитирующий показатель вредности органолептический.

Качественное обнаружение.

Первый способ. В фарфоровую чашку поместить 3 — 5 мл исследуемой воды, осторожно выпарить досуха и на периферийную часть пятна нанести каплю концентрированного раствора аммиака. Появление интенсивно-синей или фиолетовой окраски свидетельствует о присутствии Cu^{2+} :



Второй способ. 5 — 10 мл исследуемой воды встряхнуть в цилиндре с небольшим количеством (10 — 20 мг) адсорбента — фторида кальция или талька. Ионы меди (II), находящиеся в воде, адсорбируются на его поверхности. Осадок отделить, осторожно слив воду, поместить на часовое стекло или в углубление на фарфоровой пластинке. Рядом для сравнения нанести каплю дистиллированной воды («холостой опыт»). К испытуемому осадку и воде одновременно прибавить по капле раствора хлорида железа (III) и по капле 0,2 М раствора тиосульфата натрия, перемешать стеклянной палочкой и сравнить скорость обесцвечивания обеих проб.

В «холостом опыте» наблюдается медленное обесцвечивание интенсивно окрашенного в фиолетовый цвет комплексного аниона $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_2)_3]^{2-}$; в присутствии же ионов меди, играющих роль катализатора, фиолетовый раствор обесцвечивается моментально.

Количественное определение. К 7,5 мл сконцентрированной пробы прибавить 2,5 мл концентрированного раствора аммиака, перемешать, визуально сравнить окраску со шкалой стандартных растворов (табл. 8.24) или определить содержание ионов меди на фотоэлектроколориметре. Чувствительность метода невысока, поэтому исследуемая вода должна быть сконцентрирована не менее чем в 20 — 30 раз.

Таблица 8.24.

Шкала для определения ионов меди

ОЛ	мг/л	5	10	30	50	70	90	100
Стандартный раствор, мл	0,1	0,2	0,6	1,0	1,4	1,8	2,0	
Р-р аммиака					по 2,5 мл			
Вода					до 10 мл			

Приготовление растворов

0,2 М раствор тиосульфата натрия. 0,5 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворить в 100 мл дистиллированной воды.

Раствор хлорида железа (III). 4,5 г соли растворить в 100 мл дистиллированной воды.

Стандартный раствор. 1,95 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворить в 1 л дистиллированной воды (в 1 мл раствора содержится 0,5 мг меди).

Ртуть. ПДК ртути в воде водоемов 0,0005 мг/л, лимитирующий показатель вредности санитарно-токсикологический.

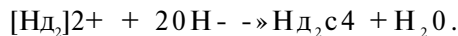
Количественные методы определения ртути в воде трудоемки, поэтому в школьных условиях можно ограничиться качественными методами анализа. В связи с тем, что ПДК ртути очень низка, особое внимание должно быть уделено концентрированию анализируемой пробы.

Ртуть (I) и ртуть (II). На стеклянную пластинку поместить по капле испытуемой пробы, азотной кислоты и раствора дифенилкарбазида. В присутствии ионов ртути (I и II) появляется интенсивно-синее окрашивание раствора.

Ртуть (I). Хромат калия дает с катионами одновалентной ртути красный осадок хромата ртути:

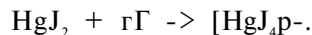
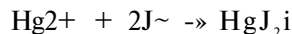


а гидроксиды — черный осадок оксида ртути (I):



В две пробирки поместить по 1 мл исследуемой воды; в первую пробирку добавить 1 — 2 капли раствора хромата калия, а в другую — 1–2 капли раствора щелочи. Появление красного и черного осадков свидетельствует о наличии в пробе ионов ртути (I).

Ртуть (II). В пробирку поместить 4 — 5 капель испытуемой воды и осторожно опустить палочку, смоченную раствором иодида калия. Вокруг палочки образуется ярко-красное кольцо иодида ртути, которое быстро исчезает:



Приготовление растворов

Раствор иодида калия. 0,83 г KI растворяют в 10 мл дистиллированной воды.

Раствор дифенилкарбазида. 0,1 г реактива растворяют в 10 мл 96% этилового спирта.

Раствор хромата калия. 0,48 г K₂CrO₄ растворяют в 10 мл дистиллированной воды.

8.2.4.10. Остаточный хлор в водопроводной воде [37]

Для обеспечения надежности обеззараживания воды необходимо, чтобы после завершения процесса хлорирования в ней содержалось 0,3 — 0,5 мг/л свободного остаточного хлора.

В коническую колбу емкостью 500 мл наливают 250 мл водопроводной воды (перед отбором пробы воды следует пропускать ее из крана длительное время), 10 мл буферного раствора с pH 4,6 и 5 мл 10% раствора иодида калия. Затем титруют выделившийся иод 0,005 н раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски, приливают 1 мл 1% раствора крахмала и титруют раствор до исчезновения синей окраски.

Содержание остаточного хлора в воде (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V_i \cdot K \cdot 0,177 \cdot 1000}{V} \quad (\text{мг/л}),$$

где V_i — объем 0,005 н раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, мл;

K — поправка к концентрации тиосульфата;

0,177 — масса активного хлора, соответствующая 1 мл 0,005 н раствора тиосульфата натрия, мг;

V — объем воды, взятой для анализа, мл.

Приготовление буферного раствора. Для приготовления буферного ацетатного раствора с pH 4,6 смешивают 102 мл 1 М раствора уксусной кислоты (60 г 100% кислоты в 1 л воды) и 98 мл 1 М раствора ацетата натрия (136,1 г кристаллической соли в 1 л воды) и доводят объем до 1 л прокипяченной дистиллированной водой.