МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ,
НАУКИ И КАДРОВОЙ ПОЛИТИКИ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
ОРДЕНОВ ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
И ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ

# ГИДРОХИМИЯ

*Рекомендовано учебно-методическим объединением
в сфере высшего образования Республики Беларусь
по образованию в области сельского хозяйства
в качестве учебно-методического пособия
для студентов учреждений образования, обеспечивающих
получение общего высшего образования по специальности
6-05-0831-01 Водные биоресурсы и аквакультура*

Горки
Белорусская государственная
сельскохозяйственная академия
2025

УДК 556.114(075.8)
ББК 26.22 я73
Г46

*Рекомендовано методической комиссией*
*факультета биотехнологии и аквакультуры*
*23.06.2025 (протокол № 10)*
*и Научно-методическим советом*
*Белорусской государственной сельскохозяйственной академии*
*25.06.2025 (протокол № 11)*

Авторы:
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *О. В. Поддубная*;
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *И. В. Ковалева*;
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *Н. В. Максименко*;
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *М. Н. Шагитова*

Рецензенты:
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *А. В. Астренков*;
кандидат сельскохозяйственных наук *А. В. Беспалый*

Г46 **Гидрохимия** : учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Н. В. Максименко, М. Н. Шагитова. – Горки : Белорус. гос. с.-х. акад., 2025. – 199 с.
ISBN 978-985-882-698-7.

Приведена краткая и доступная информация для самостоятельной работы по изучению дисциплины «Гидрохимия». Комплексно рассмотрены теоретические вопросы курса, что позволит студентам понять и усвоить материал, который изложен в соответствии с современным уровнем изучения гидрохимии и требованиями, предъявляемыми к подготовке высококвалифицированных специалистов. В лабораторном практикуме представлены работы, которые знакомят студентов с техникой химического эксперимента, методами качественного и количественного анализа природных вод. Лабораторные работы подобраны с учетом доступности исследуемого материала, реактивов и оборудования, возможности выполнения в научных исследованиях.

Для студентов учреждений образования, обеспечивающих получение общего высшего образования по специальности 6-05-0831-01 Водные биоресурсы и аквакультура.

**УДК 556.114(075.8)**
**ББК 26.22 я73**

**ISBN 978-985-882-698-7**

© Белорусская государственная сельскохозяйственная академия, 2025

# ВВЕДЕНИЕ

Гидрохимия – наука, изучающая химический состав природных вод и изменение его под влиянием естественных и антропогенных факторов и использующая гидрохимические методы исследования.

Изучение качественного и количественного химического состава воды позволяет определить возможность ее практического применения и дает возможность повышать уровень продуктивности рыбоводства. Значение гидрохимических исследований возрастает и в связи с увеличением загрязнения водоемов. Грамотное и квалифицированное ведение рыбоводного хозяйства невозможно без знания основ гидрохимии и ее методов. Поэтому важно, чтобы в процессе обучения студент освоил современные и перспективные методики определения качества воды и приобрел практические навыки проведения лабораторных анализов.

Основная цель изучения дисциплины «Гидрохимия» состоит в том, чтобы студенты овладели основами гидрохимии и гидрохимическими методами исследования, развили и закрепили академические и социально-личностные компетенции.

Основными задачами дисциплины являются: изучение теоретических основ, классификаций природных вод, гидрохимии водоемов, принципов организации и проведения исследований на водных объектах, методов контроля загрязнений водных объектов и методов их очистки.

В учебно-методическом пособии, составленном в соответствии со стандартами и объемом учебной программы, студентам предлагается теоретический минимум по дисциплине «Гидрохимия» и методика решения задач по основным темам, что позволит самостоятельно и качественно выполнить задания.

Теоретическое изучение вопросов программы основывается на учебных пособиях и учебниках, приведенных в списке литературы. Построение контрольных заданий рассчитано на постепенное усвоение студентами всех тем разделов.

В процессе преподавания учебной дисциплины студентам для самостоятельной работы рекомендуется последовательное более глубокое изучение следующих тем:

1. Ионообменные процессы в водных растворах.

2. Виды сорбционных процессов.

3. Дисперсные системы и их свойства.

4. Факторы, определяющие химический состав природных вод.

5. Гидрохимия рек, озер и искусственных водоемов.

6. Методы очистки водоемов от загрязнения.

Краткий конспект курса будет полезен при повторении материала в период подготовки к зачету.

Список литературы включает наиболее доступные и написанные на современном уровне учебные пособия. Большой ее перечень позволяет студентам пользоваться теми учебными пособиями, которые имеются в интернет-доступе.

Авторы надеются, что такой подход к процессу обучения позволит студентам лучше понять и качественно усвоить материал курса гидрохимии и в конечном счете даст возможность легко получить зачет.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ


1. Алекин, О. А. Основы гидрохимии: учеб. пособие / О. А. Алекин. – Л.: Гидрометеоиздат, 1970. – 296 с.

2. Водная стратегия Республики Беларусь на период до 2030 года, РУП «ЦНИИ комплексного изучения водных ресурсов», Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды РБ, Минск, http://www.minpriroda.gov.by/ru/new_url_1649710582-ru/.

3. Власов, Б. П. Антропогенная трансформация озер Беларуси / Б. П. Власов. – Минск, 2004. – 78 с.

4. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: учеб. пособие / И. М. Жарский. – Минск: Аверсев, 2004. – 397 с.

5. Зенин, А. А. Гидрохимический словарь / А. А. Зенин, И. В. Белоусова; под ред. А. М. Никанорова. – Л.: Гидрометеоиздат, 1988. – 240 с.

6. Логинов, В. Ф. Водный баланс речных водосборов Беларуси / В. Ф. Логинов, А. А. Волчек. – Минск: Тонпик, 2006. – 146 с.

7. Лопух, П. С. Гідралогія сушы / П. С. Лопух. – Минск: БГУ, 2009. – 129 с.

8. Методы химического анализа объектов природной среды / А. А. Федоров [и др.]. – М.: КолосС, 2008. – 118 с.: ил.

9. Никаноров, А. М. Гидрохимия: учебник / А. М. Никаноров. – СПб.: Гидрометеоиздат, 2001. – 444 с.

10. Прожорина, Т. И. Практикум по курсу «Гидрохимия»: учеб.-метод. пособие: в 2 ч. / Т. И. Прожорина. – Воронеж: ИПЦ ВГУ, 2007. – Ч. 1. – С. 27.

11. Полякова, А. В. Гидрохимия / А. В. Полякова. – М.: Географический факультет МГУ, 2009. – 164 с.

12. Решетняк, О. С. Гидрохимия и охрана водных ресурсов : учеб. пособие / О. С. Решетняк, А. М. Никаноров е. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Южный федеральный университет, 2018. – 135 с.: ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=500005 (дата обращения: 15.02.2025).

13. Справочник по гидрохимии / под ред. А. М. Никанорова. – Л.: Гидрометеоиздат, 1989. – 392 с.

# Раздел I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГИДРОХИМИИ

## 1. ИЗУЧЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ

### 1.1. Гидрохимия как наука. Состояние водных ресурсов в Беларуси

Гидрохимия относится к числу прикладных химических дисциплин и имеет самостоятельную значимость, поскольку гидрохимические методы анализа являются по существу основными методиками при гидробиологических, ихтиологических и санитарно-гидробиологических исследованиях. Ознакомление, а также практическое применение физико-химических методов анализа воды для контроля за ее качеством составляют основу курса и являются необходимым аспектом для подготовки квалифицированных специалистов специальности 6-05-0831-01 Водные биоресурсы и аквакультура.

По определению известного гидрохимика О. А. Алекина, гидрохимией называется наука, изучающая химический состав природных вод и его изменения во времени и пространстве в закономерной связи с химическими, физическими и биологическими процессами. Гидрохимия тесно связана с геохимией и гидрогеологией. Ее задачей является установление химического состава основных элементов экосистем океанов и морей, процессов биогеохимической трансформации и эволюции.

Теоретическое значение гидрохимии заключается в изучении круговорота веществ в природе, в выяснении роли некоторых растворенных в подземных водах компонентов, в образовании полезных ископаемых.

Гидрохимические исследования водных объектов озер, водохранилищ, рек, прудов все больше входят в практику прудового рыбоводства. Каждое рыбоводное хозяйство должно иметь лабораторию для выполнения гидрохимических определений. Цель учебной дисциплины «Гидрохимия» – подготовка высококвалифицированных специалистов с необходимыми практическими и теоретическими знаниями в области гидрохимического анализа.

Гидрохимия изучает химический состав природных вод и закономерности его изменения под влиянием физических, химических и биологических воздействий. Гидрохимия тесно связана с геохимией и гидрогеологией. Ее задачей является установление химического соста-

ва основных элементов экосистем океанов и морей, процессов биогеохимической трансформации и эволюции. Минеральные ресурсы Мирового океана можно разделить на те, которые находятся в самой воде, и те, которые добываются с его дна. Ценнейший ресурс Мирового океана – сама вода, которая содержит 75 химических элементов. Из нее в промышленных масштабах извлекают магний, натрий, хлор и бром. Есть даже золото – в среднем 4 мг/м$^3$, что в тысячу раз меньше промышленного содержания.

Теоретическое и практическое значение гидрохимии очень велико. По своим физическим, химическим и биологическим свойствам вода занимает исключительное положение в природе. Все явления в литосфере, биосфере и атмосфере совершаются с участием воды. С различных позиций воду изучают специалисты разных профилей – физики, астрофизики, химики, гидрохимики, гидрологи, гидрогеологи, биохимики и др. Одной из важнейших проблем гидрохимии является познание происхождения ионного состава воды. С решением этой сложной проблемы связано изучение разнообразных процессов, происходящих в природных водах, естественных и искусственных факторов, влияющих на минерализацию и состав воды, изучение взаимодействия воды с породами, биотой, установление общих закономерностей формирования химического состава природных вод и выяснение генезиса различных химических типов вод земной коры. Теоретическое значение гидрохимии заключается также в изучении круговорота веществ в природе, в выяснении роли некоторых растворенных в подземных водах компонентов, в образовании полезных ископаемых.

Вода играет исключительно важную роль в природе, в жизнедеятельности растений, животных и человека. В настоящее время около 2,5 млрд. человек (более 30 % населения Земли) живут в регионах с дефицитом воды. Увеличение численности населения и рост спроса на продовольствие и энергию усугубят проблемы нехватки воды. Чрезвычайную важность воды также подтвердила пандемия COVID-19, поскольку доступ к безопасной питьевой воде, надлежащая санитария и гигиена являются одними из составляющих первой линии защиты в отсутствие вакцины, особенно во многих развивающихся странах.

Кроме обеспечения водой населения и промышленности, огромное значение имеет сельскохозяйственное водоснабжение для животноводства и искусственного орошения земель в целях успешного выращивания сельскохозяйственных культур и получения высоких урожаев. Только для производства тонны зерна необходимо 1000 м$^3$ воды,

картофеля – 500–1500 м$^3$, куриного мяса – 3500–5000 м$^3$, говядины – от 15000 до 70000 м$^3$ воды.

Водные ресурсы являются национальным достоянием во всех странах мира, обеспеченность ими – ключевой показатель устойчивого развития общества в социальных, экономических и экологических аспектах. Общее количество воды составляет $1{,}4 \cdot 10^{18}$ т, она покрывает примерно четыре пятых площади земной поверхности. Вода входит в состав многих минералов, горных пород и почвы. Она играет исключительно важную роль в природе, в жизнедеятельности растений, животных и человека. На долю воды приходится приблизительно $^2/_3$ массы человеческого тела. Многие пищевые продукты (овощи, фрукты, молоко, яйца, мясо) на 95–65 % состоят из воды. Существует девять установленных изотопов воды, из них $H_2{}^{16}O$ составляет 99,73 % (мол. доли), а $H_2{}^{18}O$ – 0,2 %. Небольшая доля приходится на тяжелую воду $D_2O$ (отношение атомов H/D лежит в пределах 5500–9000). В воде имеется очень небольшое количество радиоактивного изотопа ($T_2O$).

По подсчетам М. И. Львовича, общие запасы воды оцениваются в 1,5–1,6 млрд. км$^3$. В Мировом океане сосредоточено 98,3 %, или 1,372 млрд. км$^3$ воды. Поверхность суши Земли занимает 29,2 %, а водные запасы составляют всего 1,7 %. По качественному составу в основном преобладают соленые воды (92,2 % от общего запаса), объемы пресной воды оцениваются в 35 млн. км$^3$, и распределяется она следующим образом: в ледниках связано 85 %, в подземных водах – 14, в озерах и водохранилищах – 0,6, в почве – 0,3, в виде паров в атмосфере – 0,05, в реках – 0,05 %.

В Республике Беларусь реки водосборных бассейнов несут свои воды в двух направлениях: одни текут на север и северо-запад, впадая в Балтийское море (например, Западная Двина / Д*а*угава, Неман и Западный Буг), другие – на юг и юго-восток, устремляясь к Черному морю (например, Днепр и Припять). При этом на реки бассейна Черного моря приходится около 55 % объема поверхностного стока, а бассейна Балтийского моря – остальной объем.

Сеть больших и средних рек в сочетании с приблизительно 10 000 озер гарантируют достаточно высокий уровень обеспеченности страны пресноводными ресурсами. Из 57,9 млрд. м$^3$ стока рек, протекающих по территории Беларуси, 58 % формируется в стране (Минприроды, 2018 [1]). В среднем за год большие и средние реки Беларуси проносят около 57,9 км$^3$ пресной воды по территории страны. Общий речной

сток может достигать 92,4 км$^3$, а также падать до 37,2 км$^3$ в год (Деревяго И. и Дубенок С., 2020 [2]).

Учитывая относительное изобилие ресурсов речного стока и небольшое население страны (9,5 млн. жителей), удельная обеспеченность водными ресурсами в Беларуси составляет 3 590 м$^3$ воды на человека в год (UNECE, 2016 [3]). Это выше, чем в более крупных соседних странах (Польше и Украине), но несколько уступает меньшим по территории Латвии и Литве.

По данным Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды, Беларусь относится к государствам со средней водообеспеченностью. По территории республики протекает более 20 тыс. рек и речушек общей протяженностью 90,6 тыс. км. Наши реки принадлежат бассейнам двух морей – Балтийскому и Черному. Статус крупных носят семь рек: Западная Двина, Неман, Вилия, Днепр, Березина, Сож, Припять. Суммарный сток в средневодный год составляет 58 км$^3$, в годы избыточного выпадения осадков – 96 км$^3$ и в засушливые годы – 36 км$^3$. Кроме рек, к поверхностным водам относятся озера (11 тыс.) и водохранилища (сооружено 136). Общая площадь водного зеркала водоемов составляет 2 тыс. км$^2$, а запасы воды – 6–7 км$^3$. Самые крупные озера – Нарочь (площадь 80 км$^2$), Освейское (52,8 км$^2$) и Червоное (43,6 км$^2$). Самое глубокое озеро – Долгое, его нижняя точка расположена на глубине 53,6 м. Беларусь обладает значительными ресурсами подземных вод. Они оцениваются в 49,6 млн. м$^3$ в сутки.

Беларусь располагает достаточными ресурсами возобновляемых поверхностных и подземных вод для удовлетворения как текущих, так и ожидаемых в перспективе потребностей в воде. Поверхностные водные ресурсы представлены в республике главным образом речным стоком, который в средние по водности годы составляет 57,9 км$^3$. Около 55 % годового стока приходится на реки бассейна Черного моря и соответственно 45 % – Балтийского. Водосбор бассейна р. Днепр в пределах Республики Беларусь имеет площадь 116,4 тыс. км$^2$. Из этой площади 63,7 тыс. км$^2$ приходится непосредственно на р. Днепр и его притоки (реки Березина, Сож и Ипуть), впадающие на территории республики, а 52,7 тыс. км$^2$ – на р. Припять, впадающую в Днепр на территории Украины. С учетом транзитной зоны (в пределах России и Украины) общая водосборная площадь Днепра и Припяти до границы с Украиной составляет 217 тыс. км$^2$.

В многоводные годы общий речной сток увеличивается до 92,4 км$^3$, а в маловодные (95 % обеспеченности) снижается до 37,2 км$^3$ в год.

Одной из наиболее значимых проблем бассейна р. Днепр, препятствующей устойчивому использованию пойменных территорий, являются наводнения. Наиболее остро данная проблема проявляется в бассейне р. Припять, где почти ежегодно затоплению подвергаются более 400 тыс. га. Интенсивное освоение пойменных территорий, включая строительство транспортных коммуникаций, гидротехническое и мелиоративное строительство, рост населенных пунктов и другие виды хозяйственной деятельности привели к повышению хозяйственной ценности пойменных земель и, как следствие, – к увеличению среднемноголетних ущербов от наводнений. Большие наводнения за последние годы были отмечены в 1956, 1958, 1974, 1979, 1993, 1999 гг.

Общий объем воды, аккумулированной в озерах, оценивается в 6–7 км$^3$; объем водохранилищ – 3,1 км$^3$. Естественные ресурсы подземных вод составляют 15,9 км$^3$. Отбор вод на хозяйственные нужды не превышает 5–7 % от ежегодно возобновляемых водных ресурсов. Отличительной особенностью водных ресурсов Республики Беларусь является их принадлежность к бассейнам Черного и Балтийского морей, обусловливающая тесные территориальные и хозяйственные связи с сопредельными странами (Россией, Украиной, Польшей, Литвой и Латвией), и необходимость выполнения определенных международных обязательств, поскольку до 80 % стока рек формируется на территории Беларуси.

Подземные воды распространены на территории Беларуси повсеместно. Их естественные ресурсы составляют 15,9 км$^3$ в год (43560 тыс. м$^3$/сут). Подземные воды характеризуются в основном благоприятными условиями формирования естественных ресурсов, обеспеченных инфильтрацией атмосферных осадков. На территории республики разведано 243 месторождения и участка подземных вод, по которым утверждены запасы подземных вод в количестве 6643,72 тыс. м$^3$/сут. На базе утвержденных запасов работает 132 групповых водозабора для водоснабжения 73 городов, промышленных центров и крупных населенных пунктов. Суммарный водоотбор из подземных источников по этим водозаборам составляет 1857,3 тыс. м$^3$/сут. Общий водоотбор подземных вод по республике (с учетом водоотбора из неутвержденных запасов) составляет 2992,5 тыс. м$^3$/сут.

Нужды сельского хозяйства являются второй по значимости целью водопользования, на которую в 2020 г. приходилось 379 млн. м$^3$, или 32,1 % от общего объема используемой воды.

Приоритетным водопользованием в сельском хозяйстве является мелиорация земель, рыборазведение и водоснабжение для производства сельскохозяйственной продукции. Водоснабжение на нужды сельского хозяйства осуществляется как из подземных, так и из поверхностных источников. Для создания и поддержания оптимального для сельскохозяйственных растений, лесов и иных насаждений режима почв используется свыше 165 тыс. км каналов и водоприемников, около 5 тыс. км защитных и ограждающих дамб, 1074 пруда и водохранилища и других объектов инженерной защиты. Общая площадь мелиорированных земель в республике составляет 3,4 млн. га, из них 2,9 млн. га занимают сельскохозяйственные земли. Основная часть мелиорированных земель приходится на Брестскую и Гомельскую области.

На нужды рыбоводства в 2020 г. использовано 259 млн. $м^3$ воды. Рыбоводство представлено следующими видами: прудовое рыбоводство, выращивание рыбы в садках, бассейнах и установках замкнутого водообеспечения. По данным государственного водного кадастра, за 2020 г. в аренду для рыбоводства было предоставлено 805 водных объектов.

Сброс сточных вод в окружающую среду от объектов сельского хозяйства в 2020 г. составил 214,9 млн. $м^3$, из них 0,072 млн. $м^3$ являются недостаточно очищенными сточными водами, образующимися в результате ведения животноводства и птицеводства.

Всего в секторе сельского хозяйства специальное водопользование (добыча, изъятие вод в объеме более 5 $м^3$/сут и сброс сточных вод в окружающую среду) с применением гидротехнических сооружений и устройств осуществляют 1 374 водопользователя.

В целом анализ динамики водопользования в сельском хозяйстве за последние годы указывает на сокращение объемов водопотребления на 14 % и водоотведения – на 5 процентов.

Одним из интересных и перспективных направлений использования водных ресурсов республики является прудово-рыбное хозяйство. Рыбоводством занимаются специализированные организации, за которыми закреплено 8,9 тыс. га прудовой площади (59 % пригодных для ведения рыбоводного хозяйства рыболовных угодий), и 224 юридических лица, которым передано в аренду 98,3 тыс. га озер и водохранилищ, 13 тыс. км рек (30,2 %). К 2015 г. планируется увеличить производство рыбы в водоемах Беларуси по сравнению с 2010 г. в 3,2 раза и обеспечить на уровне 19,4 тыс. т. Принятой Правительством Беларуси

программой предусмотрено провести укрупнение рыболовных хозяйств, организовать на более высоком уровне селекционную работу с тем, чтобы к 2015 г. довести объем выращивания товарной высокоценной рыбы до 197 т, в том числе угря – до 75 т, осетровых – до 50 т и 1,5 т икры, а также карпа – до 350 т в год.

Кроме широко известных видов рыб, водные ресурсы республики планируется использовать для выращивания их «экзотических собратьев». В частности, несколько искусственных прудов белорусского национального парка «Браславские озера», не имеющих связи с естественными водоемами, планируется зарыбить черным буффало. Этот вид рыбы популярен на американском континенте и широко используется как объект прудового рыбоводства.

На протяжении многих лет использование воды на хозяйственно-питьевые нужды остается основной составляющей в водопользовании по республике. В 2020 г. этот показатель составил 40,2 % от общего использования воды по стране. Расход воды в системах оборотного и повторного (последовательного) водоснабжения за 2017–2021 гг. увеличился на 3792 млн. $м^3$, т. е. экономия воды в результате внедрения таких систем водоснабжения в настоящее время составляет 96,4 %. Удельное водопотребление на хозяйственно-питьевые нужды населения в 2020 г. в Республике Беларусь составило 117,2 л/сут/чел. Распределение значений этого показателя в разрезе областей неравномерное: Брестская область – 106,8 л/сут/чел., Витебская – 111,8 л/сут/чел., Гомельская – 108,3 л/сут/чел., Гродненская – 120,2 л/сут/чел., Минская – 120,6 л/сут/чел., Могилевская – 112,2 л/сут/чел., г. Минск – 130,9 л/сут/чел. В целом удельное водопотребление на хозяйственно-питьевые нужды населения не превышает среднестатистические значения в европейских странах (Испания – 126 л/сут/чел., Великобритания – 136 л/сут/чел., Германия – 145 л/сут/чел., Дания – 190 л/сут/чел., Швеция – 194 л/сут/чел.).

Водные ресурсы в Беларуси имеют большое значение не только, потому что потребляются человеком, но также благодаря роли, которую они играют в поддержании биологического разнообразия и ценных экосистем. В Беларуси множество болот, озерных систем и других водных объектов, поддерживающих хрупкие и относительно редкие в Европе экосистемы. Представителей флоры и фауны водно-болотных угодий становится все меньше по причине нагрузки, оказываемой на них изменением климата. Ситуацию усугубляют антропогенные факторы, такие как фрагментация биоценозов, приводящая к их деградации.

## 1.2. Актуальность вопроса охраны водных ресурсов

Знание химического состава природных вод имеет огромное практическое значение для развития различных отраслей экономики. Химический состав необходимо учитывать при использовании природных вод для всех видов водоснабжения и водопользования (питьевого, хозяйственно-бытового, промышленного, сельскохозяйственного, транспортного), при добыче солей, поиске полезных ископаемых, в бальнеологии. При строительстве гидротехнических сооружений надо знать химический состав воды, для того чтобы предупредить водную коррозию бетона и металла.

Решение проблемы защиты вод от загрязнения требует всестороннего и комплексного изучения поверхностных вод суши и контроля за состоянием водных объектов на основе применения самых совершенных методов гидрохимических исследований.

Значение гидрохимических исследований возрастает в связи с тем, что в последнее десятилетие все шире используются различные интенсификационные мероприятия, среди которых важнейшими являются удобрение прудов и кормление рыбы, оказывающие серьезное влияние на гидрохимический режим водоемов. К тому же поверхностные воды все больше загрязняются под воздействием отходов промышленности, пестицидов, избытков удобрений. Все это требует постоянного контроля за качеством воды. Гидрохимические наблюдения необходимы и для ведения озерного хозяйства, при искусственном рыборазведении, а также в научно-исследовательских работах по рыбоводству. Кроме того, гидрохимические исследования должны предшествовать проектированию и строительству прудов, предназначенных для разведения рыбы.

В течение нескольких последних десятилетий аналитическая химия природных вод претерпела весьма существенные изменения, обусловленные как общим развитием естественных наук, так и быстрым расширением и усложнением задач, выдвигаемых практикой. Эти задачи, в свою очередь, определялись новыми знаниями о свойствах и возможных областях использования водных ресурсов.

Актуальность вопроса охраны водных ресурсов в сельском хозяйстве усиливается в современных условиях и в большей степени проявляется при попадании в поверхностные водные объекты загрязняющих веществ от рассредоточенных (диффузных) источников, а также в результате ненадлежащей эксплуатации систем навозоудаления и навозохранения на животноводческих комплексах и фермах.

Сельскохозяйственные земли являются главным рассредоточенным (диффузным) источником загрязнения поверхностных водных объектов. Поступление загрязняющих веществ в поверхностные водные объекты в результате внесения и смыва удобрений и химических средств защиты растений ухудшает экологическое состояние поверхностных водных объектов и приводит к заморным явлениям.

По результатам проведенных в 2020 г. обследований гидротехнических сооружений и устройств, возведенных на реках (ручьях) для регулирования водных потоков, в том числе входящих в состав мелиоративных систем, установлены факты ненадлежащей их эксплуатации, приводящей к ухудшению состояния поверхностных водных объектов (снижение уровней воды или ее отсутствие, изменение гидрологического режима, повлекшее зарастание водоемов, и другое), что, в свою очередь, потребует совершенствования механизма осуществления контроля в данной области.

Одно из основных направлений использования водных ресурсов государства – питьевое водоснабжение, для которого используются как поверхностные (реки, моря, водохранилища и озера), так и подземные (грунтовые, артезианские, подрусловые, шахтные) природные источники. Основным источником централизованного питьевого водоснабжения населения Беларуси являются подземные воды и лишь в Минске, Гродно и Гомеле для этих целей применяется вода из поверхностных источников. Обеспечение жителей качественной питьевой водой является приоритетной социальной и экологической проблемой Республики Беларусь, решение которой направлено на достижение главной цели – улучшение и сохранение здоровья населения и в целом – безопасности нации.

В Беларуси сооружено 145 искусственных водохранилищ. Особое значение имеет Вилейское водохранилище (75 км$^2$), которое сопоставимо с озером Нарочь и дает начало Вилейско-Минской водной системе, по которой воды Вилии направляются к столице республики. Водные ресурсы (включая поверхностные и подземные воды) используются для удовлетворения потребностей хозяйственно-питьевого, производственного, сельскохозяйственного (включая орошение), прудово-рыбного хозяйства, а также целей рекреации.

Экологическое состояние поверхностных водных объектов оценивается по результатам мониторинга поверхностных вод, проводимого в составе Национальной системы мониторинга окружающей среды в Республике Беларусь, на 160 поверхностных водных объектах в

297 пунктах наблюдений, организованных вблизи средних и крупных населенных пунктов. За 2017–2021 гг. наблюдается тенденция к улучшению экологического состояния поверхностных водных объектов – 72,4 % из них присвоен хороший и выше экологический статус. Значительную антропогенную нагрузку испытывают 1,2 % поверхностных водных объектов (их участков).

В настоящее время разведаны и утверждены балансовые запасы пресных подземных вод в количестве 6,35 млн. м$^3$/сут по категориям (или 2317,75 млн. м$^3$/год) на 609 месторождениях пресных подземных вод. На 605 месторождениях (их частях) запасы пресных подземных вод разведаны и утверждены для хозяйственно-питьевых нужд, четырех месторождениях (их частях) – для технических целей. Разведанные и утвержденные запасы подземных минеральных вод составляют около 62,13 тыс. м$^3$/сут.

Качественный состав подземных вод, в том числе минеральных, и их запасы позволяют помимо удовлетворения хозяйственно-питьевых нужд осуществлять использование таких вод в лечебных (курортных, оздоровительных) целях с применением более 30 видов минеральных вод, а также экспорт путем бутилирования. В настоящее время с целью увеличения объемов бутилированной воды, ее реализации для населения Беларуси и поставки за рубеж выявлены 19 перспективных участков, где возможно размещение предприятий по промышленному бутилированию питьевых вод. За последние пять лет наблюдается незначительное увеличение объемов с 0,35 до 0,39 млн. м$^3$ в части розлива пресных подземных вод. Объем розлива минеральных вод не изменился и составляет 0,14 млн. м$^3$.

Вопрос водоснабжения неразрывно связан с организацией водоотведения и повышением качества очистки сточных вод. В Республике Беларусь сброс сточных вод осуществляется преимущественно в поверхностные водные объекты. Его доля составляет 89,8 % от общего объема сброса сточных вод в окружающую среду. За 2017–2021 гг. данный показатель снизился на 1,3 % и составляет 1 034,5 млн. м$^3$, из них 1 018,2 млн. м$^3$ – в водотоки. Сброс сточных вод в поверхностные водные объекты осуществляется через 635 выпусков, их количество за последнее время увеличилось на 107 выпусков в результате организации учета и контроля поверхностных сточных вод. Больше всего выпусков сточных вод организовано в бассейнах рек Неман и Днепр, меньше всего – в бассейне реки Западный Буг. В структуре сточных вод наибольший объем занимают нормативно очищенные сточные воды – 692,5 млн. м$^3$, или 66,9 % от объема сброса сточных вод в по-

верхностные водные объекты. Сброс недостаточно очищенных сточных вод в поверхностные водные объекты в 2020 г. составил 2,7 млн. $м^3$, или 0,3 % от общего объема сброса сточных вод в поверхностные водные объекты. В целом сброс недостаточно очищенных сточных вод сократился на 57,8 %.

Для организации сброса сточных вод в окружающую среду применяется 2741 очистное сооружение, из них на 319 проводится искусственная биологическая очистка с выпуском в поверхностные водные объекты. Очистка в естественных условиях в 2020 г. осуществлялась с применением 1752 полей фильтрации суммарной площадью 3677 га и фактическим объемом сброса сточных вод 48,3 млн. $м^3$.

Принятие правительством Республики Беларусь в качестве программного документа модели устойчивого развития вызывает необходимость решения проблем восстановления благоприятной окружающей среды и природно-ресурсного потенциала страны для удовлетворения потребностей ее жителей. Водное хозяйство является одной из базовых отраслей, успешное функционирование которой обеспечивает основу стабильного и устойчивого развития хозяйственного комплекса страны.

Проект **Водной стратегии до 2030 года** был разработан с учетом Водного кодекса Республики Беларусь, Концепции национальной безопасности Республики Беларусь и Национальной стратегии устойчивого развития Республики Беларусь на период до 2030 года. В соответствии с Протоколом ЕЭК ООН по стратегической экологической оценке (СЭО) и директивами ЕС о стратегической экологической оценке (СЭО) и об оценке воздействия на окружающую среду (ОВОС), при поддержке ВИЕС+ была проведена полная стратегическая экологическая оценка проекта Водной стратегии до 2030 года. Своей основной стратегической целью проект документа определяет достижение долгосрочной водной безопасности для нынешнего и будущих поколений. В отношении международных обязательств цели стратегии напрямую связаны с соответствующими Целями устойчивого развития.

## 1.3. Физические свойства воды

Химическому анализу воды предшествует определение физических свойств – температуры, цвета, прозрачности.

*Температура.* Изменение температуры воды и воздуха является неотъемлемой частью анализа. Температура воды измеряется всегда одновременно с отбором пробы ртутным термометром с делениями

0,1–0,2°. Для определения температуры воды водоема на разных глубинах применяют специальные термометры. Их крепят на проволоке или крепкой бечевке и опускают на нужную глубину, выдерживая там не менее 3–5 мин, а затем быстро поднимают на поверхность. Отсчитывать температуру следует как можно быстрее.

Температура воды оказывает многогранное воздействие на жизнь и распространение водных животных и растений. Особенно большую роль этот фактор играет в жизни рыб, которые являются типичными представителями пойкилотермных водных животных. Повышение температуры окружающей среды усиливает у рыб интенсивность обмена веществ, увеличивает потребление пищи и ее переваривание. Понижение температуры приводит к противоположным результатам. При изменении температуры тела рыбы, выходящей за оптимальные границы, прекращается прием пищи, затрудняется пищеварение. Температурные границы жизни неодинаковы у различных представителей животного мира и зависят от видовых особенностей или от экологических условий обитания. Очень высокие температуры воды оказывают губительное действие на рыб, которое связано не только с повреждением клеток, но и с ухудшением условий дыхания, поскольку потребность в кислороде возрастает и наступает удушье. При низких температурах минимальная концентрация $O_2$ для карпа составляет 0,5–0,6 мг/л, а при температуре 25–30° поднимается до 1,2 мг/л. Температура воды в водоеме является лимитирующим фактором при разведении отдельных видов рыб.

Термический режим воды значительно устойчивее, чем воздуха, что объясняется большой теплоемкостью воды, а также сравнительно слабой перемещаемостью холодных и теплых слоев, имеющих различную плотность. В результате годовые колебания температуры в континентальных водоемах обычно достигают не более 30–35°. Для текучих водоемов характерно равенство температур по вертикали – так называемая гомотермия, а для стоячих водоемов расчленение температурных слоев – стратификация. В достаточно глубоких водоемах различают верхний слой воды, или эпилимнион, температура которого в течение сезона сильно колеблется, металимнион – слой температурного скачка и гиполимнион, охватывающий глубинную водную массу, степень нагретости которой мало меняется на протяжении года. В большинстве озер летом и зимой отмечается четко выраженная стратификация. В летние дни верхний слой прогревается, в промежуточном слое температура резко падает, на глубине она низка и постоянна, причем раз-

ница может оказаться весьма значительной. Зимой наблюдается обратная картина: самая теплая вода у дна и самая холодная – на поверхности. Стратификация связана с одним из физических свойств воды, которое заключается в том, что наибольшую плотность вода имеет при температуре 4°. Весной и осенью температура воды в водоемах выравнивается, как это бывает в реке. В неглубоких водоемах нередко вся толща воды к середине лета прогревается до дна.

*Прозрачность* является одним из важных показателей физических свойств воды. Этот фактор определяет зону действия фотосинтеза и распространение в глубину водоема зеленых растений. В чистых озерах фотосинтез успешно протекает на глубине 10–20 м, в водоемах с малопрозрачной водой – на глубине не более 4–5 м, в отдельных прудах в летнее время слой с прозрачной водой часто не превышает 60–80 см. Прозрачность воды в реках зависит в основном от количества взвешенных частиц и в меньшей степени – от растворенных и коллоидных веществ. Взвешенные частицы поглощают свет, уменьшают прозрачность воды, снижают скорость передачи тепла, поглощают на окислительные процессы много кислорода. Когда их содержание невелико, они играют положительную роль, увеличивая биологическую продуктивность водоема. Влияние взвешенных частиц на прозрачность воды в непроточных водоемах – прудах, озерах, водохранилищах – менее значительно. На первый план выступают биологические процессы, например, цветение воды. Снижают прозрачность приносимая притоками муть и частицы ила, а также загрязнение водоема сточными водами, промышленными и бытовыми стоками. Наиболее простой метод определения прозрачности воды состоит в том, что в воду на размеченном шнуре или тросе опускают белый диск до тех пор, пока он не исчезнет из поля зрения. Глубина, на которой диск перестает быть видимым, считается прозрачностью, она измеряется в сантиметрах или в метрах. Более точные показания дает применение фотоэлемента.

*Цвет воды* является показателем некоторых ее химических и биологических особенностей. В естественном состоянии цвет воды зеленовато-голубой. Она может казаться беловатой, желтоватой, серой или коричневой в зависимости от цвета взвешенных частиц, наличия органических веществ, растворенных или взвешенных в воде, а также цветения планктона. Если река или озеро имеет болотный водосбор, то вода от гуминовых веществ приобретает темно-коричневый цвет. В ряде случаев речная вода окрашивается в разные цвета от попадающих в нее загрязнений. Цвет пресных вод выражается в условных еди-

ницах – градусах платино-кобальтовой шкалы, получаемых при сравнении исследуемого раствора со стандартной шкалой. Цветность наиболее подходящего стандарта и будет цветностью испытуемой воды. Для цветной стандартной шкалы обычно используют хлорплатинат калия ($K_2PtCl_6$) в количестве 1,246 г и хлористый кобальт ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) – 1 г, которые растворяют в мерной колбе, добавляют 100 мл концентрированной соляной кислоты и доводят дистиллированной водой до объема 1 л. Получается раствор, имеющий цветность 5000°. Из этого исходного раствора, разбавляя его, готовят стандартную шкалу. Можно применять двухромовокислый калий $K_2Cr_2O_7$ с хлористым кобальтом, но этот состав менее устойчив при хранении.

Вода с высокой цветностью в качестве источника водоснабжения для рыбоводных прудов, особенно зимовальных, нежелательна. Запах и вкус помогают обнаружить посторонние загрязнения. Так, даже небольшая концентрация фенола придает воде запах карболки. Запах воды легче уловить при нагревании до 50°. Интенсивность запаха описывают словами: без запаха, слабый, заметный, сильный, очень сильный. При этом указывают, каким именно запахом обладает вода: неопределенным, болотным, гнилостным, сероводородным и т. д. Для определения вкуса особых указаний не требуется.

*Плотность воды*, как и других веществ, зависит прежде всего от температуры и давления (а для природных вод – еще и от содержания растворенных и тонкодисперсных взвешенных веществ) и скачкообразно изменяется при фазовых переходах. При повышении температуры плотность воды, как и любого другого вещества, в большей части диапазона изменения температуры уменьшается, что связано с увеличением расстояния между молекулами при росте температуры. Эта закономерность нарушается лишь при плавлении льда и при нагревании воды в диапазоне от 0 до 4 °С (точнее, 3,98 °С). Здесь отмечаются еще две очень важные «аномалии» воды:

1) плотность воды в твердом состоянии (лед) меньше, чем в жидком (вода), чего нет у подавляющего большинства других веществ;

2) в диапазоне температуры воды от 0 до 4 °С плотность воды с повышением температуры не уменьшается, а увеличивается.

Особенности изменения плотности воды связаны с перестройкой молекулярной структуры воды. Эти две «аномалии» воды имеют огромное гидрологическое значение: лед легче воды и поэтому «плавает» на ее поверхности; водоемы обычно не промерзают до дна, так как охлажденная до температуры ниже 4 °С пресная вода становится

менее плотной и поэтому остается в поверхностном слое. Заметим попутно, что свойства воды послужили основой для единиц массы. В СГС масса 1 см$^3$ химически чистой воды при температуре ее наибольшей плотности (≈4 °С) была принята за 1 г. В СИ (Международная система) масса 1 м$^3$ химически чистой воды оказалась в 1000 раз больше – 1000 кг.

Плотность льда зависит от его структуры и температуры. Пористый лед может иметь плотность намного меньшую. Еще меньше плотность снега. Свежевыпавший снег имеет плотность 80–140 кг/м$^3$, плотность слежавшегося снега постепенно увеличивается от 140–300 (до начала таяния) до 240– 350 (в начале таяния) и 300–450 кг/м$^3$ (в конце таяния). Плотный мокрый снег может иметь плотность до 600–700 кг/м$^3$. Снежники во время таяния имеют плотность 400–600, лавинный снег – 500– 650 кг/м$^3$.

Плотность морской воды при нормальном атмосферном давлении может достигать 1025–1033 кг/м$^3$. Соотношения между температурами наибольшей плотности и замерзания влияют на характер процесса охлаждения воды и вертикальной конвекции – перемешивания, обусловленного различиями в плотности. Охлаждение воды в результате теплообмена с воздухом приводит к увеличению плотности воды и, соответственно, к опусканию более плотной воды вниз. На ее место поднимаются более теплые и менее плотные воды. Происходит процесс вертикальной плотностной конвекции. Однако для пресных и солоноватых вод, имеющих соленость менее 24,7 ‰, такой процесс продолжается лишь до момента достижения водой температуры наибольшей плотности. Дальнейшее охлаждение воды ведет к уменьшению ее плотности и вертикальной конвекцией не сопровождается.

Соленые воды при $S > 24{,}7$ ‰ подвержены вертикальной конвекции вплоть до момента их замерзания. Таким образом, в пресных или солоноватых водах зимой в придонных горизонтах температура воды оказывается выше, чем на поверхности, и, согласно графику Хелланд-Хансена, всегда выше температуры замерзания. Это обстоятельство имеет огромное значение для сохранения жизни в водоемах на глубинах. Если бы у воды температуры наибольшей плотности и замерзания совпадали бы, как у всех других жидкостей, то водоемы могли промерзать до дна, что привело бы к неизбежной гибели большинства организмов.

Аномальное изменение плотности воды при изменении температуры влечет за собой такое же «аномальное» изменение объема воды: с возрастанием температуры от 0 до 4 °С объем химически чистой воды

уменьшается, и лишь при дальнейшем повышении температуры – увеличивается; объем льда всегда заметно больше объема той же массы воды (вспомним, как лопаются трубы при замерзании воды).

Некоторое влияние на плотность воды оказывает также давление. Сжимаемость воды очень мала, но она на больших глубинах в океане все же сказывается на плотности воды. На каждые 1000 м глубины плотность вследствие влияния давления столба воды возрастает на 4,5–4,9 кг/м$^3$. Поэтому на максимальных океанских глубинах (около 11 км) плотность воды будет приблизительно на 48 кг/м$^3$ больше, чем на поверхности, и при $S$ = 35 ‰ составит около 1076 кг/м$^3$. Если бы вода была совершенно несжимаемой, уровень Мирового океана стоял бы на 30 м выше, чем в действительности. Малая сжимаемость воды позволяет существенно упростить гидродинамический анализ движения природных вод.

Влияние мелких взвешенных наносов на физические характеристики воды и, в частности, на ее плотность изучено еще недостаточно. Считают, что на плотность воды могут оказывать влияние лишь очень мелкие взвеси при их исключительно большой концентрации, когда воду и наносы уже нельзя рассматривать изолированно. Так, некоторые виды селей, содержащие лишь 20–30 % воды, представляют собой, по существу, глинистый раствор с повышенной плотностью.

Другим примером влияния мелких наносов на плотность могут служить воды Хуанхэ, втекающие в залив Желтого моря. При очень большом содержании мелких наносов (до 220 кг/м$^3$) речные мутные воды имеют плотность на 2–2,5 кг/м$^3$ больше, чем морские воды (их плотность при фактической солености и температуре составляет около 1018 кг/м$^3$). Поэтому речные воды «ныряют» на глубину и опускаются по морскому дну, формируя «плотный», или «мутьевой», поток.

Очень высокая удельная теплота плавления (замерзания) и испарения, а также весьма большая теплоемкость воды оказывают огромное регулирующее влияние на тепловые процессы не только в водных объектах, но и на всей планете. При нагревании земной поверхности огромные количества теплоты тратятся на таяние льда, нагревание и испарение воды. В результате нагрев земной поверхности замедляется. Достаточно упомянуть, что на нагревание воды уходит теплоты в 5 раз больше, чем на нагревание сухой почвы, а теплосодержание всего лишь трехметрового слоя океана равно теплосодержанию всей атмосферы. Наоборот, в процессе охлаждения земной поверхности при конденсации водяного пара и замерзании воды выделяются огромные количества теплоты, сдерживающие процесс охлаждения. Полезно

напомнить, что в большинстве водных объектов (кроме полярных ледников) изменение температуры воды, как правило, происходит в интервале от –2 до +30 °С; для суши этот диапазон значительно шире: от –70 до +60 °С.

Важно также подчеркнуть, что чем больше влаги в почве, тем медленнее такая почва нагревается и остывает. Благодаря большой теплоемкости нагревание и охлаждение воды происходит медленнее, чем воздуха. Таким образом, отмеченные аномальные особенности тепловых свойств воды способствуют теплорегуляции процессов на Земле. При меньших значениях поверхность Земли нагревалась бы и охлаждалась гораздо быстрее, возрос бы и диапазон изменения температуры. В таких условиях вся вода на Земле то замерзала бы, то испарялась, гидросфера имела бы совсем иные свойства, а жизнь в таких условиях вряд ли была бы возможна.

## 1.4. Ионообменные процессы в водных растворах

Если раствор обладает большей электропроводностью, чем чистый растворитель, то это раствор электролита. Электролиты − это вещества, растворы которых, в отличие от растворов неэлектролитов, проводят электрический ток, так как в растворах электролитов имеются подвижные заряженные частицы (ионы). Молекулы электролита в растворе или расплаве распадаются на ионы – положительно заряженные катионы ($K^+$) и отрицательно заряженные анионы ($A^-$), поэтому растворы или расплавы электролитов проводят электрический ток.

Процесс распада вещества на ионы при растворении называется электролитической диссоциацией.

Проводимость разбавленных растворов и растворов слабых электролитов пропорциональна концентрации ионов. Поэтому, измеряя электропроводность растворов, судят об их свойствах, зависящих от концентрации ионов.

Количественной характеристикой процесса диссоциации является степень электролитической диссоциации (α):

α = число диссоциированных молекул/общее число растворенных молекул.

По величине α различают сильные ($\alpha \geq 0{,}3$) и слабые электролиты. По степени диссоциации в не очень разбавленных растворах электролиты разделяют на сильные, слабые и средней силы. Принято считать сильными электролитами те, для которых α >30 %, слабыми – если

$\alpha < 3$ % и средней силы – если 3 % $< \alpha <$ 30 %, причем все указанные значения $\alpha$ относятся к децимолярному раствору (0,1 М). Более строгое разделение электролитов на сильные и слабые основано на значениях констант диссоциации. К сильным электролитам в водных растворах относятся почти все соли, многие неорганические кислоты ($HNO_3$, $H_2SO_4$, $HClO_4$, HCl, HBr, HI и др.) и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Электролитами средней силы являются некоторые органические и неорганические кислоты (щавелевая $H_2C_2O_4$, муравьиная HCOOH, сернистая $H_2SO_3$, фосфорная $H_3PO_4$ и др.). К слабым электролитам принадлежат такие кислоты, как $H_2S$, HCN, $H_2SiO_3$, $H_3BO_3$, гидроксиды многих *d*-элементов ($Cu(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ и др.), а также немногие соли ($HgCl_2$, $CdCl_2$, $Fe(SCN)_3$ и др.).

В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации − ионами. Например, для реакции диссоциации уксусной кислоты в водном растворе устанавливается равновесие $CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$, которое количественно характеризуется константой равновесия (в этом случае ее называют константой диссоциации – *K*). Диссоциация – обратимый процесс, поэтому для диссоциации веществ в растворе справедливы общие законы равновесия. Так, процесс диссоциации электролитов $K_nA_m$ : $K_nA_m \leftrightarrow nK^{a+} + mA^{b-}$ можно охарактеризовать константой равновесия:

$$K = \frac{[K^{a+}]^n \cdot [A^{b-}]^m}{[K_nA_m]}.$$

*Константа равновесия K* называется константой электролитической диссоциации, которая представляет собой отношение произведения концентраций ионов к концентрации недиссоциированных молекул электролита. Чем больше *K*, тем лучше электролит распадается на ионы. Для данного электролита значение *K* постоянно при определенной температуре и в отличие от $\alpha$ не зависит от концентрации.

Уравнение закона действия масс справедливо лишь для разбавленных растворов слабых электролитов. При применении его к концентрированным растворам и к растворам сильных электролитов необходимо учитывать особенности поведения сильных электролитов в растворе, а также веществ в концентрированных растворах, обусловленные различного рода взаимодействиями частиц растворенного вещества друг с другом и с растворителем.

Константа диссоциации и степень диссоциации взаимосвязаны между собой по закону разбавления (Оствальд, 1888 г.):

$$\alpha \approx \sqrt{K / C}.$$

Величина $K$ зависит от характера химической связи в молекуле диссоциирующего соединения. Так, увеличение константы диссоциации в ряду уксусной кислоты и ее хлорзамещенных $CH_3COOH$ – $CH_2ClCOOH$ – $CHCl_2COOH$ – $CCl_3COOH$ обусловлено оттягиванием электронов от группы OH электроотрицательным атомом хлора. Для слабых электролитов $K < 10^{-4}$. При $K < 10^{-4}$ и $C = 0{,}1$ моль/л согласно формуле $\alpha < 3$ %, что соответствует приведенному выше определению слабых электролитов.

Со времен Аррениуса, по определению которого кислоты в водных растворах диссоциирует на ионы водорода и анионы, а основания диссоциируют на гидроксид-ионы и катионы, круг веществ, участвующих в реакциях кислотно-основного равновесия, значительно расширился. Общепринятыми считаются протонная теория Бренстеда – Лоури и электронная теория Льюиса. Протонная теория Бренстеда – Лоури применима лишь к протонсодержащим или протонприсоединяющим веществам. Согласно этой теории, кислотой называется вещество, способное быть донором протонов, а основанием – вещество, которое может присоединить (акцептировать) протон: $Han \leftrightarrow H^+ + An^-$. По определению $HAn$ – кислота, $An^-$ – основание, сопряженное с этой кислотой. Любой кислоте соответствует сопряженное с ней основание: $NH_3 + H^+ \leftrightarrow NH_4^+$. Любое кислотно-основное равновесие включает взаимодействие двух пар сопряженных кислот и оснований.

В определенных условиях многие вещества могут вести себя как кислота или как основание. Эти два понятия неразделимы, а потому правильнее говорить о кислотно-основных свойствах данного вещества. Произведение констант диссоциации сопряженных кислот и оснований в водных растворах равно ионному произведению воды. По известным $K_k$ и $K_{осн}$ можно легко найти значения сопряженных констант.

Электронная теория Льюиса допускает, что участие в кислотно-основном равновесии протона необязательно, поэтому ее называют апротонной. Согласно апротонной (электронной) теории, кислотой называется вещество, способное присоединять электронную пару, а основанием – вещество, способное отдавать электронную пару. При взаимодействии донора электронной пары $NF_3$ (кислота) и акцеп-

тора электронной пары $BF_3$ (основание) образуется более устойчивое электронное окружение (октет) за счет донорно-акцепторной (двухэлектронной двухцентровой) связи. Ни кислота, ни основание протонов не содержат.

Реакции в растворах электролитов обычно протекают не между молекулами, а между ионами. Если в этих реакциях не происходит изменение зарядов ионов, входящих в соединения, то такие реакции называются ионообменными реакциями, или просто ионными. Ионные реакции протекают лишь в том случае, если в результате взаимодействия между ионами различных электролитов образуются осадки труднорастворимых веществ, газы (легколетучие вещества), слабые электролиты, комплексные ионы. Уравнения реакций в растворах электролитов рекомендуется записывать в молекулярной и ионной формах. При этом формулы сильных электролитов записывают в виде ионов, а формулы слабых электролитов и труднорастворимых (или газообразных) веществ – в виде недиссоциированных молекул. Например:

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O \text{ (молекулярное уравнение);}$$

$$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O \text{ (полное ионное уравнение);}$$

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \text{ (краткое ионное уравнение).}$$

Краткое ионное уравнение выражает сущность процесса.

При растворении солей в воде происходит не только диссоциация на ионы и гидратация этих ионов, но и взаимодействие молекул воды с ионами, приводящее к разложению молекул воды на $H^+$ и $OH^-$ с присоединением одного из них к иону соли и освобождением другого: $Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow (FeOH)^{2+} + H^+$; $CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$.

При этом изменяется pH раствора. Этот процесс − обменное разложение воды ионами соли − носит название гидролиз или, применительно к любому растворителю, сольволиз.

***Гидролизом соли*** называется взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды с образованием слабого электролита в результате чего изменяется pH раствора. Гидролиз может происходить в том случае, когда при взаимодействии ионов соли с ионами воды образуются слабые электролиты. Таким образом, гидролизоваться могут соли, в состав которых входят ионы слабой кислоты или катионы слабого основания.

***Гидролиз всегда идет по иону слабого электролита.***

Растворы, pH которых относительно мало изменяется при добавлении небольших количеств кислоты или основания, называются буфер-

ными. Они обычно содержат слабую кислоту и ее соль, например, $CH_3COOH + CH_3COOK$, или слабое основание и его соль, например, $NH_4OH + NH_4Cl$. Рассмотрим процессы диссоциации в растворе слабой кислоты и ее соли:

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+;$$

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+.$$

При добавлении кислоты в раствор ее ионы водорода связываются в слабую кислоту:

$$H^+ + CH_3COO^- \leftrightarrow CH_3COOH.$$

При добавлении основания в раствор гидроксид-ион связывается в слабый электролит ($H_2O$):

$$H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O.$$

Образование слабых электролитов при добавлении в буферный раствор кислоты или основания и обусловливает устойчивость pH.

Константа диссоциации кислоты равна

$$K = ([CH_3COO^-] \cdot [H^+]) / [CH_3COOH], \text{ или } [CH_3COO^-] / [CH_3COOH] = K / [H^+].$$

Логарифмируя это уравнение, получаем:

$$pH = pK + \lg([CH_3COO^-] / [CH_3COOH]).$$

Так как соль полностью диссоциирована, то $[CH_3COO^-] = C_{соли}$.

Поскольку доля диссоциированной кислоты мала, то можно принять, что концентрация недиссоциированной кислоты примерно равна исходной концентрации кислоты, т. е. $C_{кислоты}$:

$$[CH_3COO^-] / [CH_3COOH] = a_{соли} / a_{кислоты} = c_{соли} / c_{кислоты}.$$

Соответственно $pH = pK + \lg(c_{соли} / c_{кислоты})$.

Рассчитаем pH рассмотренного раствора, в котором $c_{соли} = c_{кислоты} = 0{,}1$ моль/л.

В этом случае $pH = p\,K = 4{,}75$.

Если в этот раствор добавить HCl концентрации $10^{-2}$ моль/л, то из-за реакции $H^+ + Cl^- + CH_3COO^- \leftrightarrow CH_3COOH + Cl^-$ концентрация соли уменьшится на $10^{-2}$ моль/л, а концентрация кислоты увеличится на $10^{-2}$ моль/л. Согласно уравнению pH раствора будет равен 4,63. Как видно, pH изменился незначительно (на 0,08 единицы). Если бы

это количество HC1 добавить в дистиллированную воду, то ее pH изменился бы от 7 до 2 (на 5 единиц).

Буферирование играет важную роль в природе и технике. В организме человека pH меняется очень незначительно вследствие буферных свойств растворов во всех системах. Мало изменяется pH морской воды (pH 8,0). При проведении многих технологических процессов pH среды поддерживают постоянным с помощью буферных систем.

Таким образом, в воде происходит ее диссоциация (самоионизация) с образованием ионов водорода и гидроксида. При постоянной температуре произведение активностей ионов водорода и гидроксида является величиной постоянной. Важное значение для многих биологических и технологических процессов имеет водородный показатель среды. Его можно рассчитать, а также определить с помощью индикаторов и приборов. Значение pH можно поддерживать на практически постоянном уровне путем применения буферных смесей.

Основными буферными системами организма являются: гидрокарбонатная, гемоглобиновая, фосфатная и белковая. Все эти системы имеются в крови, где с их помощью поддерживается pH = 7,40 ± 0,05. Все буферные системы в организме взаимосвязаны.

Понижение pH природных вод вызвано поступлением кислотообразующих оксидов серы и азота в атмосферу и в водоемы. Повышение кислотности водоемов имеет крайне негативные последствия, способствует выщелачиванию тяжелых металлов, изменяет ионный состав вод, снижает способность природных водоемов к самовосстановлению. Особенно уязвимыми в отношении процессов закисления являются низкоминерализованные воды малых озер северных регионов. В качестве критериев устойчивости природных вод используют показатель кислотонейтрализующей способности, содержание гидрокарбонатов, значение буферной емкости природных вод.

Кислотность поверхностной морской воды составляет 8,2 ± 0,3 (в зависимости от географической точки и сезона). В природных пресных водах pH изменяется от менее 3,0 у сильнокислых до 6,5–7,5 у нейтральных и более 9,5 у сильнощелочных. Значение pH в речных водах обычно варьирует в пределах 6,5–8,5, в незагрязненных атмосферных осадках около 5,6, в болотах 4,5–6,0. Концентрация ионов водорода подвержена сезонным колебаниям. Зимой величина pH для большинства речных вод составляет 6,8–7,4, летом 7,4–8,2, т. е. летом вода становится более щелочной. Это обусловлено жизнедеятельностью водных организмов и другими причинами.

Кислотность природных вод определяется характером почвы, грунтов, местности. Пониженное значение pH характерно для болотных вод за счет повышенного содержания гуминовых и других кислот. Загрязнения, придающие воде повышенную кислотность, возникают при «кислотных» дождях, попадании в водоемы неочищенных стоков промышленных и сельскохозяйственных предприятий. Даже обычный дождь в экологически чистой местности имеет подкисленную реакцию pH (5,6–6,0) за счет частичного растворения углекислого газа атмосферы.

Для северо-западного региона России из-за большого количества верховых болот, заросших сфагновыми мхами, характерны именно водоемы с кислой реакцией воды. В небольших водоемах на сфагновых болотах pH воды может составлять до 3,4. В тех областях, где есть мощные залежи известняков или мела (например, в Белгородской и других областях юга Европейской части России), природные воды имеют щелочную реакцию. Также pH зависит от интенсивности газообменных процессов в водоемах, связанных с процессами дыхания и фотосинтеза водных организмов. Так, в ходе активного фотосинтеза в водоеме реакция pH воды может становиться более щелочной (до 10) из-за исчерпания запасов углекислоты. В течение ночи, когда фотосинтез не происходит, а все водные организмы продолжают дышать и насыщать воду углекислотой, pH снова снижается. Размах таких суточных колебаний кислотности обычно не превышает двух единиц pH. Относительная устойчивость величины pH в водоемах зависит от буферных свойств воды, что определяется составом растворенных в ней веществ. Значительную роль в обеспечении относительно стабильной кислотности пресных вод играет их карбонатная система. Углекислый газ не только растворяется в воде, но, вступив в реакцию с ней, образует слабую кислоту $H_2CO_3$. Присутствие в воде солей усиливает ее буферные свойства, в связи с чем одинаковое подкисление мягкой и жесткой воды вызовет в первом случае значительно более заметный сдвиг pH. Еще более сильными, чем у жесткой воды, буферными свойствами или, как говорят, еще большей буферной емкостью, обладает морская вода.

Для грубого определения кислотности воды используют химические индикаторы, изменяющие цвет в зависимости от pH пробы воды. К таким индикаторам прилагаются специальные цветовые шкалы, при сравнении с которыми и определяют pH. Для получения более точных результатов используют pH-метры на основе ионоселективных электродов.

Роль pH для живых организмов определяется в первую очередь его влиянием на активность ферментов и состояние других белковых молекул. Кроме того, поскольку большинство реакций в клетках протекает в водной среде, избыток или недостаток ионов может существенно влиять на протекание также различных неферментативных реакций. Поэтому pH имеет важное общебиологическое значение, и его величина имеет большое витальное значение. Например, pH крови человека поддерживается в пределах 7,35–7,47, pH большинства тканевых жидкостей организма поддерживается на уровне 7,1–7,4. Значения pH крови, выходящие за указанные пределы, свидетельствуют о существенных нарушениях в организме, а значения ниже 6,8 и выше 7,8 несовместимы с жизнью. В то же время, когда мы говорим о водных организмах, у них существует проблема разницы парциальных осмотических давлений ионов водорода и гидроксила внутренней и внешней среды. Помимо общих механизмов осморегуляции, в регуляции pH внутренней среды таких организмов участвуют буферные системы их внутренних жидкостей.

Помимо прямого действия на живые организмы, кислотность воды может оказывать и значительное косвенное действие на них. От ее величины зависит уровень диссоциированности и растворимость многих химических веществ, небезразличных для живых организмов. Примером могут послужить аммиак и аммоний. Как мы уже говорили, в основном большинство водных животных выделяет излишки азота в виде аммиака. На самом деле часть этого аммиака представляет собой ионы аммония ($NH_4^+$), а часть просто растворяется ($NH_3$). То же относится и к аммиаку, образующемуся при разложении в воде мертвого органического вещества. Аммиак в растворе превращается в аммоний, присоединив к себе ион водорода, аммоний превращается в аммиак, отдав ион водорода. Чем больше в воде свободных ионов водорода (т. е. чем ниже pH), тем больше в ней будет аммония и меньше аммиака, и наоборот. Токсичность аммония намного ниже, чем аммиака. Следовательно, при высоком значении pH проблема аммиачного отравления существенно выше, чем при низком pH. Величина pH определяет также доступность двуокиси углерода для живых организмов, так как изменяет соотношение между содержанием в воде анионов карбонатов и гидрокарбонатов и растворенного $CO_2$.

Таким образом, вполне закономерно, что роль pH воды в жизни водных организмов исключительно велика. Так, в сильнокислой воде с pH 3,0–3,5 рыбы вообще не выживают, а могут существовать только

некоторые растения и беспозвоночные. Также смертелен для всех видов рыб pH более 10,5. Наилучшим образом рыбы выживают при значениях водородного показателя в пределах 5,0–9,0. При pH ниже 5 можно наблюдать их массовую гибель, хотя отдельные виды приспосабливаются и к среде, значение pH которой доходит до 3,7. При pH > 5,5 в пресных водоемах также начинает уменьшаться видовое разнообразие живых организмов.

Поскольку величина pH в различных водоемах весьма различна, а живые организмы стремятся занять все доступные им местообитания и в ходе эволюции адаптируются к их условиям, разные виды водных живых организмов имеют разные требования к величине кислотности воды, соответствующие условиям их обитания. В силу этого видовой состав обитателей водоемов зависит от величины pH воды. Например, кислые воды торфяников способствуют развитию сфагновых мхов, но в них совершенно нет двустворчатых моллюсков-перловиц. Чрезвычайно редки в них и другие виды двустворчатых моллюсков, что связано с отсутствием в воде извести. Диатомовые водоросли в зависимости от видовой принадлежности также приурочены к водам с определенной кислотностью. Так как остатки этих водорослей в многолетних донных отложениях хорошо поддаются идентификации до вида, изучение видового состава диатомей в этих отложениях позволяет реконструировать многолетние изменения pH водоема. Внутренние водоемы, особенно чувствительные к повышению кислотности, характеризуются высокой прозрачностью, низкой минерализацией (проводимость ниже 50 мS · см$^{-1}$), относительно низким содержанием гидрокарбонат-ионов, ANC < 50 мкэкв · л$^{-1}$. В Восточной Канаде насчитывается примерно 350 тыс. таких озер, из них уже 14 тыс. закислены (pH < 4,7, ANC < 0 мкэкв · л$^{-1}$). В Швеции примерно 85 тыс. озер площадью более 1 га, из которых закислены около 20 тыс. и 90 тыс. км закисленных водотоков. В Норвегии водоемы и водотоки закислены на площади около 33 тыс. км$^2$.

Нейтрализационная емкость вод определяется в упрощенной форме как

$$ANC = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [OH^-] \pm [Al^-] - [H^+] - У\,[Al^+],$$

где $У\,[Al^+] = 3\,[Al^{3+}] + 2\,[AlOH_2^+] + [Al\,(OH)^{2+}]$.

Кроме того, обменная

$$ANC = [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+] + [NH_4^+] - [SO_4^{2-}] - [Cl^-] - [NO_3^-].$$

Закисление практически не сказывается на обилии гетеротрофных бактерий в планктоне. Не отмечено и изменения минерализационной активности бактерий. Отмечается замена некоторых макрофитов, например Lobelia и Isoetes, на мхи рода Sphagnum. Наблюдается массовое развитие нитчатых зеленых водорослей. Число видов фитопланктона уменьшается, но ни биомасса фитопланктона, ни продукция не снижаются. Золотистые, другие мелкие жгутиковые и диатомовые вытесняются динофитовыми водорослями. Биомасса зоопланктона меняется мало, но чувствительные виды замещаются устойчивыми к загрязнению. Происходит замена крупных форм мелкими. В зообентосе снижается доля гаммарид, моллюсков, тогда как водяные ослики сохраняются, не меняется биомасса хирономид, водяных жуков, клопов. Чувствительны к закислению личинки целого ряда насекомых (ручейников, поденок, верблюдок). Чувствительна к закислению ихтиофауна, особенно форель. При pH < 5,0 рыбы, как правило, отсутствуют.

## 1.5. Количественный состав растворов

Свойства растворов определяются качественным и количественным составом. Содержание компонентов в растворе может непрерывно изменяться в некоторых пределах. Количественной характеристикой растворов является концентрация.

***Концентрация*** – это количество растворенного вещества, содержащееся в единице массы или объеме раствора.

***Массовая доля вещества*** **(ω)** – отношение массы данного вещества $m(x)$ в растворе к массе всего раствора $m$(р-ра): $\omega(x) = m(x) / m$(р-ра). Массовая доля – безразмерная величина. Ее выражают в долях единицы или в процентах.

***Объемная доля вещества*** **(φ)** выражается в долях единицы или процентах и численно равна отношению объема жидкого или газообразного вещества к общему объему раствора или смеси:

$$\varphi(x) = V(x) / V(\text{р-ра}).$$

Иногда концентрацию измеряют в процентах. При этом необходимо указывать, какие проценты имеются в виду: весовые или объемные. Например, 10%-ный раствор спирта в воде – это раствор, содержащий 10 объемов спирта и 90 объемов воды (объемные проценты 10º), а 10%-ный раствор хлорида натрия в воде – раствор, в котором на 10 массовых единиц вещества приходится 90 массовых единиц воды (массовые проценты).

***Молярная доля растворенного вещества* (χ)** численно равна отношению химического количества растворенного вещества к суммарному числу молей всех компонентов раствора или смеси:

$$\chi(x) = n(x) / \Sigma n_i.$$

***Молярная концентрация C(x)*** показывает химическое количество растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 л раствора, и выражается в молях на литр:

$$C(x) = n(x) / V(\text{р-ра}).$$

***Моляльность раствора (b)*** – это число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Эта единица используется реже, чем молярность:

$$b(x) = n(x) / m(\text{р-ля}).$$

***Молярная концентрация эквивалента C*(1 / *z*(*x*))** (нормальность) показывает химическое количество эквивалента растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 л раствора, и выражается в молях на литр:

$$C(1 / z(x)) = n(1 / z(x)) / V(\text{р-ра}).$$

Для систем, в которые входят кислоты, основания и соли, эквивалент – это количество вещества, которое расходуется при взаимодействии с 1 моль ионов водорода $H^+$.

## 1.6. Физико-химические свойства растворов

Разбавленные растворы характеризуются отсутствием взаимодействия между частицами растворенного вещества. Поэтому свойства разбавленных растворов не зависят от природы растворенного вещества, а зависят только от числа частиц в единице объема раствора, т. е. от их концентрации.

***Коллигативными свойствами*** называются свойства растворов, не зависящие от природы частиц растворенного вещества, а зависящие только от концентрации частиц в растворе.

Коллигативными свойствами разбавленных растворов являются:

- скорость диффузии;
- осмотическое давление;
- давление насыщенного пара растворителя над раствором;

- температура кристаллизации (замерзания) раствора;

- температура кипения раствора.

Очевидно, что если на концентрированный водный раствор какого-нибудь вещества осторожно налить воду так, чтобы не произошло перемешивания, то через некоторое время обязательно произойдет выравнивание концентрации вещества по всему объему системы вследствие диффузии.

***Диффузией*** в растворе называется самопроизвольный направленный процесс переноса частиц растворенного вещества и растворителя, который осуществляется при наличии градиента концентрации растворенного вещества и приводит к выравниванию концентрации этого вещества по всему объему раствора.

Причиной диффузии с позиции термодинамики является стремление системы к максимуму энтропии. Несмотря на хаотический характер теплового движения частиц в системе, диффузия частиц как результат этого движения всегда направлена от большей концентрации к меньшей. Направленный характер диффузия имеет до тех пор, пока есть различия в концентрации частиц в отдельных частях системы. После выравнивания концентрации частиц происходит выравнивание и скоростей их диффузии в разных направлениях.

Количество вещества, переносимого за счет диффузии через единичную площадь поверхности в единицу времени, называется скоростью диффузии. Скорость диффузии прямо пропорциональна температуре и разности концентраций по обе стороны поверхности, через которую осуществляется диффузия. В то же время скорость диффузии обратно пропорциональна вязкости среды и размеру частиц.

***Осмосом*** называется самопроизвольная диффузия молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью. В начальный момент при осмосе скорости диффузии молекул растворителя через мембрану от растворителя к раствору ($\upsilon''_{р\text{-}ля}$) и от раствора к растворителю ($\upsilon'_{р\text{-}ля}$) будут различными ($\upsilon'_{р\text{-}ля} > \upsilon''_{р\text{-}ля}$) вследствие:

- неодинаковой концентрации растворителя в разделенных частях системы ($c^{1}_{р\text{-}ля} > c^{II}_{р\text{-}ля}$);

- большей площади поверхности мембраны, свободной от частиц растворенного вещества со стороны чистого растворителя $s^{I}$, чем со стороны раствора $s^{II}$, где часть поверхности мембраны занята частицами растворенного вещества, т. е. $s^{I} > s^{II}$;

- большей подвижности молекул растворителя в чистом растворителе, чем в растворе, где есть межмолекулярное взаимодействие между

веществом и растворителем, уменьшающее подвижность молекул растворителя.

Из-за этих различий через некоторое время, вследствие уменьшения разности концентрации растворителя в разделенных частях системы и появления избыточного гидростатического давления со стороны раствора, скорости диффузии растворителя будут изменяться поразному: $\upsilon'_{р\text{-}ля}$ уменьшаться, а $\upsilon''_{р\text{-}ля}$ увеличиваться. Это обстоятельство обязательно приведет к наступлению в системе состояния динамического физико-химического равновесия, характеризующегося равенством скоростей диффузии молекул растворителя через мембрану: $\upsilon'_{р\text{-}ля} = \upsilon''_{р\text{-}ля.}$ Появляющееся избыточное гидростатическое давление в системе является следствием осмоса, поэтому это давление называется осмотическим.

***Осмотическим давлением*** **(π)** называют избыточное гидростатическое давление, возникающее в результате осмоса и приводящее к выравниванию скоростей взаимного проникновения молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью. В. Пфеффер и Я. Вант-Гофф, изучая количественную зависимость осмотического давления от внешних факторов, установили, что оно подчиняется объединенному газовому **закону Менделеева – Клапейрона**:

$$\pi = CRT,$$

где $C$ – молярная концентрация вещества в растворе, моль/л.

Из этого уравнения видно, что осмотическое давление не зависит от природы растворенного вещества, а зависит только от числа частиц в растворе и температуры. Однако это уравнение справедливо только для растворов, в которых отсутствует взаимодействие частиц, т. е. для идеальных растворов. В реальных растворах имеют место межмолекулярные взаимодействия между молекулами вещества и растворителя, которые могут приводить или к диссоциации молекул растворенного вещества на ионы, или к ассоциации молекул растворенного вещества с образованием из них ассоциатов. Диссоциация молекул вещества в водном растворе характерна для электролитов. В результате диссоциации число частиц в растворе увеличивается.

Ассоциация наблюдается, если молекулы вещества лучше взаимодействуют между собой, чем с молекулами растворителя. В результате ассоциации число частиц в растворе уменьшается.

Для учета межмолекулярных взаимодействий в реальных растворах Вант-Гофф предложил использовать ***изотонический коэффициент i.***

Для молекул растворенного вещества физический смысл изотонического коэффициента

$$i = \frac{\textit{число частиц растворенного вещества}}{\textit{число частиц исходного вещества}}.$$

Для растворов неэлектролитов, молекулы которых не диссоциируют и мало склонны к ассоциации, $i = 1$.

Для водных растворов электролитов вследствие диссоциации $i > 1$, причем максимальное его значение ($i_{max}$) для данного электролита равно числу ионов в его молекуле:

| | NaCl | $CaC1_2$ | $Na_3PO_4$ | $Al_2(SO_4)_3$ |
|---|---|---|---|---|
| $i_{max}$ | 2 | 3 | 4 | 5 |

Для растворов, в которых вещество находится в виде ассоциатов, $i < 1$, что характерно для коллоидных растворов. Для растворов белков и высокомолекулярных веществ величина $i$ зависит от концентрации и природы этих веществ.

С учетом межмолекулярных взаимодействий осмотическое давление для реальных растворов равно:

$$\pi = iCRT,$$

причем $i = 1$ для неэлектролитов, $i > 1$ для электролитов и $i < 1$ для веществ, склонных к ассоциации в растворе.

При осмосе молекулы растворителя преимущественно движутся через мембрану в том направлении, где концентрация частиц вещества больше, а концентрация растворителя меньше. Другими словами, в результате осмоса происходит всасывание растворителя в ту часть системы, где концентрация частиц вещества больше. Если осмотическое давление у растворов одинаковое, то они называются изотоническими и между ними происходит подлинно равновесный обмен растворителем. В случае контакта двух растворов с разным осмотическим давлением гипертоническим раствором называется тот, у которого осмотическое давление больше, а гипотоническим – раствор с меньшим осмотическим давлением. Гипертонический раствор всасывает растворитель из гипотонического, стремясь выровнять концентрации вещества путем перераспределения растворителя между контактирующими растворами.

Осмотическая ячейка – это система, отделенная от окружающей среды мембраной с избирательной проницаемостью. Все клетки живых существ являются осмотическими ячейками, которые способны всасы-

вать растворитель из окружающей среды или, наоборот, его отдавать в зависимости от концентраций растворов, разделенных мембраной.

*Эндоосмос* – движение растворителя в осмотическую ячейку из окружающей среды. Условие эндоосмоса:

$$C_{нар} < C_{вн}\ (\pi_{нар} < \pi_{вн}),$$

где $C_{нар}$ и $C_{вн}$ – концентрации вещества в наружном растворе ячейки и во внутреннем растворе;

$\pi_{нар}$ и $\pi_{вн}$ – осмотические давления соответствующих растворов.

В результате эндоосмоса вода диффундирует в клетку, происходит набухание ее с появлением напряженного состояния клетки, называемого *тургор.* В растительном мире тургор помогает растению сохранять вертикальное положение и определенную форму.

Если разница в концентрациях наружного и внутреннего раствора достаточно велика, а прочность оболочки клетки небольшая, то эндоосмос приводит к разрушению клеточной мембраны и *лизису* клетки. Эндоосмос происходит, если клетка оказывается в гипотоническом растворе.

*Экзоосмос* – движение растворителя из осмотической ячейки в окружающую среду. Условие экзоосмоса:

$$C_{нар} > C_{вн}\ (\pi_{нар} > \pi_{вн}).$$

В результате экзоосмоса вода диффундирует из клетки в плазму и происходит сжатие и сморщивание оболочки клетки, называемое *плазмолизом.* Экзоосмос имеет место, если клетка оказывается в гипертонической среде. Явление экзоосмоса наблюдается, например, при посыпании ягод или фруктов сахаром, а рыбы – солью. При этом происходит консервирование продуктов питания благодаря уничтожению микроорганизмов вследствие их плазмолиза.

Наличие в жидкости небольшой части молекул с высокой энергией и скоростью движения приводит к тому, что те из них, которые находятся на поверхности и движутся вверх, оказываются в состоянии за счет своей кинетической энергии преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия и выйти за пределы жидкости, перейдя в парообразное состояние. При этом энтропия системы в целом возрастает, что делает процесс испарения, несмотря на его эндотермичность, самопроизвольным. Наряду с испарением происходит обратный процесс – конденсация. Он тоже является самопроизвольным, но вследствие экзотермичности. Таким образом устанавливается динамическое физико-химическое равновесие, при котором число молекул, переходящих в

единицу времени с единицы поверхности в пар (скорость испарения $\upsilon_{исп}$), равно числу молекул, возвращающихся из пара в жидкость (скорость конденсации $\upsilon_{конд}$), т. е. $\upsilon_{исп} = \upsilon_{конд}$.

Давление насыщенного пара над чистым растворителем обозначается $p^0$. При повышении температуры, согласно принципу Ле Шателье, давление насыщенного пара возрастает. Представим, что в насыщенную систему *жидкость – пар* введено нелетучее вещество, переход которого в паровую фазу исключен. Растворение нелетучего вещества будет затруднять испарение растворителя вследствие:

- уменьшения подвижности молекул растворителя за счет межмолекулярного взаимодействия растворитель – вещество;
- уменьшения поверхности испарения, так как часть поверхности занята молекулами нелетучего вещества;
- уменьшения концентрации молекул растворителя в растворе.

Следовательно, произойдет смещение равновесия в сторону жидкости, а давление насыщенного пара растворителя над раствором ($p$) всегда будет меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем ($p^0$). Ф. Рауль (1886) сформулировал свой первый закон следующим образом.

*При постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над идеальным раствором нелетучего вещества равно молярной доле растворенного вещества:*

$$(p^0 - p) / p^0 = n / (n + N),$$

где $N$ – число молей растворителя в растворе;

$n$ – число молей нелетучего вещества.

Таким образом, согласно закону Рауля, для идеальных растворов понижение давления насыщенного пара растворителя не зависит от природы растворенного нелетучего вещества. Для реальных растворов, где имеют место межмолекулярные взаимодействия, в это уравнение необходимо ввести изотонический коэффициент:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = i\frac{n}{n+N}.$$

В соответствии с закономерностями равновесных фазовых превращений понижение давления насыщенных паров растворителя над раствором обязательно должно изменить температуру фазовых переходов для растворов.

Любая жидкость при температуре ниже критической может находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и парообразном. Между этими состояниями наблюдаются сложные фазовые равновесия, которые включают обратимые взаимные превращения. Положения этих фазовых равновесий зависит от температуры и внешнего давления. Переходы жидкости в другие фазовые состояния (парообразное и твердое) характеризуются соответственно температурами кипения и плавления.

Растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Обозначив температуру замерзания растворителя через $t_1$, а раствора через $t_0$, найдем относительное понижение температуры замерзания раствора $\Delta t_{зам} = t_0 - t_1$. На основании полученных экспериментальных данных Рауль установил, что понижение температуры замерзания раствора пропорционально его моляльной концентрации: $\Delta t_{зам} = K \cdot C_m$, где $K$ – криоскопическая постоянная растворителя; $C_m$ – моляльная концентрация раствора, моль/1000 г растворителя.

Криоскопическая константа ($K$) – величина, показывающая, на сколько градусов одномоляльный раствор данного неэлектролита замерзает ниже, чем чистый растворитель. Криоскопическая постоянная зависит только от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества. Для воды $K$ = 1,86 °С, для бензола – 5,12 °С, для нитробензола – 6,9 °С и т. д. Метод, основанный на измерении понижения температуры замерзания растворов, называют криоскопическим методом. Методом криоскопии можно определять молекулярные массы растворенных веществ неэлектролитов.

Из уравнения Рауля следует, что определение молярной массы растворенного вещества (неэлектролита) сводится к определению $t_{зам}$.

$$\Delta t = t_0 - t_{зам.\ р} = K \cdot C_m(B) = K \cdot m_в \cdot 1000 / M_в \cdot m_0;$$

где $t_0$ – температура замерзания чистого растворителя;

$t_{зам.\ р}$ – температура замерзания раствора;

$C_m(B)$ – моляльность растворенного вещества;

$m_в$ – масса растворенного вещества;

$M_в$ – молярная масса растворенного вещества;

$m_0$ – масса растворителя;

$K$ – криоскопическая постоянная (для воды $K$ = 1,86).

Закон Рауля в виде уравнения справедлив только лишь для растворов неэлектролитов. Однако свойства растворов изменяются прямо пропорционально числу растворенных частиц. Если растворяется

электролит, то в результате диссоциации его на ионы общее число частиц в растворе возрастает. В связи с этим в растворах электролитов понижение давления пара, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения больше, чем в растворах неэлектролитов одной и той же моляльной концентрации. Для разбавленных растворов электролитов уравнения принимают вид $\Delta t_{зам} = i \cdot K \cdot C_m$ , где $i$ – изотонический коэффициент Вант-Гоффа. Он показывает, во сколько раз общее число частиц в растворе (ионов и непродиссоциированных молекул) больше первоначального числа молекул электролита, внесенного в раствор. Изотонический коэффициент рассчитывают по формуле $i = t_{эксп} / t_{теор}$, где $t_{эксп}$ – относительное понижение температуры замерзания раствора, полученное экспериментальным путем; $t_{теор}$ – относительное понижение температуры замерзания раствора, полученное расчетным путем.

Значение минеральных ионов в жизни водных организмов очень многогранно. Одни из них, получившие название биогенов, необходимы растениям для обеспечения процессов биосинтеза. К таким биогенам, лимитирующим рост и развитие гидрофитов, в первую очередь относятся ионы, содержащие азот, фосфор, кремний и железо. Меньшее значение имеют калий и кальций, а также сера и магний. В последнем, кроме животных, огромную потребность испытывают растения, так как этот элемент совершенно необходим для биосинтеза хлорофилла. Действие солей усиливается с повышением температуры, что связано с возрастанием интенсивности обменных процессов. Роль же кальция, как и анионов карбоната, к тому же велика для тех живых организмов, которые имеют известковые раковины или скелеты, например, моллюсков и коралловых полипов.

Другое значение минеральных ионов связано с влиянием на солевой состав гидробионтов (диффузия через их наружные покровы). Одной из основных проблем всех водных обитателей, независимо от сложности их организации, является регуляция осмотического давления. Осмотическое давление развивается в результате диффузии молекул воды через полупроницаемую мембрану живых клеток. В его основе лежит свойство мембран избирательно пропускать молекулы одних веществ и задерживать молекулы других. При разной концентрации солей по обе стороны мембраны, например внутри клетки и вне ее, диффузия молекул воды в область большей концентрации солей возрастает. По способности поддерживать на постоянном уровне свое внутреннее осмотическое давление водные живые организмы принято подразделять на пойкилосмотические и гомойосмотические.

Пойкилосмотические организмы – это водные организмы, не способные сохранять более или менее постоянное осмотическое давление полостных и тканевых жидкостей при изменении солености воды. Осмотическое давление внутренней среды у них равно внешнему или немного выше его. Из растений, пойкилосмотическими организмами являются водоросли. К пойкилосмотическим животным относятся низшие беспозвоночные, двустворчатые моллюски, многие кольчатые черви, иглокожие и др. Пойкилосмотические животные не способны поддерживать осмотическое давление ниже, чем во внешней среде. Они могут быть стеногалинными или эвригалинными. У эвригалинных пойкилосмотических животных внутреннее осмотическое давление изменяется в широких пределах параллельно изменению солености во внешней среде.

Гомойосмотические организмы – водные организмы, обладающие способностью сохранять более или менее постоянное осмотическое давление полостных и тканевых жидкостей, отличное от осмотического давления во внешней среде. Подавляющее большинство высших водных растений являются гомойосмотическими. Примером гомойосмотических животных являются многие пресноводные беспозвоночные. Они поддерживают осмотическое давление, выводя излишнюю воду из организма с помощью выделительных органов. Другой пример гомойосмотических животных – костистые рыбы; те из них, которые живут в морях, поддерживают более низкое по сравнению с внешней средой осмотическое давление крови и тканевой жидкости, выделяя через почки относительно небольшое количество мочи, а через жабры – избыточное количество солей; костистые рыбы, обитающие в пресных водах, наоборот, удерживают более высокое по сравнению с внешней средой осмотическое давление, выделяя много мочи, а через жабры поглощая соли. Некоторые животные (например, рачки-бокоплавы) в пределах изменений солености внешней среды, которые они способны переносить, гомойосмотичны при низкой солености, но становятся пойкилосмотичными при высокой.

Соленость воды – фактор, ограничивающий распространение многих водных организмов. Целые крупные систематические группы, такие, как бурые водоросли среди растений или иглокожие среди животных, представлены практически исключительно морскими видами. Другие же организмы смогли освоить и пресные воды, для чего выработали целый ряд приспособлений. Так как концентрация растворимых веществ и белков в клетке больше, чем в пресной воде, пресноводные организмы вынуждены проделывать огромную работу по уда-

лению избытка проникающей в их тело воды. Поэтому, например, пресноводные рыбы обладают по сравнению с морскими более сильно развитыми почками, обеспечивающими удаление избытка воды из организма. Моча этих животных содержит меньше солей, чем кровь и тканевые жидкости.

Эти различия в физиологии приводят к тому, что, как правило, вид или популяция может жить либо только в пресной, либо только в морской воде. Поэтому соленые водоемы имеют свою характерную флору и фауну, а пресные водоемы – свою. При изменении солености воды растительность и животный мир сильно изменяются, что хорошо видно на примере огромного солоноватого озера – Аральского моря. В XX в. с развитием орошаемого земледелия и уменьшением стока рек Сырдарьи и Амударьи это озеро начало интенсивно высыхать, сокращая свои площадь и объем воды. В результате концентрация солей в воде стала возрастать. Последствия осолонения воды начали сказываться на фауне Аральского моря с середины 1970-х гг., когда соленость воды в море достигла 12–14 ‰. Именно эта соленость в Аральском море является барьером критической солености, разделяющим два главных типа фаун – пресноводную и морскую. Поэтому повышение солености воды всего на 2–4 ‰ вызвало кардинальные перестройки в фауне моря. Пресноводные эвригалинные виды и пойкилосмотические акклиматизированные каспийские виды вымерли, а массовое развитие получили эвригалинные виды морского происхождения и солелюбивые виды материковых вод. Следующее сокращение видового состава наблюдалось при солености 24–28 ‰, когда выпали солоноватоводные виды и гомойосмотические каспийские виды.

В силу жестких требований к работе выделительной и других систем для водных организмов обыкновенна специализация к обитанию в воде с определенной соленостью, т. е. стеногалинность. Именно стеногалинные формы преобладают, например, среди обитателей Мирового океана. Наименее благоприятны для жизни водоемы с промежуточным уровнем солености. Часто лишь незначительные сдвиги в концентрации солей в воде сказываются на распределении близкородственных видов. Численность обитателей солоноватых вод очень велика, но их видовой состав беден, поскольку здесь могут жить только эвригалинные виды как пресноводного, так и морского происхождения. Например, озеро с соленостью, изменяющейся от 2 до 7 ‰, населяют пресноводные рыбы, такие как карп, линь, щука, судак, хорошо переносящие небольшую соленость, и морские, например кефаль, которые терпимо относятся к недостаточной солености.

## 1.7. Химический состав и минерализация воды

Вода в естественных условиях не встречается в химически чистом виде и представляет собой раствор, так как в ней всегда оказывается растворенным то или иное количество различных веществ. Еще находящиеся в атмосфере мельчайшие капли воды содержат некоторое количество растворенных веществ, в том числе газы ($NO_2$, $CO_2$, $NH_3$ и окислы азота), ионы хлора, натрия, кальция, аммония, а также твердые частицы минерального и органического происхождения.

Формирование химического состава атмосферных осадков происходит под влиянием морских акваторий, почвенно-геологических, метеорологических, физико-химических, биологических и искусственных факторов. В зависимости от особенностей окружающей среды одни факторы являются основными, другие – второстепенными. В пределах континентов важная роль принадлежит аэрозолям континентального происхождения, состав которых определяется характером почв, горных пород, наличием растительности, климатическими и метеорологическими условиями.

В последние годы все большее значение имеет искусственный фактор. Так, например, ежегодно на нашей планете сжигается около 2 млрд. т угля, нефти, дров и газа, при этом расходуется 6 млрд. т кислорода. Кислые агенты продуктов горения изменяют ионный состав и понижают pH атмосферных осадков. Все чаще выпадают кислые дожди. Атмосфера интенсивно снабжается такими компонентами, как сероводород, серный и сернистый ангидрид, окислы азота, двуокись углерода. В промышленных районах в атмосферных осадках содержится значительно больше сухого остатка, чем в районах, расположенных далеко от промышленных центров.

Еще больше насыщается вода солями и органическими веществами при соприкосновении с земной поверхностью. При своем движении по поверхности водосбора и внутри его вода растворяет минеральные и органические вещества. Наряду с этим происходит и частичное их выпадение, связанное с химическими, физико-химическими и биохимическими процессами, специфически протекающими в различных условиях водосборов. В результате формируется тот или иной химический состав вод, поступающих в водоемы.

Химический состав воды во многом зависит также от характера почвы. Если вода фильтруется через бедные солями подзолистые, супесчаные или торфянистые почвы, то она в очень малой мере обогаща-

ется солями. Значительно больше солей в воде с водосбора на черноземных, или каштановых почвах.

Присутствие в воде растворенных и взвешенных в ней веществ определяет условия существования гидробионтов. В свою очередь, в результате деятельности живых организмов, населяющих водоемы, изменяется химический состав воды, особенно содержания растворенных в воде газов, биогенных и органических веществ. Громадную роль в этом процессе играют микроорганизмы, разлагающие органическое вещество на более простые неорганические соединения или способствующие образованию его из неорганического вещества.

Все большее влияние на качество воды оказывает деятельность человека. Бурный рост промышленности и численности городского населения ведет к увеличению сброса промышленных и бытовых вод в водоемы, что резко нарушает физические, физико-химические и химические свойства природной воды.

Химический состав природных вод представляет собой сложный комплекс растворенных газов, различных минеральных солей и органических соединений. В природных водах растворены почти все известные на земле химические элементы в виде простых и сложных ионов, комплексных соединений, растворенных или газообразных молекул, стабильных и радиоактивных изотопов. Еще В. И. Вернадский указывал, что каждая капля воды является микрокосмом, в ней отражается состав космоса. Из всех стабильных химических элементов, известных в земной коре, около 90 обнаружены в природных водах (океанах, реках, подземных водах зоны гипергенеза), а также во всех природных объектах, составляющих водные экосистемы.

Нет сомнения в том, что при повышении чувствительности аналитических методов будут установлены и многие другие элементы. Распределение химических элементов в природных водах определяется типом природной системы (геохимической среды) и свойствами самих элементов и в целом подчиняется основным геохимическим закономерностям. С увеличением порядкового номера в таблице Менделеева наблюдается убывание концентрации элементов, а распространенность четных химических элементов, как правило, более высокая, чем соседних нечетных, что соответствует известному закону Оддо – Гаркинса.

Сложность состава природных вод определяется не только присутствием большого числа химических элементов, но и различным соотношением элементов в разных типах вод, а также разнообразием форм каждого элемента. В природных водах, донных отложениях, теле гид-

робионтов химические элементы присутствуют как в виде простых и сложных ионов, так и в виде комплексных соединений минеральных и органических веществ, многие из которых еще не идентифицированы. Химические вещества и элементы (химические параметры) в составе природных вод условно делят на шесть групп: 1) главные ионы (макрокомпоненты) – $K^+$, $Na^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $HCO_3^-$ и $CO_3^{2-}$; 2) растворенные газы – кислород, азот, сероводород, диоксид углерода и др.; 3) биогенные вещества – соединения азота, фосфора, железа и кремния; 4) органические вещества – разнообразные органические соединения, относящиеся к органическим кислотам, сложным эфирам, фенолам, гумусовым веществам, азотсодержащим соединениям (белки, аминокислоты, амины) и др.; 5) микроэлементы (микрокомпоненты) – все металлы, кроме главных ионов ($Na^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$), а также некоторые другие компоненты, содержащиеся в водах в небольших количествах (например, радиоактивные элементы); 6) загрязняющие вещества – нефтепродукты, фенолы, пестициды, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), детергенты и др.

Химические параметры используются для классификации вод по минерализации, составу (преобладанию тех или иных ионов); оценке обеспеченности водных объектов питательными веществами, необходимыми для развития водной флоры и фауны; степени загрязненности воды и ее соответствия требованиям конкретных водопотребителей и водопользователей, выявления источников загрязнения и др.

В гидрохимии широко распространен термин ***минерализация воды***, под которым понимают общее содержание в воде всех найденных при анализе минеральных веществ. Существует близкое к минерализации понятие *сумма ионов* (Σи), т. е. арифметическая сумма всех содержащихся в исследуемой воде ионов в миллиграммах или граммах на литр, концентрация которых больше 0,1 мг/л. Понятие ***сумма минеральных*** веществ кроме суммы ионов включает недиссоциированные неорганические вещества – $SiO_2$, $Fe_2O_3$ и др.

В океанологии для характеристики минерализации воды пользуются терминами *соленость*, значение которой близко к сумме ионов, и *хлорность*. Под ***соленостью*** (*S* ‰) понимается суммарное содержание в граммах твердых минеральных веществ, растворенных в 1 кг морской воды при условии, что все твердые вещества высушены до постоянной массы при 480 °С, органические вещества полностью сожжены, бромиды и иодиды замещены эквивалентной массой хлорида, а все углекислые соли переведены в оксиды.

***Хлорность*** (Cl ‰) – это суммарная масса в граммах галогенидов (хлорид, бромид, иодид, за исключением фторида), содержащихся в 1 кг морской воды, в пересчете на эквивалентное содержание хлорида (по определению Серенсена). М. Кнудсен установил следующую связь между хлорностью и соленостью океанической воды: $S$ ‰ = 0,030 + + 1,805 Cl ‰. Лаймен и Флемингс с целью устранения условностей в понятии солености пересмотрели соотношение между $S$ ‰ и Cl ‰, учли новые атомные массы, выразили оксиды кальция и магния в виде карбонатов, бромиды и иодиды – в виде соответствующих ионов и вывели зависимость суммы главных ионов от хлорности: Σи ‰ = = 0,069 + 1,8112 Cl ‰. Значение солености $S$ ‰ отличается от суммы главных ионов (Σи ‰) на 0,16 ‰ (приблизительно на 0,45 %). Величина Σи ‰ ближе к истинной солености, чем $S$ ‰.

Щелочную и кислую среду выражают обычно концентрацией водородных ионов, так как их легче определять, чем концентрацию гидроксильных ионов. Если вода не содержит других ионов, то при температуре 22 °С она имеет нейтральную реакцию. В этом случае pH = 7. Если раствор кислый, то pH < 7, если раствор щелочной, pH > 7.

Все изложенное относилось к чистой воде, т. е. к химическому соединению $H_2O$. Но природные воды являются многокомпонентными системами, в них происходят разнообразные реакции, которые являются дополнительными источниками ионов $H^+$ и $OH^-$. Вследствие этого в природных водах pH обычно колеблется в широких пределах. Природные воды в зависимости от pH принято делить на семь групп:

1) сильнокислые воды (pH < 3);
2) кислые воды (pH 3–5);
3) слабокислые воды (pH 5–6,5);
4) нейтральные воды (pH 6,5–7,5);
5) слабощелочные воды (pH 7,5–8,5);
6) щелочные воды (pH 8,5–9,5);
7) сильнощелочные воды (pH > 9,5).

В природных водах pH зависит от содержания различных форм угольной кислоты, от присутствия органических кислот, газов, микроорганизмов, от гидролиза солей и т. д. Для большинства природных вод pH определяется главным образом соотношением концентраций угольной кислоты и ее ионов.

Природные воды всегда содержат растворенные газы. Наиболее широко распространены в поверхностных водах кислород $O_2$ и диоксид углерода $CO_2$, а в подземных – сероводород $H_2S$ и метан $CH_4$.

Кроме того, во всех природных водах постоянно присутствует азот $N_2$. По распространенности газы можно условно разделить на три группы:

1) весьма распространенные, образующие крупные скопления: $N_2$, $O_2$, $CO_2$, $CH_4$;

2) менее распространенные, из которых лишь отдельные дают иногда небольшие скопления: $H_2$, $H_2S$, He, Ar, ТУ (тяжелые углеводородные газы);

3) локально распространенные, образующие скопления только в момент формирования: $NH_3$, $SO_2$, HCl, HF и др. Газы третьей группы вследствие высокой агрессивности быстро вступают в реакции с породами окружающей среды и утрачивают свое значение как газообразные компоненты.

По растворимости газы можно разделить на две группы:

1) молекула газа неполярна (азот, кислород, аргон и др.), при растворении в силовом поле у молекул воды возникает индуцированный диполь, способствующий гидратации. Однако поскольку такой дипольный момент незначителен, то гидратная оболочка мала и, следовательно, мала и растворимость газов;

2) молекулы газа при растворении взаимодействуют с водой, образуя химические соединения, способные к электролитической диссоциации. Растворимость таких газов (диоксид углерода, сероводород) на 1–2 порядка выше растворимости газов первой группы

Кислород ($O_2$), являясь мощным окислителем, играет особую роль в формировании химического состава природных вод. Он обладает высокой химической активностью, поэтому в чистом виде в значительном количестве находится лишь в атмосфере. Образуется кислород в результате происходящих в природе процессов фотосинтеза. В земной коре образуется биохимическим путем и проникает из атмосферы. Кислород участвует в биологическом круговороте, который связан с живым веществом. Расходуется на окисление органических веществ, а также в процессе дыхания организмов. Кислород имеет ряд изотопов, среди которых главную роль играют $^{16}O$ и $^{18}O$ – тяжелый кислород. Определено, что кислород воздуха более обогащен тяжелым изотопом $^{18}O$, чем кислород, выделяющийся при фотосинтезе.

Весьма большое значение имеет растворенный кислород в природных водах, поскольку его присутствие определяет степень аэрированности воды и возможность существования в ней жизни. Его концентрация колеблется в ограниченных пределах (от 0 до 14 мг/л). Наиболее богаты кислородом поверхностные воды, в которых иногда

наблюдается даже перенасыщение этим газом, и концентрация достигает 40–50 мг/л. Перенасыщение связано в основном с процессами фотосинтеза при недостаточно интенсивном перемешивании воды.

С увеличением содержания растворенных веществ в воде растворимость кислорода (как и других газов) снижается, так как уменьшается число свободных молекул воды. В частности, при давлении 0,1 мПа и температуре 0 °С растворимость кислорода при солености 15 ‰ составляет 13,2 мг/л, при 35 ‰ – соответственно 11,5 мг/л.

Кислород является потенциалзадающим компонентом, он определяет окислительную обстановку среды. Как сильный окислитель кислород играет важную санитарно-гигиеническую роль, способствуя быстрой минерализации органических остатков.

К биогенным веществам относятся соединения кремния, азота, фосфора и железа. Наиболее важными источниками биогенных веществ являются внутриводоемные процессы, также биогенные вещества поступают с речным стоком, атмосферными осадками, промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами.

Биогенные вещества, к которым относятся нитратный ($NO_3^-$), нитритный ($NO_2^-$), аммонийный ($NH_4^+$) ионы, ионы фосфорной кислоты ($H_2PO_4^-$ и $HPO_4^{2-}$), ионы железа ($Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$) и кремния ($Si^{2+}$), обусловливают возможность развития в воде растительных организмов. Соединения азота и фосфора появляются в природных водах главным образом в результате распада органических веществ. Кроме того, существенным источником соединений азота для природных вод являются окислы азота, образующиеся в воздухе при разряде атмосферного электричества. Железо и кремний поступают в воду преимущественно из горных пород.

К микроэлементам относятся те элементы, содержание которых в воде незначительно и не превышает сотых долей миллиграмма на литр. К ним относятся бром (Br), йод (I), медь (Cu), фтор (F), никель (Ni), кобальт (Co) и многие другие. Значение их в жизненных процессах, несмотря на малое содержание в природных водах, очень велико. Так, медь, цинк, йод, кобальт играют важную физиологическую роль в жизни организмов.

Кроме сравнительно простых по своему составу неорганических соединений, находящихся в воде в виде молекул газов и ионов солей, в ней почти всегда присутствуют органические вещества. Значительную часть их в пресных водоемах составляют органические кислоты. Сум-

марное содержание нелетучих органических кислот может сильно колебаться в отдельных водоемах. Органическое вещество попадает в воду как извне, так и в результате вымывания органических веществ из почв, а также поступления со сточными и промышленными водами. В самих водоемах органическое вещество непрерывно образуется в результате жизнедеятельности водных организмов. Количество органического вещества, продуцируемого в водоемах низшими организмами в течение года, во много раз превышает массу тела таких животных, как рыбы и водные беспозвоночные.

## 1.8. Изменение химического состава воды озер во времени

Химический состав воды озер не остается постоянным по ряду причин: изменение состава и объема воды притоков, температуры воды, перемешивание водных масс и их аэрация при наступлении ледостава, изменение интенсивности биологических процессов, зависящих от температуры и освещения.

Ионный состав озерной воды обусловливается главным образом соответствующими изменениями в составе впадающих притоков, и степень его колебаний в значительной мере зависит от размера озера и его проточности. Если озеро имеет большую массу воды и в него впадают небольшие притоки, то сезонные изменения в составе озерной воды почти незаметны. Наоборот, в небольших проточных озерах, особенно при значительной мощности впадающих притоков, минеральный состав воды сильно изменяется и приближается к составу впадающих в него рек.

Режим растворенных газов в озерах весьма разнообразен, на него оказывает влияние ряд условий, из которых, помимо климатических, особо следует выделить два: размер озера и интенсивность происходящих в нем биологических процессов. В больших и глубоких озерах биологические процессы замедленны, поэтому содержание растворенных газов зависит главным образом от температуры воды. Иной характер носит режим растворенных газов в мелких, хорошо прогреваемых озерах, где интенсивность биологических процессов настолько велика, что роль температуры отходит на второй план.

В летнее время, когда процесс фотосинтеза идет активно, содержание кислорода в поверхностных слоях мелких озер обычно выше нормального. Зимой оно значительно падает за счет сокращения поступления кислорода из атмосферы из-за ледяного покрова и окислительных процессов.

Близки к озерам по своему гидрохимическому режиму водохранилища – искусственные водоемы, образовавшиеся в результате подъема воды на реке после сооружения плотины. Характерной их особенностью является: 1) специфический состав воды первой фазы существования после залития (затопления); 2) значительное влияние реки на гидрохимический режим; 3) возможность регулирования стока из водохранилища.

Своеобразие первой фазы заключается в том, что при затоплении обширной площади смывается большое количество органических и неорганических продуктов с поверхности почвы, а также в том, что изменяются гидрологические условия (испарение, температура, интенсивность грунтового питания) в связи с переходом от режима реки к режиму озера.

Интенсивность и направленность гидрохимических процессов в значительной мере зависят от физико-географических условий. Если водохранилище расположено в зоне избыточного увлажнения и имеется постоянный сток, то изменения будут несущественны. В первый период минерализация несколько повысится за счет вымывания поглощенных почвой ионов, а также за счет усиления испарения, однако последнее обстоятельство сглаживается благодаря аккумуляции паводковых вод. Если же климат сухой, происходят более глубокие изменения химического состава. Увеличение водной поверхности и повышение температуры воды способствуют интенсивному испарению, в результате чего сток из водохранилища может стать лишь периодическим и даже совсем прекратиться. Это создает условия для аккумуляции солей.

В результате затопления площади со сложившимся растительным и почвенным покровом вода водохранилища обогащается органическим веществом и в ней активизируются биологические процессы, чему способствует и большая прогреваемость поверхностных слоев воды. Это обстоятельство отражается на содержании газов. Уменьшается количество кислорода, а окиси углерода увеличивается и, как следствие, усиливаются окислительные процессы. В поверхностных слоях при наличии фотосинтеза часто наблюдается полное исчезновение $CO_2$ и перенасыщение воды кислородом, и, наоборот, в глубоких слоях содержание кислорода может резко падать. Количество биогенных элементов в течение года и суток сильно колеблется.

Гидрохимический режим водохранилищ зависит от степени их проточности. При малой проточности он приближается к режиму не-

проточных водоемов, а при резко выраженной проточности – к режиму водотоков. Гидрохимический режим прудов, используемых для целей рыбоводства, отличается от режима других водоемов. Применение удобрений и кормление рыбы приводят к повышению активной реакции воды и насыщению ее кислородом в дневное время. Изменяются физические свойства воды: возрастает ее цветность, снижается прозрачность, увеличивается окисляемость. Резкие колебания ряда гидрохимических показателей требуют постоянного контроля за качеством воды.

## 1.9. Факторы, определяющие химический состав природных вод

Природные воды, являющиеся носителями вещества и энергии, выступают в качестве наиболее динамичного агента, связывающего природные объекты основных географических оболочек Земли – атмосферы, литосферы, биосферы. При этом поверхность суши является зоной, характеризующейся наивысшими концентрациями вещества и солнечной энергии, наибольшей интенсивностью биогенных процессов, сферой активной хозяйственной деятельности человека. Все это порождает огромное разнообразие условий, факторов, процессов, формирующих химический состав и тип природных вод.

Среди факторов, определяющих формирование химического состава природных вод, следует различать главные и второстепенные, а также прямые и косвенные. Прямыми называются такие факторы, которые непосредственно влияют на состав воды (почвы, горные породы); к косвенным относятся те факторы, которые действуют опосредованно, т. е. через посредство других (прямых) факторов.

К главным факторам относятся те, которые определяют состав вод, т. е. способствуют формированию вод конкретного гидрохимического типа (хлоридного, сульфатного и т. д.). Второстепенные же факторы способствуют появлению в воде компонентов, придающих конкретному типу воды некоторые особенности, но тип воды при этом не меняется.

По характеру воздействия факторы, определяющие формирование химического состава природных вод, целесообразно разделить на следующие группы:

1) физико-географические (рельеф, климат, испарение, выветривание, почвенный покров);

2) геологические (состав горных пород, тектоническое строение, гидрогеологические условия);

3) физико-химические (химические свойства элементов, кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия, смешение вод и катионный обмен);

4) биологические (деятельность растений и живых организмов);

5) искусственные, или антропогенные (факторы, связанные с деятельностью человека).

Состав природной воды определяет предшествующая ему история, т. е. путь, совершенный водой в процессе круговорота. Количество и состав растворенных в воде веществ зависят от тех веществ, с которыми она соприкасалась и взаимодействовала, и от условий, в которых происходило это взаимодействие. Основное преобразование воды начинается после ее выпадения на земную поверхность. Просачиваясь через растительность и почву, вода обогащается солями и органическими веществами, меняет свой газовый состав. Фильтруясь через подстилающие горные породы, вода продолжает трансформировать свой состав. Дальнейшее преобразование химического состава воды зависит от того, куда она, в конечном счете, попадает – в реки, озера, водохранилища, моря или в более глубокие слои земли.

Характер формирования природных вод зависит от сочетания и последовательности проявления указанных факторов. Их роль для поверхностных и подземных вод неодинакова. Например, физико-географические и биологические факторы в наибольшей степени влияют на состав поверхностных вод и являются второстепенными при формировании подземных вод.

Химическое воздействие, оказываемое на процессы формирования природных вод в антропогенных условиях, заключается в поступлении в гидросферу соединений и элементов, чуждых природным водам. К таким соединениям относятся, в частности, пестициды, СПАВ, некоторые органические соединения, тяжелые металлы и др. Сточные воды промышленных предприятий и хозяйственно-бытовые сбросы иногда содержат, кроме указанных веществ, другие группы соединений. Они часто включают полисахариды, насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, гумусовые вещества, жиры и масла, углеводы, белки, витамины, детергенты, азотсодержащие соединения (нитраты, нитриты, аммоний, аммиак) и др.

Заметную роль в изменении химического состава вод под влиянием антропогенных факторов играют микроэлементы. Установлено, что в природные воды может попасть более 30 различных микроэлементов за счет хозяйственной деятельности. Из них наибольшей подвижно-

стью обладают элементы группы молибдена, селена, урана и ванадия, если они присутствуют в виде оксидов. Подвижность многих микроэлементов зависит от pH (особенно группы ртути, кобальта, меди, никеля, серебра и урана). Например, в кислой среде высокой подвижностью характеризуются Mo, V, U, Se, Sr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, As, Cd и другие, в щелочной и нейтральной – Mg, F, Ra. В нейтральной среде очень низка подвижность таких элементов, как Al, Ti, Sn, Te, Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag и др. Микроэлементы естественного и антропогенного происхождения смешиваются. Поэтому зачастую бывает трудно в валовом содержании микроэлементов в воде и донных отложениях выделить долю элементов антропогенного генезиса. Подобные методы практически не разработаны. Имеются отдельные попытки использовать для этой цели изотопный анализ (на основании эффектов фракционирования стабильных изотопов некоторых элементов).

## 1.10. Классификация вод по их химическому составу

К настоящему времени опубликовано несколько десятков классификаций природных вод, основанных на различных принципах и имеющих разное практическое применение. Всеобъемлющей универсальной классификации пока не существует. К наиболее популярным и чаще употребляемым относятся классификации Ч. Пальмера, С. А. Щукарева, Н. И. Толстихина, В. А. Сулина, О. А. Алекина. Для минеральных вод раньше применяли классификацию В. А. Александрова, в настоящее время – В. В. Иванова и Г. А. Невраева. Для рассолов используется классификация М. Г. Валяшко.

Для поверхностных вод более приемлемой является классификация О. А. Алекина. Достаточно просты и нашли наибольшее практическое применение три классификации – О. А. Алекина, В. А. Сулина и М. Г. Валяшко. Они учитывают только главные анионы ($Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $HCO_3^-$) и катионы ($Na^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$), присутствующие в природных водах.

Разнообразие химического состава природных вод вынуждает тем или иным образом систематизировать их. Имеется немало классификаций природных вод по их химическому составу. В основу их положены различные признаки. Так, в одной из первых воды классифицировались по присутствующим в них солям; в другой – по наличию какого-либо специфического фактора, придающего воде характерные свойства, как, например, $H_2S$, Fe, большое количество $CO_2$ и т. п. Название воды в этом случае получают по специфическим ингредиен-

там: сероводородные, железистые, углекислые и т. п. Предложены классификации и по величине минерализации, т. е. по общему количеству минеральных веществ.

В гидрохимических исследованиях по рыбоводству и гидробиологии наибольшее распространение получила классификация природных вод, предложенная О. А. Алекиным. Она сочетает принцип деления по преобладающим ионам и их соотношению. Все природные воды по преобладающему аниону представлены тремя классами: гидрокарбонатные и карбонатные ($HCO_3^-$ и $CO_3^{2-}$), сульфатные ($SO_4^{2-}$), хлоридные ($Cl^-$). Выделенные классы отражают гидрохимические особенности воды. К гидрокарбонатным относится большая часть маломинерализованных вод – рек, озер, водохранилищ, прудов; к классу хлоридных – прежде всего, воды океана, морей, лиманов. Уровень минерализации обычно высокий. Воды сульфатного класса по распространению и минерализации являются промежуточными между карбонатными и хлоридными. Это озера и реки с повышенной минерализацией. Каждый класс по преобладающему катиону подразделяется на три группы: кальциевую, магниевую и натриевую, а каждая группа, в свою очередь, – на три типа, определяемых соотношением ионов. Первый тип характеризуется соотношением $HCO_3^- > Ca^{2+} + Mg^{2+}$. Воды чаще всего минерализованы. Второй тип – $HCO_3^- < Ca^{2+} + Mg^{2+} < HCO_3^- + SO_4^{2-}$. Большинство рек, озер и подземных вод имеют малую и умеренную минерализацию. Третий тип – $HCO_3^- + SO_4^{2-} < Ca^{2+} + Mg^{2+}$. Это воды океана, морей, лиманов и сильно минерализованные подземные воды. Четвертый тип – $HCO_3^- = 0$, т. е. воды кислые. Поэтому в класс карбонатных вод этот тип не входит, а находится только в сульфатном и хлоридном классах, в группах $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$. В данной классификации существуют символы: для класса – по названию соответствующего аниона (C, S, C1), группа обозначается своим химическим символом в виде степени к символу класса. Принадлежность к типу изображается римской цифрой внизу около символа. Например: $C_{ca/II}$ – этот символ характеризует воду как гидрокарбонатно-кальциевую второго типа.

Классификация О. А. Алекина (рис. 1) в своей основе содержит два принципа: преобладающих ионов и соотношений между ионами. О. А. Алекин преобладающими считает ионы с наибольшим относительным содержанием (в процентах) в пересчете на количество вещества эквивалента. Все природные воды по преобладающему аниону делятся на три класса: 1) гидрокарбонатные; 2) сульфатные; 3) хлоридные. Как указывает О. А. Алекин, выделенные три класса дают в

общих чертах гидрохимический облик воды. К гидрокарбонатному классу относится большая часть маломинерализованных вод рек, озер и некоторые подземные воды. К классу хлоридных вод относятся преимущественно высокоминерализованные воды океана, морей, соляных озер, подземные воды закрытых структур и пр. Воды сульфатного класса по распространенности и значению минерализации являются промежуточными между гидрокарбонатными и хлоридными водами. Генетически они связаны с различными осадочными породами. Каждый класс делится О. А. Алекиным по преобладающему катиону на три группы вод: кальциевую, магниевую и натриевую. Каждая группа, в свою очередь, подразделена на четыре типа вод, определяемых соотношением между ионами в эквивалентах.

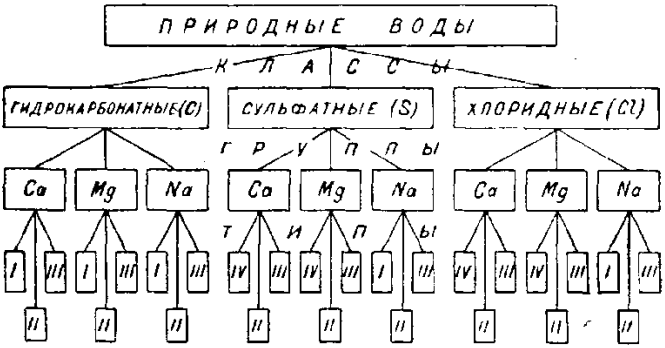



Рис. 1. Классификация природных вод по химическому составу по О. А. Алекину

## 1.11. Классификация по минерализации

Под минерализацией воды понимают количество растворенных в ней минеральных веществ. Выражают это количество в виде или общей минерализации, или сухого остатка, или плотности. Общая минерализация представляет собой сумму компонентов минеральных веществ, найденную анализом; сухой остаток получают путем выпаривания определенного объема воды, высушивания и взвешивания остатка. Общую минерализацию и сухой остаток выражают для пресных и солоноватых вод в миллиграммах или граммах на 1 дм$^3$, для рассолов – в граммах на 1 дм$^3$ или в граммах на 1 кг (‰). В настоящее время среди исследователей нет единого мнения по вопросу о принципах подразделения природных вод по минерализации. Граничные зна-

чения степени минерализации вод обосновываются либо с теоретических позиций, либо на основании региональных исследований, либо с учетом практического значения воды. Общепринятым является только значение минерализации, характеризующее границу пресных вод, – 1 г/л; оно присутствует во всех классификациях. Разошлись мнения по вопросу об одном из весьма важных рубежей – между рассолами и солеными водами: В. И. Вернадский считал таковым 50 ‰, М. Г. Валяшко, И. Е. Зайцев – 35 ‰.

В классификации вод по величине их минерализации, т. е. суммы найденных в воде ионов, округляя различные существующие пределы, можно наметить следующее деление вод, г/кг:

| | |
|---|---|
| пресные……. | 1,0 ‰ |
| солоноватые…….. | 1–25 ‰ |
| воды с морской соленостью……. | 25–50 ‰ |
| воды соленые (с соленостью выше морской)……. | выше 50 ‰ |

Обоснованным представляется принцип классификации природных вод по минерализации путем установления условных значений минерализации – «узлов», которые определяют по миграционным кривым, отражающим связь содержания главных ионов химического состава воды с минерализацией. На пересечении кривых (т. е. в узлах) химический состав «перестраивается» по преобладающим главным компонентам. По данным М. Г. Валяшко, при граничном значении 1000 мг/дм$^3$ преобладающими вместо карбонатных ионов становятся сульфатные ионы и вместо ионов кальция – ионы натрия, а при граничном значении 10 ‰ – вместо сульфатных ионов – хлоридные. Следовательно, миграционные кривые позволяют разделить пресные, солоноватые и соленые воды и выделить в них определенные группы.

Для рассолов обоснование граничных значений минерализации с теоретических позиций заключается в выделении тех градаций минерализации, которые соответствуют интервалам изменений в ионном составе воды, происходящих в связи с физико-химическими превращениями и со сменой одних равновесных систем другими. Равновесные системы выявлены экспериментально при выпаривании морских вод в лабораторных и полевых условиях.

Рассолы, по И. Е. Зайцеву, охватывают пять подгрупп: очень слабые рассолы отвечают первой стадии сгущения океанической воды, когда из нее начинает выпадать доломит; слабые рассолы – верхний предел примерно соответствует садке гипса из океанической воды; крепкие рассолы отвечают стадии сгущения океанической воды, когда из нее (близ верхнего предела) осаждается галит; весьма крепкие рас-

солы характеризуются такой степенью сгущения, когда происходит осадка карналлита; сверхкрепкие рассолы представляют собой маточную рапу после выпадения из нее карналлита.

Разделение рассолов на подгруппы почти во всех современных классификациях производится именно по этому принципу. Примером выделения подгрупп в пресных и соленых водах на основании региональных исследований и использования природных вод в практических целях является дробная классификация Н. И. Толстихина. Сверхпресным водам, по Н. И. Толстихину, отвечают снег и льды Антарктиды; весьма пресным – атмосферные осадки; к очень пресным относится вода озер Байкал, Ладожского, грунтовые воды тундры, высоких гор; особо пресными являются грунтовые воды лесов, средних гор; умеренно пресными – грунтовые воды лесостепи, низких гор; пресноватыми – грунтовые воды степи.

Соленые воды разбиты на подгруппы по следующим признакам:

- слабосолоноватые – питьевые по необходимости, минеральные питьевые;
- среднесолоноватые – водопойные;
- сильносолоноватые – водопойные по необходимости;
- слабосоленые – нижняя граница (25 ‰) обоснована тем, что при данной минерализации температура замерзания и температура максимальной плотности равны между собой;
- умеренно соленые – вода опресненных морей;
- нормально соленые – вода Мирового океана.

В рассолах выделена подгруппа крепкосоленых вод, или очень слабых рассолов, соответствующая минерализации воды некоторых осолоненных морей аридных областей.

## 1.12. Гидрохимия рек

По данным М. И. Львовича (1986 г.), из общего объема гидросферы, составляющего примерно 1,5 млрд. км$^2$, на долю поверхностных пресных вод приходится около 360000 км$^3$ (0,25 %). Единовременный объем русловых речных вод составляет около 1200 км$^3$ (менее 0,0001 %). Благодаря круговороту русловые речные воды ежегодно воспроизводят в 33 раза большее количество воды, в результате чего общий речной сток с суши в океан равен 38830 км$^3$ (или 44230 км$^3$ с учетом стока с полярных ледников и притока подземных вод непосредственно в океан). Главной особенностью речных вод является исключительно высокая (после атмосферной влаги) активность водооб-

мена. Русловые речные воды сменяются в среднем каждые 11 дней, что определяет их быструю возобновляемость (для сравнения: активность водообмена океана и подземных грунтовых вод составляет соответственно 3000 и 5000 лет).

К основным особенностям рек, от которых зависят химический состав речной воды и ее гидрохимический режим, О. А. Алекин относит: 1) быструю смену воды в русле, в результате чего она взаимодействует с породами ограниченное время и испаряется незначительно; 2) формирование состава воды в самых поверхностных слоях земной коры; 3) сильную зависимость водного режима рек от климатических и погодных условий; 4) хорошее взаимодействие воды с атмосферой; 5) интенсивное воздействие на воду растительных и животных организмов. По указанным причинам речные воды отличаются малой минерализацией, быстрой изменчивостью состава под воздействием гидрометеорологических условий и постоянным присутствием в воде газов атмосферного происхождения.

В естественных условиях (при отсутствии в водосборном бассейне сильно растворимых минералов, болот, торфяников, различных антропогенных воздействий) речные воды являются пресными и служат одним из основных источников питьевого водоснабжения населения.

Приведенные выше особенности гидрохимического режима речных вод характеризуют условия их преобразования непосредственно в русле. Однако фактически формирование состава вод рек зависит не только от процессов, протекающих в самой реке, но в значительной мере и от процессов, совершающихся на водосборной площади, например, от специфических условий формирования поступающих в реку поверхностных или грунтовых вод. Поэтому рассмотрение гидрохимии речных вод начнем с описания процессов, которые формируют состав поверхностных вод на водосборе.

К особенностям химического состава воды рек относятся:

1) проточность и связанная с этим быстрая смена воды, в результате чего она непродолжительное время воздействует на породы;

2) воды рек при своем формировании соприкасаются преимущественно с хорошо перемытыми породами, которые содержат мало растворимых солей;

3) питание реки происходит главным образом за счет атмосферных осадков, и поэтому химический состав воды находится в большой зависимости от гидрометеорологических условий.

Все это является причиной того, что воды рек содержат обычно мало растворимых солей.

По величине минерализации (мг/л) воды рек делят на следующие четыре ступени:

1) малой минерализации (до 200);

2) средней минерализации (200–500);

3) повышенной минерализации (500–1000);

4) высокоминерализованные (свыше 1000). Большинство рек имеет малую и среднюю величину минерализации.

Химический состав воды рек качественно более или менее однообразен и представлен в основном следующими ионами: $Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $HCO_3^-$, $Na^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$. Однако соотношение этих ионов весьма различно. Следует отметить, что химический состав рек, как в отношении общей минерализации воды, так и по соотношению ионов, по сравнению с другими водоемами в высшей степени динамичен. Его легкая изменяемость во времени зависит от характера питания реки, которое за счет воздействия атмосферных осадков и сравнительно небольшой массы воды не является постоянным в течение года.

Различают два основных вида питания рек – поверхностное и грунтовое. Оба эти источника питания существенно различаются по составу вносимой в реку воды. Почвенный сток, так же как и другие виды поверхностного питания, мало обогащает воду рек солями. Величина минерализации в значительной степени зависит от того, какой период предшествовал выпадению осадков – засушливый или дождливый. В противоположность поверхностному стоку подземные воды, питающие реку, значительно более минерализованы.

Доля участия того или иного вида питания реки неодинакова в течение года, и это обстоятельство определяет сезонный характер химического состава воды реки и его непрерывное изменение во времени.

В период паводков, происходящих как за счет талых вод, так и за счет дождей, минерализация воды является минимальной, а в междупаводковый период она достигает наибольшего уровня. Многое зависит и от величины реки. Так, в Волге, имеющей обширный водосбор, при выпадении осадков в летний период состав воды изменяется незначительно; в малых реках он менее стабилен. В течение года меняется не только общее содержание ионов в воде, но и их соотношение. Для большинства рек средних широт характерно преобладание в течение всего года $HCO_3^-$ и $Ca^{2+}$, но в зимний период и межень наблюдается повышение относительного содержания ионов $SO_4^{2-}$ и $Cl^-$ по сравнению с $HCO_3^-$ и $Mg^{2+}$ по сравнению с $Ca^{2+}$. Это является следствием увеличения подземного притока в общем питании реки.

Своеобразен гидрохимический режим рек, вытекающих из больших и глубоких озер. За счет регулирующего действия большой водной массы их химический состав остается практически постоянным в течение года и несколько уступает по минерализации большинству впадающих в озеро притоков.

Колебания содержания некоторых гидрохимических ингредиентов в реке (растворенные газы и pH) происходят не только благодаря изменению характера питания, но и под влиянием некоторых других условий, из которых особое значение имеют температура, интенсивность солнечной радиации и биохимические процессы.

Состав воды реки неоднороден на всем ее протяжении, что связано с впадением притоков, характером питания реки, процессами, совершающимися в русле, взаимодействием реки с породами, составляющими ее ложе, испарениями и осадками. Это явление особенно характерно для рек, имеющих большую длину и протекающих по районам, различающимся по географическим условиям и геологическому строению почв.

## 1.13. Гидрохимия озер, прудов, водохранилищ

Главная особенность водоемов – способность в большей или меньшей степени накапливать вещества. По своему положению в рельефе суши и в системе материкового стока водоемы являются аккумуляторами минеральных и органических веществ, циркулирующих в пределах водосбора. Все изменения, происходящие на водосборе, отражаются на процессах накопления веществ в воде этих природных объектов. Рассмотрим особенности формирования химического состава воды озер.

Основным фактором, определяющим минерализацию и химический состав воды озера, является степень его проточности. По этому признаку озера делятся на три типа:

1) проточные – в них осуществляются приток и отток воды поверхностным и подземным путями;

2) бессточные – в них имеет место только приток, а отток или отсутствует, или играет очень малую роль в водном балансе;

3) промежуточный тип (временно сточные) – отток происходит лишь в отдельные сезоны года (например, весной), в остальное время озера являются бессточными.

Озера первого типа характерны для зоны избыточного увлажнения. Поскольку эти озера имеют сток, средняя минерализация их вод невелика и близка к средней минерализации их притоков.

Озера второго типа формируются в засушливых климатических условиях. Длительное пребывание воды в озере при наличии сильного испарения способствует повышению ее минерализации, что, в свою очередь, влечет за собой ряд процессов, изменяющих состав воды. Ведущая роль при этом принадлежит минералообразованию. В результате выпадения солей состав воды озера радикально меняется.

Озера третьего типа, как и предыдущих, распространены в зоне недостаточного увлажнения. В озере с периодическим стоком часть солей, вносимых притоком, выносится. Непрерывного накопления солей в таком озере не происходит, так как с повышением минерализации воды озера растет и минерализация стока из него; в результате в системе приток – озеро – сток устанавливается некоторое равновесие, определяющее минерализацию воды озера, которая выше минерализации воды притоков.

Важной характеристикой озер первого и второго типов является степень их проточности, которая может быть выражена отношением объема водной массы ($Q$) к притоку воды ($K$). При больших значениях $Q/V$ состав воды озера меняется незначительно по сравнению с изменением состава воды притоков. Если же это отношение невелико, колебания ионного состава озерных вод могут быть заметными. Такие особенности свойственны малым озерам, имеющим большую проточность. Минерализация воды озер, в отличие от воды рек, меняется в очень широких пределах. Встречаются озера с весьма пресной водой, имеющей минерализацию несколько десятков миллиграммов на литр, и озера, вода которых по насыщению солями представляет собой крепкий рассол с минерализацией до 300–350 ‰ (соляные озера).

Проточные озера являются пресными, временно сточные – солоноватыми и бессточные – соляными. Соляные озера распространены обычно в засушливом климате, но, как исключение, встречаются и в районах достаточного увлажнения, где их появление обусловлено присутствием в недрах залежей соли. О. А. Алекин делит озера по минерализации воды на пресные (до 1 ‰), солоноватые (до 25 ‰), соляные (свыше 25 ‰).

Озера имеют неодинаковую минерализацию, что во многом определяется наличием или отсутствием стока. Как правило, химический состав воды озер, имеющих сток, тесно связан с составом воды притоков и

подземных вод, питающих озеро. Так же, как и в реках, преобладающими ионами здесь являются $HCO_3^-$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ и в меньшей степени – $SO_4^{2-}$, $Cl^-$, $Na^+$, $K^+$. Абсолютное содержание биогенных элементов в воде озер невелико и практически мало влияет на величину общей минерализации. Однако в ряде случаев химический состав воды озер может значительно отличаться от состава речной воды. Обусловлено это особенностью озера как водоема. Для химического состава воды и всего гидрохимического режима озера существенное значение имеют его размеры – площадь, глубина и объем. В больших озерах, аккумулирующих маломинерализованные паводковые воды, чаще всего минерализация бывает меньше, чем в небольших. Они слабее подвержены и сезонным колебаниям ионного состава, в то время как в малых озерах, особенно при большой проточности, ионный режим в значительной мере напоминает режим, свойственный рекам. Кроме того, от размера озера зависит прогреваемость воды, что, в свою очередь, определяет интенсивность биологических процессов. В малых, хорошо прогреваемых озерах с умеренной минерализацией и достаточным количеством питательных солей создаются оптимальные условия для развития живых организмов, и их гидрохимический режим в сильной степени связан с протекающими в них биологическими процессами (биологическим фактором), тогда как в больших озерах и озерах с высоким содержанием солей основными факторами являются физические и физико-химические процессы.

Большое влияние на химический состав воды оказывает величина стока. Он создается в том случае, если озеро находится в зоне избыточного увлажнения и объем притока в озеро превышает испарение с его поверхности. Минерализация воды при этом обычно составляет не более 200–300 мг/дм$^3$. При превышении испарения над притоком, что наблюдается в условиях недостаточного увлажнения, сток отсутствует и в озере происходит аккумуляция соей, вносимых притоками. Величина минерализации воды будет зависеть от интенсивности испарения, соотношения объема притока и размера озера, состава воды притока.

Промежуточное положение занимают озера со стоком в отдельные сезоны года, обычно во время половодья. Соли в таких озерах не накапливаются, так как с повышением минерализации воды озера растет, и минерализация стока из него и устанавливается некоторое равновесие. Таким образом, озера, в зависимости от наличия у них стока, подразделяются на имеющие сток пресные, бессточные соленые и озера с периодическим стоком, характеризующиеся средними величинами минерализации.

Химический состав воды в отдельных частях и на разных глубинах озера неодинаков. Причинами этого могут быть, с одной стороны, различие между составом воды впадающих притоков, а с другой стороны, физические, химические и биологические процессы, происходящие в водной массе самого озера. В больших и глубоких озерах подобная неоднородность выражена менее четко. Еще большая неоднородность в химическом составе воды, особенно в содержании газов, проявляется на разных глубинах. Это связано с температурой, а следовательно, и растворимостью газов, а также с интенсивностью процессов, обусловливающих появление и потребление кислорода и окиси углерода.

Существуют и комплексные классификации озер, основанные и на морфометрических данных, и на связях озер с другими озерами и бассейнами, что, несомненно, сказывается на биологии озер. Таковой явилась классификация М. М. Кожова (1950) озер Восточной Сибири. Выглядит она таким образом.

**Группа 1.** Озера-пруды с глубиной 1–2 м.

*Подгруппа 1.* Озера-пруды со слабым и непостоянным или лишь слегка фильтрующим стоком. Характерны недостаток кислорода зимой, сплошное зарастание водными растениями летом. Летом очень обилен зообентос. Наиболее распространены караси.

*Подгруппа 2.* Озера-пруды проточные. Хорошо выражен круглогодичный поверхностный сток. Также сильно зарастают водными растениями, бентос и планктон обильны. Это привлекает рыб (плотву, окуней и других) из соседних озер. Зимой они откочевывают в реки, так как эти озера промерзают, и газовый режим ухудшается. Постоянными жителями таких озер остаются караси.

**Группа 2.** Мелководные озера с выраженной пелагической зоной (средняя глубина до 5 м).

*Подгруппа 1.* Слобопроточные озера. Слабый поверхностный или подземный сток. Дефицит кислорода. Фитобентос довольно обилен. Много бокоплавов, из рыб обычны карась, плотва, окунь.

*Подгруппа 2.* Проточные озера. Хорошо выражен круглогодичный поверхностный сток, заморов не бывает. Зообентос обилен, представляя хорошую кормовую базу для рыб (сорога, окунь, щука).

**Группа 3.** Озера средней глубины (10–15 м).

*Подгруппа 1.* Слабопроточные озера. Глубокие, но имеющие только подземный или слабый поверхностный сток. Фитобентос беден. В придонных слоях наблюдается дефицит кислорода. Литоральный зообентос богат численно, но беден видами. Из рыб встречаются сорога, окунь, щука, карась.

*Подгруппа 2*. Озера проточные. Сток хорошо выражен. Бентос беден, поставляет пищу таким рыбам, как сорога, окунь, язь, ряпушка, сиг.

**Группа 4.** Глубокие озера (средняя глубина более 15 м). Как правило, сильнопроточные озера. Фитобентос, зообентос, планктон бедны. Преобладающие рыбы – ленок, таймень, налим, сиг, хариус. Ионный состав воды озер характеризуется неоднородностью как по акватории, так и по глубине. Степень этой неоднородности определяется, по О. А. Алекину, следующими основными условиями:

1) соотношением между объемом озера и водоносностью притоков. В большом озере, объем которого во много раз превышает объем притоков, вода в основной своей массе достаточно перемешана и неоднородность состава может быть заметна лишь в приустьевых участках. Например, в Ладожском озере неоднородность состава заметна лишь в южной части озера, где впадают реки Волхов и Сясь, состав воды которых отличается от состава озерной воды;

2) различием в минерализации воды. Например, при штилевой погоде пресная вода р. Джергалан, впадающей в восточную часть оз. Иссык-Куль, вследствие большой разности между значениями минерализации своей воды и воды озера (5,8 ‰) растекается по поверхности Джергаланского залива, создавая резкую неоднородность в составе воды вблизи поверхности (в слое 1–2 м), а также контраст по сравнению с составом водной массы озера;

3) различием значений температуры озерных вод и вод притоков. Примером может служить послойное распределение воды в оз. Байкал в месте впадения в него р. Селенги;

4) формой озера. Вытянутая форма озера и наличие обособленных плесов способствуют неоднородности в составе воды. В качестве примера можно привести солоноватое оз. Балхаш.

Неодинаковый характер биохимических процессов в течение года на разных глубинах озера создает вертикальную гидрохимическую зональность, или стратификацию. Наиболее отчетливо она устанавливается в малых озерах. В крупных из-за сильного перемешивания воды, меньшего прогревания и сравнительно небольшой заселенности организмами биологические реакции протекают менее интенсивно. Гидрохимическая стратификация может наблюдаться для ионов $HCO_3^-$ и $CO_3^{2-}$.

Летом в верхнем слое воды озера в процессе фотосинтеза потребляется большое количество $CO_2$. Уменьшение концентрации $CO_2$ создает щелочную реакцию и сдвиг карбонатного равновесия в сторону

образования ионов $CO_3^{2-}$ за счет уменьшения концентрации ионов $HCO_3^-$. В придонных частях озера идет микробиологическое разложение органических остатков с выделением $CO_2$, что приводит к понижению pH и сдвигу карбонатного равновесия в сторону образования $HCO_3^-$. Нередко наблюдается четкая стратификация озерной воды по содержанию ионов железа. Железо вносится в озеро речными водами в двухвалентной форме ($Fe^{2+}$). У поверхности озера оно окисляется до трехвалентного ($Fe^{3+}$) и оседает на дно в виде гидроксида. Здесь в условиях восстановительной среды и высокого содержания $CO_2$ и $HCO_3^-$ $Fe^{3+}$ вновь переходит в $Fe^{2+}$ и растворяется в воде. В результате у поверхности озера концентрация железа уменьшается почти до нуля, тогда как в придонных слоях она может достигать 30–40 мг/л.

Вертикальная дифференциация озерной воды отмечается по содержанию азотистых соединений ($NH_4^+$, $NO_2^-$, $NO_3^-$). Вносимые в озеро азотистые соединения в форме ионов $NO_3^-$ потребляются обитающим в верхнем слое фитопланктоном. Растения усваивают также азот воздуха, который идет на построение белкового вещества самих организмов. После отмирания организмов их остатки опускаются на дно, где в условиях анаэробной среды подвергаются разложению с образованием $NH_4^+$ и частично $NO_2^-$. Таким образом, в летний период концентрация азотистых соединений в поверхностном слое воды приближается к нулю, а в нижних слоях иногда составляет десятки миллиграммов на 1 л.

Сформировавшаяся в летнее время гидрохимическая стратификация зимой полностью исчезает. Зимой под ледяным покровом фотосинтез практически прекращается, что коренным образом изменяет газовый режим озерной воды. Прекращается и поступление кислорода из атмосферы. Вследствие расходования кислорода на дыхание и другие окислительные процессы подо льдом создаются восстановительные условия. Концентрация $CO_2$, наоборот, с глубиной непрерывно увеличивается. Вследствие высокой минерализации белка и других органических соединений в озерной воде накапливаются $H_2S$, $CH_4$, $NH_4^+$, что еще более усиливает восстановительный характер среды. Отсутствие кислорода и наличие вредных для живых организмов веществ ($H_2S$, $CH_4$ и др.) нередко приводят к гибели рыб под ледяным покровом. Наиболее четко выражена вертикальная стратификация по температуре и химическому составу в небольших озерах с грунтовым питанием.

Биогенные и органические вещества создаются как в самом озере (автохтонные), так и привносятся в него притоками (аллохтонные). Количество и состав органических и биогенных веществ, растворенных в

озерной воде, зависят от ряда факторов. К ним относятся физико-географические условия водосборного бассейна озера, ионный состав воды озера и биологическая продуктивность, морфологические характеристики озера (глубина, объем), ионный состав воды притоков, а также состав органических и биогенных веществ, вносимых притоками.

По-другому протекают процессы в озерах, расположенных в лесной и лесостепной зоне. Притоки этих озер богаты биогенными и минеральными веществами и бедны гумусом. При умеренной глубине и хорошем прогревании воды в этих озерах создаются благоприятные условия для развития планктона. В таких озерах интенсивно протекают процессы создания и разрушения органического вещества, и поэтому их воды обогащены различными растворимыми соединениями органического происхождения.

Естественным процессом эволюции водных объектов является их эвтрофирование, которое характеризуется повышением биологической продуктивности в результате накопления в воде биогенных элементов. Однако под воздействием хозяйственной деятельности этот естественный процесс приобретает специфические черты, становится антропогенным. Резко возрастают скорость и интенсивность повышения продуктивности экосистем. Так, если в естественных условиях процесс эвтрофирования какого-либо озера протекает за 1000 лет и более, то в результате антропогенного воздействия это может произойти в сто и даже тысячу раз быстрее (И. С. Коплан-Дикс, В. Л. Алексеев). Такой крупный водоем, как оз. Эри, перешел из олиготрофного в эвтрофное состояние всего за 20–25 лет. Развитие процесса эвтрофирования приводит ко многим неблагоприятным последствиям с точки зрения водопользования и водопотребления (развитие «цветения» и ухудшение качества воды, появление анаэробных зон, нарушение структуры биоценозов и исчезновение многих видов гидробионтов, в том числе ценных промысловых рыб). По мнению Л. Л. Россолимо, среди множества элементов, влияющих на процесс эвтрофирования (азот, кислород, углерод, водород, сера, кальций, калий, хлор, железо, марганец, кремний и др.), для водоемов умеренной зоны решающую роль играет фосфор.

Если отношение содержания общего азота N к содержанию общего фосфора P меньше 10, то первичная продукция фитопланктона лимитируется азотом, при $N/P > 17$ – фосфором, при $N/P = 10–17$ – азотом и фосфором одновременно. Отношение общего азота к общему фосфору в водоеме указывает на степень эвтрофирорания его водной экосисте-

мы. Для сильно гумифицированных внутренних водоемов отношение N/P равно 100 и более; для самых чистых олиготрофных и мезотрофных озер – 30–40; для эвтрофных водоемов, находящихся под очевидным антропогенным воздействием, – 15–25; для гипертрофных водоемов – 12–18 (в отдельных случаях 3–5). В грунтовом стоке N/P равно 200 и более; в стоке с лесных территорий – 150–200; в ручьях, дренирующих распаханные территории, – 7–8; в сточных водах животноводческих хозяйств и городов – 3–8 (О. А. Алекин).

## 1.14. Методы отбора проб, консервации, хранения и анализа проб

Объем гидрохимических работ, проводимых на том или ином водоеме, неодинаков. Тип анализа воды, т. е. перечень необходимых определений, выбирается в соответствии с назначением анализа. В настоящее время при проведении контроля за рыбоводными процессами, а также при проектно-изыскательских работах, связанных со строительством новых прудов и водохранилищ, чаще всего производятся три типа анализов воды.

**I тип.** Газовый анализ: физические свойства, $O_2$, $CO_2$, pH, $H_2S$ (если предполагается его присутствие).

**II тип.** Сокращенный общий анализ: физические свойства, $O_2$, $CO_2$, pH, щелочность, карбонатная жесткость, окисляемость, железо общее.

**III тип.** Полный общий анализ: физические свойства (температура, цвет, прозрачность, запах и вкус), $O_2$, $CO_2$, pH, щелочность, карбонатная и общая жесткость, окисляемость натуральной и фильтрованной воды, азот альбуминоидный, аммиак солевой, азотистая кислота, азотная кислота, фосфаты, кальций, магний, железо закисное, окисное и общее, сульфаты, хлориды.

Во многих случаях регулярный контроль за качеством воды ограничивается определением растворенных газов. Частота взятия проб воды на газовый анализ устанавливается в зависимости от задач, которые ставятся перед исследователем, а также от типа водоема и его размеров. Так, на нерестовых прудах пробы воды рекомендуется брать ежедневно, в зимовальных прудах – раз в 5–10 дней, а иногда и чаще, если газовый режим неудовлетворителен.

Для получения общей характеристики качества воды к I типу анализа добавляется определение щелочности, карбонатной жесткости и окисляемости воды. Выполнение этих определений позволяет охарактеризовать содержание целого комплекса веществ или интенсивность

происходящих биологических процессов. Наконец, полная характеристика воды может быть получена на основании проведения общего анализа воды (III тип).

Особое внимание следует обращать на отбор пробы воды, являющийся важной частью анализа и необходимым условием правильности полученных результатов исследования. Ошибки, возникшие вследствие неправильного отбора пробы, в дальнейшем исправить нельзя. Условия, которые нужно соблюдать при отборе пробы, настолько разнообразны, что нельзя дать подробных рекомендаций для всех случаев и в соответствии со всеми требованиями. Поэтому приводим лишь общие принципы:

1. Проба воды для анализа должна быть типичной для условий места ее взятия.

2. Отбирать пробы, хранить их, производить транспортировку и обращаться с ними следует так, чтобы содержание определяемых компонентов воды и ее свойства не изменились.

3. Объем пробы должен быть достаточным и соответствовать применяемой методике анализа.

Место для отбора пробы выбирается в зависимости от цели анализа и на основании исследования местности, причем учитываются все обстоятельства, которые могли бы оказать влияние на состав взятой пробы воды. При изучении качества воды применяют разовое или серийное взятие проб. Единичная проба пригодна в том случае, если водоем заведомо однороден.

Ввиду того, что качество воды чаще всего изменяется как в разных местах объекта, так и с глубиной, однократного взятия пробы воды обычно недостаточно. Тогда пробы берутся на ряде пунктов и с разных глубин. Как правило, эти пункты (станции) распределяются по линии, проведенной от берега к открытой части водоема. Серию станций, расположенных по прямой линии от одного берега к другому, называют разрезом. При глубине водоема 1,5–2,0 м следует брать пробы с поверхности и из придонного слоя, а при большей глубине – и из промежуточных глубин. В этом случае одну пробу следует брать выше слоя температурного скачка, одну – в слое скачка и одну пробу – ниже его. При более детальном обследовании пробы отбираются в зависимости от глубины водоема через определенные промежутки, чаще через каждый метр, а при больших глубинах – через каждые 2–5 м.

При гидрохимическом исследовании водоема важное значение имеют время и частота взятия проб воды. Для правильной оценки результатов гидрохимического исследования нужно принимать во вни-

мание, в какое время года взята проба и в какой час. Полная характеристика гидрохимического режима водоема может быть получена на основании анализа проб воды, взятых через определенные промежутки времени, по крайней мере в разные сезоны года. Такой отбор позволяет следить за изменениями качества воды во времени. Нужно учитывать также время суток. Особенно это важно в летний период, когда газовый состав воды и содержание биогенных элементов в течение суток сильно колеблются. Так, если в утренние часы иногда в водоемах наблюдается дефицит кислорода, то вечером – его избыток. Величина pH может подняться к концу дня, особенно в воде со слабыми буферными свойствами, в результате использования $CO_2$ водной растительностью. Концентрация биогенов в вечерние часы, наоборот, понижается. Поэтому пробы воды на анализ целесообразно брать в одно и то же время, предпочтительно утром.

В прудах, озерах и водохранилищах с целью получения более полной картины суточных изменений химического состава воды время от времени практикуют суточный отбор проб – через каждые 1–3 ч. Количество воды в пробе зависит от числа определяемых компонентов.

Для газового анализа достаточно 0,5 $дм^3$ воды, для более подробного анализа следует брать около 1 $дм^3$. Для полного анализа или определения компонентов, которых в воде очень мало, требуется еще больший объем пробы.

Пробы воды для химического анализа, особенно на растворенные газы, следует брать с помощью специальных приборов и приспособлений. Для отбора проб воды используются устройства различных конструкций – батометры. Основной их частью является цилиндрический сосуд, открытый с обеих сторон и снабженный плотно прилегающими крышками, закрывающимися при помощи пружин, которые фиксируются спусковыми устройствами. Последние приводятся в действие при помощи вспомогательного тросика или посредством удара груза, опускаемого на подвесном тросике.

Сосуд с крышками, зафиксированными в открытом положении, погружают в воду до требуемой глубины. Вода свободно проходит через открытые крышки цилиндрического сосуда, так что после достижения требуемой глубины в цилиндре находится вода, соответствующая только изучаемому слою. При помощи спускового устройства крышки закрывают и сосуд поднимают на поверхность. Пробу через выпускной кран выливают в бутыль или склянки с притертыми пробками. Батометр можно снабдить термометром для одновременного измерения температуры.

Для определения некоторых веществ весьма важно, чтобы проба воды была защищена от соприкосновения с атмосферным воздухом. Тогда на дно бутыли опускают резиновый шланг, после наполнения бутыли трубку оставляют еще на некоторое время, чтобы вода переливалась через края, и только после этого закрывают пробкой так, чтобы в бутыли не оставались пузырьки воздуха. Если требуется полностью изолировать пробу от соприкосновения с воздухом, то используются различные комбинации сообщающихся сосудов.

Принцип их устройства состоит в том, что вода, наполнившая первую бутыль, переливается через соединительную трубку в другую бутыль большего объема, погруженную вместе с первой под воду. Пока наполняется вторая (большая) бутыль, содержимое первой сменяется несколько раз и последующие порции воды не соприкасаются с воздухом. Первая бутыль, наполненная таким способом, может служить непосредственно для хранения пробы воды.

Для взятия проб на солевой анализ (без определения растворенных газов) можно применять бутыль с резиновой пробкой. Если доступ к воде затруднен, бутыль прикрепляют к шесту, снабженному соответствующим держателем. Бутыль открывают на нужной глубине и после наполнения, когда прекратится выделение на поверхность пузырьков воздуха, ее поднимают. При работах зимой склянки с пробами следует тщательно оберегать от замерзания.

При консервировании проб воды преследуется цель – сохранить ее компоненты и свойства в том состоянии, в каком они находились в момент взятия пробы. Консервирование необходимо особенно в тех случаях, когда определение нельзя произвести на месте отбора пробы или в тот же день в лаборатории, а компонент может измениться. Очень быстро изменяются температура воды и pH; газы, содержащиеся в воде, например, кислород, двуокись углерода, сероводород или хлор способны улетучиться из пробы или появиться в ней. В свою очередь, нарушение равновесия системы (величины pH, содержания карбонатов, двуокиси углерода и т. п.) повлечет за собой изменение других компонентов, содержащихся в пробе. Некоторые из них могут выделиться в виде осадка или, наоборот, из нерастворимой формы перейти в раствор. Это относится особенно к солям железа, марганца, кальция и т. п.

В неконсервированной пробе обычно протекают различные биохимические процессы, вызванные деятельностью микроорганизмов или планктона. Характер этой метаболической деятельности несколько

иной, чем в первоначальной среде, происходит окисление или восстановление некоторых компонентов пробы. Под влиянием перечисленных факторов могут изменяться и органолептические свойства воды – запах, привкус и другие, а также цвет, мутность и прозрачность.

Возможный промежуток времени между взятием пробы и ее анализом зависит от характера пробы, рода производимого анализа и условий хранения. Чем больше вода загрязнена, тем раньше нужно произвести анализ. Если начало анализа задерживается, то пробы необходимо хранить в темноте при низкой температуре, близкой к нулю. Это замедляет процессы окисления и минерализации, но не прекращает их. Применение консервирующих средств лишь частично обеспечивает сохранение определяемых веществ, вследствие чего и законсервированные пробы следует анализировать в ближайшие 1–3 дня. Универсального консервирующего вещества не существует. Для полного анализа обычно требуется отобрать пробы в несколько бутылей, которые консервируются различными веществами. Так, при определении общего азота и отдельных его соединений, а также окисляемости воду консервируют серной кислотой ($H_2SO_4$) из расчета 1 см$^3$ на 1 дм$^3$ пробы. Проба на фосфаты и хлориды консервируется прибавлением хлороформа ($CHC1_3$) – 2–4 см$^3$ на 1 дм$^3$. Используют также азотную кислоту ($HNO_3$).

Следует помнить, что ни консервирование, ни фиксация не обеспечивают постоянства состава пробы на неограниченное время. Целью этих мероприятий является лишь сохранение соответствующего компонента без изменения на время перевозки. К анализу надо приступать в кратчайший срок.

Лабораторные работы по гидрохимии являются составной частью учебного процесса по подготовке студентов специальности 1 74 03 03 Промышленное рыбоводство. В методиках работ использованы несложные химические анализы. Овладение практическими навыками и их закрепление по методам лабораторных исследований углубляет познание курса гидрохимии. Оценка показателей качества природных вод позволяет рыбоводам грамотно разработать гидрохимические методы повышения рыбопродуктивности прудов.

## 1.15. Источники загрязнения водоемов и их классификация

Главным источником поступления в природные воды токсичных веществ является промышленность, отрасли которой могут быть ранжированы по количеству сбрасываемых сточных вод и степени их загрязне-

ния в следующий ряд: целлюлозно-бумажная – химическая – цветная металлургия – черная металлургия – угольная – машиностроение – нефтедобывающая – нефтехимическая – электроэнергетика. Объем и состав промышленных стоков зависят от мощности каждого предприятия, технологии производства и степени очистки сточных вод. Несмотря на то, что на строительство очистных сооружений расходуются огромные средства, сточные воды ряда предприятий еще содержат некоторое количество тяжелых металлов, детергентов, нефтепродуктов и других ингредиентов. Эти вещества отсутствуют в незагрязненных природных водах или содержатся в них в гораздо меньших концентрациях.

Большой вред водоемам и рекам приносят сточные воды с сельскохозяйственных территорий, особенно коллекторные и дренажные воды орошаемых площадей. Сток с сельскохозяйственных территорий может быть поверхностным и почвенным. Эти же территории нередко загрязняют грунтовые воды и верховодку. С коллекторными и дренажными водами в водные объекты поступают минеральные и органические вещества, а также пестициды.

Состав минеральных солей, вымываемых из почв, зависит от степени и характера засоленности почв, условий полива, состояния коллекторно-дренажной сети и других условий. Наибольшее количество солей поступает в водные объекты с орошаемых массивов засушливых зон. В связи с широким использованием различных (азотных, минеральных, калийных) удобрений значительная доля общего состава минеральных компонентов, выносимых с сельскохозяйственным стоком, приходится на азот и фосфор. Условия выноса пестицидов определяются устойчивостью препаратов в природной среде и факторов, указанных выше. Наиболее устойчивыми являются хлорорганические пестициды (ДДТ, хлордан, гексахлорциклогексан и др.), которые могут сохраняться в почве до 15 лет. По степени персистентности они относятся к очень стойким. Значительно менее устойчивыми являются фосфорорганические соединения (хлорофос, карбофос и др.), которые полностью исчезают из почвы в течение 15–60 сут.

*Загрязнение бытовыми сточными водами.*

С появлением ватерклозетов вторично возникла идея простого решения проблемы – разведения отходов и удаления их от места сброса. Объемы, а затем и состав подлежащих очистке сточных вод существенно изменились. Коммунально-бытовые стоки поступают в настоящее время не только из жилых зданий, но и из больниц, столовых, прачечных, небольших промышленных предприятий и т. п. Современные бытовые стоки, кроме собственно легкоокисляемых органических

веществ и биогенных элементов, содержат множество веществ, использующихся в повседневном обиходе: детергенты и СПАВ, химикалии, лекарственные препараты и т. д.

Поступающие в водотоки и водоемы легкоокисляемые органические вещества подвергаются там химическому и микробиологическому окислению. Для измерения содержания органических веществ в воде принято пользоваться величиной биохимического потребления кислорода за 5 сут (БПК5, BOD5 – Biochemical Oxygen Demand). Ее определяют по разнице содержания в воде кислорода при отборе пробы и после пяти суток инкубации без доступа кислорода. БПК5, отражая содержание легкоокисляемой органики в воде, является универсальным показателем, используя который можно сопоставить степень загрязнения от разных источников.

Легкоокисляемое органическое вещество, в избытке содержащееся в коммунально-бытовых стоках, становится питательной средой для развития множества микроорганизмов, в том числе и патогенных. В нормальной почве содержится большое количество микроорганизмов, способных вызывать тяжелые инфекционные заболевания. Обычно питьевая вода защищена от вторжения этих микроорганизмов тем, что содержание в ней доступной пищи для бактерий (легкоокисляемых органических веществ) невелико и практически все они используются нормальной водной микрофлорой.

Однако со значительным ростом концентрации органики в воде почвенные патогенные микроорганизмы находят достаточно источников пищи для себя и могут стать источником вспышки инфекции. Кроме того, повышение количества органики в воде стимулирует рост и непатогенной микрофлоры, служащей, в свою очередь, пищей для более крупных возбудителей заболеваний – ряда амеб (как это было, например, с амебами, вызвавшими вспышку менингоэнцефалита с летальным исходом среди флоридских подростков), других паразитов, проводящих в воде значительную часть своего жизненного цикла. В условиях избытка питания могут развиться и почвенные грибки, продуцирующие канцерогенные вещества, например афлотоксины. Кроме того, множество патогенных бактерий попадает в воду непосредственно с коммунально-бытовыми сточными водами. Найдя там условия, благоприятные для размножения, они развиваются в массовых количествах.

Водоемы замедленного водообмена (озера и водохранилища) при неконтролируемом бытовом загрязнении легко превращаются в очаги инфекций. Кроме непосредственной опасности, развития патогенных

организмов в воде, загрязненной бытовыми стоками, существует другое непрямое неприятное для человека последствие этого вида загрязнений. При разложении органического вещества (и химическом, и микробиологическом), как мы уже упоминали выше, потребляется кислород. В случае тяжелого загрязнения содержание растворенного в воде кислорода падает настолько, что это сопровождается не только заморами рыбы, но и невозможностью нормального функционирования микробиологических сообществ. Происходит деградация водной экосистемы.

В проточных водах и в водоемах картина последствий загрязнения бытовыми стоками выглядят по-разному. В проточных водах образуются четыре следующие друг за другом по течению зоны. В них совершенно четко выражены градиенты содержания кислорода (увеличение от места сброса вниз по течению), биогенных веществ и БПК5 (соответствующее снижение), видового состава биологических сообществ.

Первая зона – зона полной деградации, где происходит смешивание сточных и речных вод. Далее располагается зона активного разложения, в которой микроорганизмы разрушают большую часть попавших органических веществ. Затем следуют зоны восстановления качества воды и, наконец, чистой воды.

Еще в начале XX в. Р. Кольквитц и М. Марссон привели списки индикаторных организмов для каждой из этих зон, создав так называемую шкалу сапробности (от греч. сапрос – гнилой). В первой зоне, полисапробной, содержится значительное количество нестойких органических веществ и продуктов их анаэробного распада, много белковых веществ. Фотосинтез отсутствует, и кислород поступает в воду только из атмосферы, полностью расходуясь на окисление. Анаэробные бактерии вырабатывают метан, Desulfovibrio desulphuricans восстанавливает сульфаты до сероводорода, что способствует образованию черного сернистого железа. Благодаря этому ил черный, с запахом сероводорода. Очень много сапрофитной микрофлоры, нитчатых бактерий, серных бактерий, простейших – инфузорий, бесцветных жгутиковых, олигохет-тубифицид.

В следующей за ней α-мезосапробной зоне идет аэробный распад органических веществ. Аммонийные бактерии метаболизируют азотные соединения с образованием аммиака. Высокое содержание углекислоты, кислорода все еще мало, но сероводорода и метана уже нет, БПК5 составляет десятки миллиграммов в литре. Сапрофитные бакте-

рии исчисляются десятками и сотнями тысяч в 1 $см^3$. Железо присутствует в окисной и закисной формах.

Протекают окислительно-восстановительные процессы. Ил серого цвета. Преобладают организмы, приспособившиеся к недостатку кислорода и высокому содержанию углекислоты. Много растительных организмов с миксотрофным питанием. В массе развиваются нитчатые бактерии, грибы, осциллятории, хламидомонады, эвглены. Встречаются сидячие инфузории, коловратки, много жгутиковых. Много тубифицид и личинок хирономид.

В β-мезосапробной зоне практически нет нестойких органических веществ, они почти полностью минерализовались. Сапрофитов – тысячи клеток в 1 $см^3$. Содержание кислорода и углекислоты колеблется в зависимости от времени суток. Ил желтый, идут окислительные процессы, много детрита. Много организмов с автотрофным питанием, наблюдается цветение воды. Встречаются диатомеи, зеленые водоросли, много протококковых водорослей. Появляется роголистник. Много корненожек, солнечников, инфузорий, червей, моллюсков, личинок хирономид. Встречаются ракообразные и рыбы.

Олигосапробная зона соответствует зоне чистой воды. Цветения не бывает, содержание кислорода и углекислоты постоянно. На дне мало детрита, автотрофных организмов и червей, моллюсков, хирономид. Много личинок поденок, веснянок, можно встретить стерлядь, гольяна, форель.

В водоемах замедленного водообмена картина зависит от размеров водоема и режима сброса сточных вод. В больших водоемах (морях, крупных озерах) вокруг постоянно действующего источника образуются концентрически расположенные поли-, мезо- и олигосапробная зоны. Такая картина может сохраняться неопределенно долгое время, если самоочистительный потенциал водоема позволяет ему справляться с поступающей нагрузкой. Если водоем небольшой, то он трансформируется по мере поступления загрязнений из олигосапробного в полисапробное состояние, а со снятием нагрузки может вернуться в олигосапробное состояние.

*Загрязнение водной среды углеводородами.*

В настоящее время поверхность Мирового океана на огромных площадях оказалась покрытой углеводородной пленкой.

Причинами этого считают:

- сброс отходов нефтеперегонных заводов (например, только один завод средней мощности дает 400 $т \cdot сут^{-1}$ отходов);

- сброс балласта и промывка танков нефтевозов после транспортировки (количество нефти, попадающей при этом в воду, в среднем, составляет 1 % от перевозимого груза, т. е. 1–2 Мт · год$^{-1}$);

- большое число аварий с нефтеналивными судами (только за период с 1967 по 1974 г. произошла 161 авария (Эрхард, 1984), с 1960 по 1970 г. – около 500 (Рамад, 1981)).

Мировая общественность обратила внимание на проблему в конце шестидесятых годов в связи с катастрофой танкера «Тори Каньон», который 18 марта 1967 г. по пути в Милфорд сел на мель к северо-востоку от островов Силли. В Северное море вылилось около 123 тыс. т нефти, было загрязнено 180 км побережий Англии и Франции. В течение последующих полутора десятилетий произошел целый ряд привлекших внимание общественности аварий танкеров, повлекших катастрофическое загрязнение морской поверхности и побережий.

Примерно половина всей добытой нефти транспортируется морем. Только в 1989 г. из Персидского залива было вывезено 504 Мт нефти, из которых 117 Мт обогнуло мыс Горн. В Европу морем было привезено 340 Мт нефти и 315 Мт – на восточное побережье США (Clark et al., 1997). В настоящее время по морю ежегодно транспортируется более 1 млрд. т нефти. Часть этой нефти (от 0,1 до 0,5 %) выбрасывается в океан более или менее легально: речь идет не о непредвиденном, а в некотором смысле о сознательном загрязнении в результате практики сброса промывочных и балластных вод в открытое море. После разгрузки нефтяные танки промываются морской водой, а потом заполняются ею как балластом, что придает судну большую устойчивость. Эта вода, загрязненная нефтью, впоследствии сбрасывается в зонах открытого моря, специально оговоренных международными соглашениями. Например, только за год в Средиземном море легально сбрасывается около 300000 т груза нефтеналивных судов.

Кроме того, внимание общественности привлекли и аварии морских буровых установок. Но необходимо учитывать и то, что нефть – природное вещество. Она попадает в морскую воду не только в результате техногенной активности, но и с естественными выходами (по разным оценкам от 20 кт до 2 Мт · год$^{-1}$). Расчеты антропогенного поступления нефти и нефтепродуктов, по разным источникам, существенно различаются, варьируя в пределах от 3 до 6 Мт · год$^{-1}$. В любом случае это превосходит естественное поступление нефти в 1,5–30 раз. Необходимо обратить внимание на то, что техногенное поступление нефтепродуктов далеко не всегда связано с прямыми выбросами в воду. Чрезвычайно мощным источником загрязнения открытых районов

океана являются дальние атмосферные переносы. Возникновение этого потока связано с неполным сгоранием бензина, керосина и других легких фракций нефти. Время их пребывания в атмосфере составляет 0,5–2,3 года, причем около 90 % этих веществ выпадает из атмосферы в северном полушарии. Следует отметить и более высокую, как правило, токсичность этих легких нефтепродуктов по сравнению с тяжелыми фракциями, которые ближе к естественным компонентам нефти.

В море нефть встречается в самых разных формах: мономолекулярные пленки, пленки толщиной до нескольких миллиметров, пленки на скалах, нефть в донных осадках, эмульсии «вода в нефти» или «нефть в воде», нефтяные агрегаты. Сразу же при попадании нефти в морскую среду обычно образуется слик (поверхностная пленка). В первые часы существования нефтяного слика доминируют физико-химические процессы. Затем важнейшее значение приобретает микробная деструкция. В целом судьба нефтяного слика в море характеризуется общей цепью последовательных процессов: испарение, эмульгирование, растворимость, окисление, образование агрегатов, седиментация, биодеградация, включающая микробное разрушение и ассимиляцию. 1 т нефти, растекаясь по поверхности океана пленкой толщиной в $^{1}/_{16}$ мкм, занимает площадь 10–12 км$^2$, а 5 т, сброшенных при промывке танков, образуют на поверхности воды покрывало длиной 75 км и шириной 800 м, т. е. нефтяная пленка покрывает площадь около 60 км$^2$.

От нефтяного загрязнения страдают, естественно, не только морские, но и пресные воды. Сточные воды нефтеперегонных заводов, смена масла в автомобилях, утечки масла из картеров, расплескивание бензина и дизельного топлива в момент заправки автомобилей – все это приводит к загрязнению источников воды и водоносных слоев. При этом загрязняются не только и даже не столько поверхностные, сколько подземные воды. Поскольку бензин проникает в почву в семь раз быстрее, чем вода, и придает неприятный вкус питьевой воде даже при таких низких концентрациях, как 1 млн$^{-1}$, подобное загрязнение способно сделать неприемлемой для питья довольно значительное количество подземных вод.

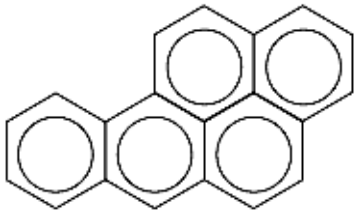
Мазут, дизельное топливо, керосин (сырая нефть значительно легче подвергается биологической и другой деструкции), покрывая пленкой воду, ухудшают газо- и теплообмен океана и атмосферы, поглощают значительную часть биологически активной компоненты солнечного спектра.

*Консервативные токсиканты в водных экосистемах.*

Мы увидели, что вещества природного происхождения, образовавшиеся в результате естественных процессов в прошлом (компоненты нефти) и образующиеся в настоящее время (бенз(а)пирен), вызывают достаточно тяжелые негативные последствия для окружающей среды и, соответственно, человека, когда благодаря хозяйственной деятельности последнего оказываются не тогда, не там и не в тех количествах, как следовало бы.

Среди веществ, поступающих в природные воды, консервативны, т. е. практически не трансформируются биотой, три класса веществ: тяжелые металлы, пестициды и синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), входящие в состав синтетических моющих средств (СМС), или детергентов. Первые – в силу своей химической природы, вторые (в большей) и третьи (в меньшей степени) – в силу чуждости их строения биосфере. Не перерабатываясь организмами, эти вещества, тем не менее, способны накапливаться в их тканях и аккумулироваться в пищевых цепях.

В настоящее время загрязнение полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) носит глобальный характер. Их присутствие обнаружено во всех элементах природной среды (воздух, почва, вода, биота) от Арктики до Антарктиды. ПАУ, обладающие выраженными токсическими, мутагенными и канцерогенными свойствами, многочисленны. Их количество достигает 200. Вместе с тем ПАУ, распространенных повсеместно в биосфере, не более нескольких десятков. Это антрацен, флуорантрен, пирен, хризен и некоторые другие. Наиболее характерным и наиболее распространенным в ряду ПАУ является бенз(а)пирен (БП):



Бенз(а)пирен хорошо растворим в органических растворителях, тогда как в воде он растворим чрезвычайно мало. Минимальная действующая концентрация БП мала. Он трансформируется под действи-

ем оксигеназ. Продукты трансформации БП являются конечными канцерогенами. Доля БП в общем количестве наблюдаемых ПАУ невелика (1–20 %). Его делают значимым активная циркуляция в биосфере, высокая молекулярная устойчивость и значительная проканцерогенная активность.

С 1977 г. БП на международном уровне считается индикаторным соединением, по содержанию которого оценивается степень загрязненности среды канцерогенными ПАУ.

*Загрязнение вод металлами.*

Металлы принадлежат к числу главных неорганических загрязнителей пресных и морских вод. Это в основном соединения мышьяка, свинца, кадмия, ртути. Острота проблемы загрязнения водной среды токсичными металлами определяется:

- высокой концентрацией соединений тяжелых металлов в прибрежных районах океана и внутренних морях;
- образованием высокотоксичных металлоорганических комплексов, которые как включаются в абиотический компонент экосистемы, так и поглощаются гидробионтами;
- накоплением металлов гидробионтами в дозах, опасных для человека.

Среди загрязняющих веществ по токсикологическим оценкам «стресс-индексов» тяжелые металлы занимают второе место, уступая только пестицидам. Естественно, что наибольшее загрязнение металлами приходится на моря и те части океана, где антропогенная активность высока. Более других загрязнены воды Персидского и Аденского заливов Индийского океана, экваториальная часть Тихого океана, воды течения Гольфстрим в Атлантике, Северное и Средиземное моря. Токсичность тяжелых металлов для планктона определяется тем, что планктонные организмы (особенно фильтраторы) концентрируют металлы, которые ввиду своей неразложимости сохраняются в живых тканях неограниченное время, способствуют гибели планктонтов, а с отмершим планктоном оседают в донных отложениях. Кроме того, что они аккумулируются организмами, они концентрируются в пищевых цепях, что во многом, но не во всем определяет разную токсичность металлов для разных групп гидробионтов.

*Синтетические органические вещества.*

С середины XX в. во всем мире значительно увеличилось производство синтетических органических соединений. Если в 1950 г. в ми-

ре производилось 7 Мт, в 1970 г. – 63 Мт, то в 1985 г. – уже 250 Мт (Израэль, 1989).

Наибольшую опасность для окружающей среды представляют ксенобиотики – антропогенно синтезированные вещества, чуждые биосфере, в том числе высокомолекулярные органические вещества, такие как хлорированные углеводороды. В состав группы хлорированных углеводородов входит несколько основных классов:

- хлорированные бифенилы – смесь бифенилов, частью или полностью замещенных атомами хлора (ПХБ);
- алифатические хлорированные углеводороды, включающие циклические (например, гексахлорциклогексан (ГХГЦ)) и нециклические (например, дихлорэтан) углеводороды;
- ароматические хлорированные углеводороды (ДДТ, гексахлорбензолы (ГХБ));
- хлорированные продукты диенового синтеза (альдрины, дильдрин).

Большая часть этих соединений до сих пор используется разными странами как пестициды: гексахлорбензолы (ГХБ), гексахлорциклогексаны (ГХЦГ), особенно г-изомер (линдан), ДДТ. Наиболее изучены среди хлорированных углеводородов ПХБ, поскольку они представляют особый интерес по следующим причинам: большие масштабы производства и широкое применение в промышленных и бытовых материалах; высокая устойчивость к биодеградации и, следовательно, способность к биоаккумуляции; токсичность.

Хлорированные бифиниллы применяют в качестве диэлектриков в трансформаторах и крупных конденсаторах, в системах теплопередачи и гидравлических системах, они входят в состав смазочных и охлаждающих масел, пестицидов, также их используют в качестве пластификаторов в красителях, в копировальной бумаге, клеях, замазках и пластических массах. Поскольку ПХБ столь широко применяются в материалах, использующихся современной цивилизацией, в бытовом и промышленном мусоре содержится много ПХБ. Очевидно, что кроме целенаправленного внесения ПХБ в окружающую среду как пестицидов большое количество их попадает в воздух и соответственно в воду и почву в результате сжигания мусора на мусоросжигающих заводах. В Британии, например, сжигание мусора составляет 60–85 % общего загрязнения среды ПХБ (Ryder, 1999). «Зеленые» часто с торжеством указывают на тот факт, что при анализе тканей египетских мумий в

них не обнаружено диоксинов и других ПХБ. Это совершенно естественно, поскольку ПХБ – продукт современной цивилизации, во многом основанной на материалах, содержащих ПХБ. Из всех произведенных ПХБ примерно третья часть находится в окружающей среде, из них около 2 % аккумулировано биотой. Львиная доля ПХБ в окружающей среде сосредоточена в пресноводных и прибрежных донных отложениях и в водах открытого океана.

В настоящее время СПАВ – одни из самых распространенных химических загрязнителей водоемов. Они поступают в водные объекты в результате их широкомасштабного применения с бытовыми, промышленными и сельскохозяйственными стоками. В сельском хозяйстве поверхностно-активные вещества используются для эмульгирования пестицидов. В подземные воды поверхностно-активные вещества попадают в результате применения почвенных методов очистки сточных вод, при пополнении запасов подземных вод из открытых водоемов и при загрязнении почвы этими веществами.

Среднее потребление детергентов на одного жителя планеты составляет 2,5 г · $сут^{-1}$. При нормах водоотведения в пределах 125–350 л на человека в сутки среднее расчетное содержание поверхностно-активных веществ в бытовых сточных водах колеблется в пределах 7,1–20 мг · $л^{-1}$.

Кроме описанных выше ионных детергентов, производятся и неионные детергенты. Примером их может служить полиоксиэтилен (Эткинс, 1991): $CH_3$–$(CH_2)11$–O–$CH_2$–$CH_2$–OH.

Детергенты используют, как правило, для эмульгации нефтяных загрязнений больших масштабов.

Поверхностно-активные вещества – «экологически жесткие» вещества. На их окисление расходуется много растворенного кислорода, который таким образом отвлекается от процессов биологического окисления. Кроме косвенного вреда, детергенты оказывают и прямое токсическое действие на водных животных. Они нарушают функции биологических мембран. Это вызывает жаберные кровотечения и удушье у рыб и беспозвоночных животных. Для теплокровных они усиливают токсическое и канцерогенное влияние других загрязняющих веществ. Как было сказано выше, поверхностно-активные вещества бытового назначения – анионные детергенты. Обычно они менее токсичны, чем неионные. Последние особенно трудно ассимилируются при-

родной средой и крайне отрицательно влияют на состояние водных экосистем.

Рассмотренные материалы свидетельствуют об опасности внесения в гидросферу несвойственных для нее веществ. Для любого органического вещества, производимого биосферой (даже для бенз(а)пирена и нефтепродуктов) в природе существуют ферменты, способные это вещество разложить до минеральных компонентов. Синтетические же вещества, попав в биосферу, практически не разлагаются ею и, накапливаясь в пищевых цепях, как и тяжелые металлы, способны представить опасность для здоровья и жизни человека.

Отрицательные результаты антропогенного влияния на природные воды не являются неизбежным следствием технического прогресса. Они обусловлены в основном ошибками в технической и экологической политике, неверным представлением о том, что водные объекты могут служить приемниками загрязняющих веществ. Задача гидрохимии в настоящее время состоит не только в обеспечении надежного контроля качества природных вод и выявления источников загрязнения. Гидрохимия должна стать надежным фундаментом, на котором будет разработана стратегия управления качеством природных вод и созданы эффективные методы ликвидации вредных последствий антропогенного воздействия на окружающую среду.

Систематические гидрохимические наблюдения необходимы и при ведении рыбного хозяйства на озерах и водохранилищах, при искусственном разведении рыб на рыбоводных заводах, а также при проведении акклиматизационных работ. Значительна роль гидрохимических исследований и в охране окружающей среды. Загрязнение сточными водами в процессе промышленного производства, минеральными и органическими удобрениями в результате сельскохозяйственного производства, а также коммунально-бытовыми стоками ведет к эвтрофикации водоемов и гибели других водных экосистем с непроточной водой (озер, прудов), а иногда к заболачиванию местности. Гидрохимические показатели позволяют также характеризовать и контролировать экологическую ситуацию открытых водоемов.

## Примерные вопросы к занятиям и зачету

1. Предмет, цель, методы исследований гидрохимии.
2. Место гидрохимии и водной экологии в системе наук.

3. Общая и прикладная гидрохимия.

4. Водотоки и водоемы.

5. Пруд и озеро. Ручей и река.

6. Характеристики озер: наибольшие длина, ширина, глубина; площадь водного зеркала, объем, средняя глубина; длина береговой линии, развитие береговой линии; сток, водообменность.

7. Характеристики рек: сток, водность, скорость течения.

8. Водные ресурсы Беларуси, контроль за их качеством.

9. Источники поступления и образования в водоемах биогенных элементов.

10. Комплексная оценка качества природных вод.

11. Водные ресурсы Беларуси, контроль за их качеством, основные загрязнители.

12. Загрязнение вод: источники, предотвращение, борьба с ним.

13. Загрязнение с бытовыми сточными водами.

14. Нефтепродукты в водных экосистемах. Источники загрязнения.

15. Консервативные токсиканты в экосистемах.

16. Токсичность тяжелых металлов для гидробионтов.

17. Синтетические органические вещества в водных экосистемах.

18. Пестициды в гидросфере.

19. Методы определения органолептических показателей.

20. Методы определения кислотности проб воды.

21. Методы отбора проб воды.

22. Методы консервирования, сроки анализа, хранение.

23. Методы определения БПК.

24. Методы определения жесткости воды.

25. Методы определения нитрат- и нитрит-ионов.

## Примерный перечень тем контрольных работ

1. Растворы и их коллигативные свойства.

2. Расчеты pH в растворах кислот, щелочей, солей. Расчеты pH буферных растворов.

3. Вода, свойства и методы исследования. Источники загрязнения водоемов и методы очистки.

## 2. МЕТОДИКА РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАЧЕТНЫХ ЗАДАНИЙ

***Задание 1.*** Напишите в ионной форме следующее уравнение:

$$AgNO_3 + KI \rightarrow AgI\downarrow + KNO_3.$$

*Ответ*. Полное ионное уравнение:

$$Ag^+ + NO_3^- + K^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow + K^+ + NO_3^-;$$

сокращенное ионное уравнение: $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow$.

***Задание 2.*** Напишите уравнения гидролиза солей в молекулярном и ионном виде: сульфата аммония, карбоната натрия, ацетата аммония.

*Ответ*. Соль сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$ образована слабым основанием и сильной кислотой. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, сводится к гидролизу катиона слабого основания. В результате этого концентрация ионов $H^+$ в растворе становится больше концентрации ионов $OH^-$ и раствор приобретает кислую реакцию (pH < 7):

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_4OH + H^+;$$

$$(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O \leftrightarrow 2NH_4OH + H_2SO_4.$$

Соль карбоната натрия $Na_2CO_3$ образована сильным основанием и слабой кислотой:

$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH;$$

$$Na_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow NaHCO_3 + NaOH.$$

Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, сводится к гидролизу аниона слабой кислоты. Поэтому в растворе соли $Na_2CO_3$ концентрация ионов $OH^-$ становится больше концентрации ионов $H^+$, реакция этого раствора – щелочная (pH > 7).

Соль ацетата аммония $CH_3COONH_4$ образована слабой кислотой и слабым основанием:

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + NH_4OH;$$

$$CH_3COONH_4 + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + NH_4OH.$$

Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, сводится к гидролизу как катиона слабого основания, так и аниона слабой кислоты. Реакция раствора зависит от степени диссоциации

(силы электролита) образовавшихся кислоты и основания. Для данной соли она будет близкой к нейтральной (pH ≈ 7), так как степени диссоциации обоих слабых электролитов приблизительно равны.

***Задание 3.*** Вычислите pH, если концентрация $H^+$ равна $10^{-4}$ моль/дм$^3$.

*Ответ*. Находим величину pH:

$$pH = -lgC(H^+);\ pH = -lg(10^{-4});\ pH = 4.$$

***Задание 4.*** Коэффициенты растворимости $Pb(NO_3)_2$ при 60 и 10 °С соответственно равны 90 и 46 г на 100 г воды. Какую массу чистого нитрата свинца можно получить при охлаждении его насыщенного раствора от 60 до 10 °С, если на приготовление насыщенного раствора было затрачено 400 см$^3$ воды?

*Решение*. Найдем массу соли, которая растворится при 60 °С в 400 см$^3$ воды:

$$m(Pb(NO_3)_2) = 90 \cdot 400 / 100 = 360 \text{ г}.$$

Найдем массу соли, которая останется при 10 °С в 400 см$^3$ воды:

$$m(Pb(NO_3)_2) = 46 \cdot 400 / 100 = 184 \text{ г}.$$

Найдем массу чистого нитрата свинца, которую можно получить при охлаждении его насыщенного раствора от 60 до 10 °С:

$$m(Pb(NO_3)_2) = 360 - 184 = 176 \text{ г}.$$

*Ответ*: 176 г $Pb(NO_3)_2$.

***Задание 5.*** Растворимость осадков может увеличиваться в присутствии посторонних электролитов, не имеющих одноименного иона в составе осадка. Например, если к осадку AgCl добавить раствор нитрата натрия, то ионы $Ag^+$ и $Cl^-$ окружаются оболочками из ионов $Na^+$ и $NO_3^-$. Это мешает взаимодействию ионов $Ag^+$ и $Cl^-$ и полному осаждению хлорида серебра. Происходит уменьшение активности $Ag^+$ и $Cl^-$, вследствие чего произведение их активных концентраций уменьшается и наблюдается растворение осадка. Наблюдаемое явление называется ***солевым эффектом.***

Зная объем и концентрацию смешиваемых растворов, можно определить, будет ли выпадать осадок образующейся соли.

Образуется ли осадок карбоната кальция $CaCO_3$ при смешивании равных объемов 0,02 М растворов $CaC1_2$ и $Na_2CO_3$?

*Решение*. $K_s(CaCO_3) = 5 \cdot 10^{-9}$. После смешения растворов концентрация каждого из ионов стала в два раза меньше первоначальной, т. е.

0,01 моль/дм$^3$, так как во столько же раз уменьшается концентрация каждой соли. Поэтому произведение концентрации ионов соли $CaCO_3$ будет равно: $C(Ca^{2+}) \cdot C(CO_3^{2-}) = 0{,}01 \cdot 0{,}01 = 1 \cdot 10^{-4}$. Полученное значение больше константы растворимости $K_s(CaCO_3)$, и поэтому осадок образуется.

***Задание 6.*** Насыщенный раствор сульфата кальция смешали с вдвое большим объемом раствора оксалата натрия с концентрацией 0,1 моль/л. Образуется ли осадок?

*Решение*. Запишем уравнение реакции, при протекании которой образуется осадок оксалата кальция:

$$CaSO_4 + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow CaC_2O_4 + SO_4^{2-}.$$

Осадок образуется, если выполняется термодинамическое условие:

$$П_c > K_s \text{ или } c(Ca^{2+})c(C_2O_4^{2-}) > K_s\ (CaC_2O_4).$$

Концентрация оксалат-ионов известна по условию задачи. Концентрацию свободных ионов кальция находим из произведения растворимости (ПР) или константы растворимости $K_s$:

$$C\ (Ca^{2+}) = \sqrt{K_s(CaSO_4)}.$$

Следует учесть объемные соотношения смешиваемых растворов, так как при смешении растворов концентрация ионов меняется. При смешении исходных растворов концентрация ионов кальция уменьшается в три раза, а концентрация оксалат-ионов – в 1,5 раза. Тогда выражение для $П_c$ принимает вид

$$\sqrt{K_s(CaSO_4)} / 3 \cdot c(C_2O_4^{2-}) / 1{,}5.$$

Вычислим $П_c$, подставляя значение $K_s(CaSO_4)$ (ПР) = $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ и концентрацию оксалат-ионов, численно равную концентрации оксалата натрия:

$$\sqrt{(2{,}5 \cdot 10^{-5})} / 3 \cdot 0{,}1 / 1{,}5 = 1{,}1 \cdot 10^{-4}.$$

Сравним полученное значение $П_c$ с табличным значением $K_s$ $(CaC_2O_4) = 2{,}3 \cdot 10^{-9}$:

$$1{,}1 \cdot 10^{-4} > 2{,}3 \cdot 10^{-9},$$

т. е. соблюдается условие $П_c > K_s$, а это означает, что осадок должен образоваться.

*Ответ.* Осадок образуется.

***Задание 7.*** Произведение (константа) растворимости $Ag_3PO_4$ равно $1{,}3 \cdot 10^{-20}$. Найдите растворимость $Ag_3PO_4$ в молях на литр и миллиграммах на литр.

*Решение.*

1. Запишем выражение произведения растворимости для $Ag_3PO_4$:

$$Ag_3PO_4 \leftrightarrow 3Ag^+ + PO_4^{3-}$$
$$\text{с моль} \quad 3\text{с моль} \quad \text{с моль}$$
$$ПР(K_s) = [Ag^+]^3 \cdot [PO_4^{3-}].$$

2. Выразим ПР через растворимость (моль/дм$^3$):

$$ПР(K_s) = (3c)^3 \cdot c = 27 \cdot c^4.$$

3. Найдем растворимость (моль/л):

$$c = \sqrt[4]{ПР / 27} = \sqrt[4]{1{,}3 \cdot 10^{-20} / 27} = 4{,}68 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

4. Найдем растворимость $Ag_3PO_4$ (мг/дм$^3$):

$$m = M \cdot c \cdot V = 419 \cdot 4{,}68 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 10^3 = 1{,}96 \text{ мг/дм}^3.$$

*Ответ.* Растворимость $Ag_3PO_4$ равна $4{,}68 \cdot 10^{-6}$ моль/дм$^3$ и 1,96 мг/дм$^3$.

***Задание 8.*** Растворимость $Ag_2CrO_4$ равна $2{,}2 \cdot 10^{-2}$ г/дм$^3$. Вычислите произведение (константу) растворимости $Ag_2CrO_4$.

*Решение*. Найдем $C$: $C = m / (M \cdot V) = 2{,}2 \cdot 10^{-2} / 332 = 6{,}62 \cdot 10^{-5}$.

$$Ag_2CrO_4(т) \leftrightarrow 2Ag^+(р) + CrO_4^{2-}(р);$$

$$K_s(Ag_2CrO_4) = C^2(Ag^+) \cdot C(CrO_4^{2-}) = 4C^3.$$

В состоянии равновесия в соответствии с уравнением реакции

$$C(CrO_4^{2-}) = S(Ag_2CrO_4) \text{ и } C(Ag^+) = 2S(Ag_2CrO_4).$$

Выразим величину $K_s$ соли через значение ее растворимости:

$$K_S(Ag_2CrO_4) = 2(S^2) \cdot S = 4S^3(Ag_2CrO_4) = 4 \cdot (6{,}62 \cdot 10^{-5})^3 = 1{,}16 \cdot 10^{-12}.$$

***Задание 9.*** Какой объем 50%-ного раствора КОН плотностью 1,538 г/см$^3$ потребуется для приготовления 3 дм$^3$ 6%-ного раствора плотностью 1,048 г/см$^3$?

*Решение.*

1. Найдем массу 6%-ного раствора:

$$m = \rho \cdot V = 1{,}048 \cdot 3000 = 3144 \text{ г}.$$

2. Найдем массу КОН:

$$m_{(KOH)} = m(\text{р-ра}) \cdot \omega = 3144 \cdot 0{,}06 = 188{,}64 \text{ г.}$$

3. Найдем массу 50%-ного раствора:

$$m_{(50\ \%\ \text{р-ра})} = 188{,}64 / 0{,}5 = 377{,}28 \text{ г.}$$

4. Найдем объем 50%-ного раствора:

$$V = m / \rho = 377{,}28 / 1{,}538 = 245{,}3 \text{ см}^3.$$

*Ответ:* $V = 245{,}3$ см$^3$.

***Задание 10.*** Какое количество нитрата натрия нужно взять для приготовления 300 см$^3$ 0,2 М раствора?

*Решение*. Расчет ведем по молярной концентрации: $C = m / (M \cdot V)$.

Найдем массу соли: $m = C \cdot M \cdot V = 0{,}2 \cdot 85 \cdot 0{,}3 = 5{,}1$ г.

Химическое количество $n = m / M = 5{,}1 / 85 = 0{,}06$ моль.

*Ответ.* Чтобы приготовить 300 см$^3$ 0,2 М раствора нитрата натрия нужно взять 5,1 г $NaNO_3$.

***Задание 11.*** На титрование 15 см$^3$ раствора гидроксида бария $Ba(OH)_2$ израсходовали 18,54 см$^3$ 0,1158 моль/л раствора азотной кислоты. Чему равны молярная концентрация эквивалента и титр раствора щелочи? Напишите уравнение реакции.

*Решение*: $2HNO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + 2H_2O$.

По закону эквивалентов $C_{\text{экв}1} \cdot V_1 = C_{\text{экв}2} \cdot V_2$;

$$C_{\text{экв}}(1/2Ba(OH)_2) = 18{,}54 \cdot 0{,}1158 / 15 = 0{,}1431 \text{ моль/дм}^3.$$

Найдем титр:

$$T\,(Ba(OH)_2) = M_{\text{экв}} \cdot C_{\text{экв}} /1000 = 0{,}1431 \cdot 85{,}5 / 1000 = 0{,}01223 \text{ г/см}^3.$$

***Задание 12.*** В 20,00 см$^3$ раствора $FeCl_3$ железо восстановили до $Fe^{+2}$ и оттитровали 19,20 см$^3$ раствора $KMnO_4$ с молярной концентрацией эквивалента 0,1045 моль/дм$^3$. Какая масса Fe содержалась в 200,00 см$^3$ этого раствора?

*Решение*. Основным титрантом служит раствор $KMnO_4$. В паре с ним обычно используются растворы железа (II) или щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O;$$

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Здесь происходит окисление $Fe^{2+}$ в $Fe^{3+}$. Молярная масса эквивалента железа(II) равна 55,85 г/моль. Расчет в данном методе анализа основан на законе эквивалентов: массы реагирующих веществ прямо пропорциональны молярным массам их эквивалентов:

$$C_{экв1} \cdot V_1 = C_{экв2} \cdot V_2.$$

Найдем молярную концентрацию эквивалента соли железа:

$$19{,}20 \cdot 0{,}1045 = 20 \cdot C;\ C_{экв} = 0{,}1 \text{ моль/дм}^3.$$

Зная молярную концентрацию эквивалента соли железа, можно рассчитать массу железа в выданном растворе:

$$m(\text{Fe}) = M_{экв} \cdot C_{экв} \cdot V_л = 0{,}1 \cdot 55{,}85 \cdot 0{,}2 = 1{,}12 \text{ г}.$$

*Ответ:* $m(\text{Fe}) = 1{,}12$ г.

***Задание 13.*** Раствор серной кислоты с массовой долей 40 % имеет плотность, равную 1,303 г/см$^3$. Определите молярную, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора.

*Решение.*

1. Найдем массу 1 дм$^3$ 40%-ного раствора:

$$m = \rho \cdot V = 1{,}303 \cdot 1000 = 1303 \text{ г}.$$

2. Найдем массу и число моль кислоты:

$$m\ (H_2SO_4) = m(\text{р-ра}) \cdot \omega = 1303 \cdot 0{,}4 = 521{,}2 \text{ г};$$

$$n = m / M = 521{,}2 / 98 = 5{,}32 \text{ моль}.$$

3. Найдем молярную концентрацию:

$$C(x) = n(x) / V(\text{р-ра});\ C(H_2SO_4) = 5{,}32 / 1 \text{ дм}^3 = 5{,}32 \text{ моль/дм}^3.$$

4. Найдем молярную концентрацию эквивалента:

$$C(1/z(x)) = n(1 / z(x)) / V(\text{р-ра});$$

$$C(1/2H_2SO_4) = 521{,}2/49 \cdot 1 \text{ дм}^3 = 10{,}64 \text{ моль/дм}^3.$$

5. Найдем титр раствора:

$$T\ m / V = 521{,}2 / 1000 = 0{,}5212 \text{ г/см}^3.$$

***Задание 14.*** Раствор серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 1,8 моль/дм$^3$ имеет плотность, равную 1,055 г/см$^3$. Определите молярную концентрацию, титр раствора и массовую долю.

*Решение.* 1. Найдем массу 1 дм$^3$ раствора.

$$m = \rho \cdot V = 1{,}055 \cdot 1000 = 1055 \text{ г.}$$

2. Найдем массу кислоты:

$$m\,(H_2SO_4) = c \cdot V \cdot M = 1{,}8 \cdot 1 \text{ дм}^3 \cdot 49 = 88{,}2 \text{ г.}$$

3. Найдем молярную концентрацию:

$C(x) = n(x) / V(\text{р-ра})$; $C(H_2SO_4) = 88{,}2 / (98 \cdot 1 \text{ дм}^3) = 0{,}9$ моль/дм$^3$.

4. Найдем титр:

$$T = m / V = 88{,}2 / 1000 = 0{,}0882 \text{ г/см}^3.$$

5. Найдем массовую долю:

$$\omega\,(H_2SO_4) = m / m(\text{р-ра}) = 88{,}2 / 1055 = 0{,}0836, \text{ или } 8{,}36\ \%.$$

*Ответ:* $\omega\,(H_2SO_4) = 8{,}36$ %.

***Задание 15.*** Водный раствор аммиака массой 2,12 г разбавлен в мерной колбе вместимостью 250 см$^3$. На титрование 10,0 см$^3$ разбавленного раствора затрачено титранта с концентрацией $c$(HC1) = = 0,107 моль/дм$^3$ объемом 8,4 см$^3$. Рассчитайте массовую долю аммиака в исходном растворе.

*Решение.*

1. Запишем уравнение протекающей реакции:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl.$$

2. Расчет ведем по закону эквивалентов:

$$C_{\text{экв}1} \cdot V_1 = C_{\text{экв}2} \cdot V_2.$$

3. Найдем молярную концентрацию аммиака:

$$C_{\text{экв}}(NH_3) = 0{,}107 \cdot 8{,}4 / 10 = 0{,}08988 \text{ моль/дм}^3.$$

4. Рассчитаем содержание $NH_3$ в мерной колбе вместимостью 250 мл:

$$m(NH_3) = C_{\text{экв}}(NH_3) \cdot M_{\text{экв}}(NH_3) \cdot V = 0{,}08988 \cdot 17 \cdot 0{,}25 = 0{,}382 \text{ г.}$$

5. Массовая доля аммиака в исходном растворе равна:

$$\omega(NH_3) = 0{,}382 \cdot 100\ \% / 2{,}12 = 18\ \%.$$

*Ответ:* $\omega(NH_3) = 18$ %.

***Задание 16.*** В растворе содержится по 5 ммоль гидроксида калия и карбоната калия. Вычислите, какой объем соляной кислоты с молярной концентрацией хлороводорода, равной 0,105 моль/дм$^3$, пойдет на титрование этого раствора в присутствии фенолфталеина?

*Решение 1*. В присутствии фенолфталеина идут реакции:

$$\underset{1\ \text{моль}}{\overset{5\ \text{ммоль}}{KOH}} + \underset{1\ \text{моль}}{\overset{5\ \text{ммоль}}{HCl}} \rightarrow KCl + H_2O.$$

$$\underset{1\ \text{моль}}{\overset{5\ \text{ммоль}}{K_2CO_3}} + \underset{1\ \text{моль}}{\overset{5\ \text{ммоль}}{HCl}} \rightarrow KCl + KHCO_3.$$

2. Такие же количества соляной кислоты вступают в реакции.

$$n(\text{HCl}) = 5 + 5 = 10\ \text{ммоль} = 10^{-2}\ \text{моль}.$$

3. Найдем объем соляной кислоты с молярной концентрацией хлороводорода, равной 0,105 моль/дм$^3$, который пойдет на титрование этого раствора в присутствии фенолфталеина:

$$c = n / V;\ V = n / c = 10^{-2} / 0{,}105 = 0{,}095\ \text{дм}^3, \text{ или } 95\ \text{см}^3.$$

*Ответ:* 95 мл соляной кислоты с молярной концентрацией хлороводорода 0,105 моль/дм$^3$.

***Задание 17.*** При 25 °С осмотическое давление раствора, содержащего 2,80 г высокомолекулярного соединения в 200 см$^3$ раствора, равно 0,7 кПа. Найдите молекулярную массу растворенного вещества.

*Решение.*

Из уравнения $P_{\text{осм}} = 1000\dfrac{m}{MV}RT$ найдем молярную массу вещества:

$$M = \frac{1000 \cdot mRT}{pV} = \frac{1000 \cdot 2{,}8 \cdot 8{,}31 \cdot 298}{700 \cdot 0{,}2} = 4{,}95 \cdot 10^4\ \text{г/моль}.$$

Относительная молекулярная масса высокомолекулярного вещества равна $4{,}95 \cdot 10^4$ а. е. м.

***Задание 18.*** Определите температуру кипения и замерзания 10%-ного раствора глюкозы.

*Решение*. $M(C_6H_{12}O_6)$ = 180 г/моль. В 10%-ном растворе на 10 г глюкозы приходится 90 г воды. $K(H_2O)$ = 1,86°, $E(H_2O)$ = 52°. Используя эти данные, рассчитаем $\Delta t_{зам}$ и $\Delta t_{кип}$:

$$\Delta t_{зам} = 1{,}86 \cdot \frac{10 \cdot 1000}{90 \cdot 180} = 1{,}15^{o},$$

$$\Delta t_{кип} = 0{,}52 \cdot \frac{10 \cdot 1000}{90 \cdot 180} = 0{,}32^{o}.$$

***Задание 19.*** Сколько граммов мочевины $(NH_2)_2CO$ следует растворить в 250 г воды, чтобы температура кипения повысилась на 0,26 °С? Эбуллиоскопическая константа воды – 0,52°.

*Решение*. Растворы замерзают при более низкой температуре и закипают при более высокой, чем чистый растворитель. Обозначив температуру замерзания растворителя через $t_0$, а раствора – через $t_1$, найдем относительное понижение температуры замерзания раствора $\Delta t_{зам} = t_0 - t_1$. На основании полученных экспериментальных данных Рауль установил, что понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения раствора пропорционально его моляльной концентрации:

$$\Delta t_{зам(кип)} = K(E) \cdot C_m,$$

где К – криоскопическая постоянная растворителя;

$C_m$ – моляльная концентрация раствора, моль/1000 г растворителя.

$$M((NH_2)_2CO) = 60 \text{ г/моль}.$$

По закону Рауля $\Delta t_{кип} = E \cdot m \cdot 1000 / ((M(NH_2)_2CO) \cdot m(H_2O))$.

$$0{,}26 = 0{,}52 \cdot m((NH_2)_2CO) \cdot 1000 / 60 \cdot 250;\ m((NH_2)_2CO) = 7{,}5 \text{ г}.$$

*Ответ*: $m((NH_2)_2CO)$ = 7,5 г.

***Задание 20.*** Выразить состав 20%-ного раствора $H_2SO_4$ ($\rho$ = 1,140 г/см$^3$) в мольных долях, рассчитать моляльную, молярную и молярную концентрации эквивалента.

*Решение.*

Дано: $\omega$ = 20 %; $\rho$ = 1,140 г/см$^3$; $V$ = 1 дм$^3$;

$M(H_2SO_4)$ = 98 г/моль; $M(1/2\ H_2SO_4)$ = 49 г/моль.

1. Найдем массу 20%-ного раствора:

$$m = \rho \cdot V = 1{,}140 \cdot 1000 = 1140 \text{ г.}$$

2. Найдем массу и число молей кислоты:

$$m\,(H_2SO_4) = m(\text{р-ра}) \cdot \omega = 1140 \cdot 0{,}2 = 228 \text{ г;}$$

$$n = m / M = 228 / 98 = 2{,}33 \text{ моль.}$$

3. Найдем массу и число молей воды:

$$m(H_2O) = 1140 - 280 = 912 \text{ г; } n = 912 / 18 = 50{,}67 \text{ моль.}$$

4. Найдем молярную долю $\chi$:

$$\chi(x) = n(x) / \Sigma n_i\ \chi(H_2SO_4) = 2{,}33 / 53 = 0{,}044.$$

5. Найдем молярную концентрацию:

$$C(x) = n(x) / V(\text{р-ра}).\ C(H_2SO_4) = 2{,}33 / 1 \text{ дм}^3 = 2{,}33 \text{ моль/ дм}^3.$$

6. Найдем молярную концентрацию эквивалента:

$$C(1 / z(x)) = n(1 / z(x)) / V(\text{р-ра}).$$

$$C(1/2H_2SO_4) = 2 \cdot 2{,}33 / 1 \text{ дм}^3 = 4{,}66 \text{ моль/ дм}^3.$$

7. Найдем моляльность раствора:

$$b(x) = n(x) / m(\text{р-ля})\ b(H_2SO_4) = 2{,}33 \cdot 1000 / 912 = 2{,}55 \text{ моль / 1000 г растворителя.}$$

8. Найдем объем заданного раствора, необходимого для приготовления 500 см$^3$ 0,1 М раствора:

$$m(H_2SO_4) = C \cdot M \cdot V = 0{,}1 \cdot 98 \cdot 0{,}5 = 4{,}9 \text{ г } H_2SO_4.$$

$$m(\text{р-ра}) = 4{,}9 / 0{,}2 = 24{,}5 \text{ г; } V = m / \rho = 24{,}5 / 1{,}140 = 21{,}5 \text{ см}^3.$$

***Задание 21.*** Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 М раствора равна $1{,}32 \cdot 10^{-2}$. Найти константу диссоциации кислоты и значение *pK*.

*Решение*. Проведем расчет по приближенной формуле и подставим в нее известные из условия величины: $K = \alpha^2$.

$$C_M = (1{,}32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0{,}1 = 1{,}74 \cdot 10^{-5}.$$

Откуда: $pK = -\lg K = 4{,}76$.

***Задание 22.*** Вычислить pH буферного раствора, состоящего из 80 см$^3$ 0,15 М раствора $CH_3COOH$ и 20 см$^3$ 0,1 М раствора $CH_3COONa$. Константа электролитической диссоциации уксусной кислоты равна $1{,}85 \cdot 10^{-5}$.

*Решение*. По уравнению буферной смеси концентрация водородных ионов в буферном растворе определяется как

$$C_{(H^+)} = K \cdot \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}},$$

где $C_{\text{кислоты}}$ – концентрация кислоты;

$C_{\text{соли}}$ – концентрация соли в приготовленной буферной смеси.

Концентрация кислоты и соли в смеси может быть рассчитана по данным задачи:

$$C_{\text{кислоты}} = \frac{80 \cdot 0{,}15}{20 + 80} = 0{,}12; \qquad C_{\text{соли}} = \frac{20 \cdot 0{,}1}{20 + 80} = 0{,}02 \text{ моль/дм}^3,$$

где 80 и 20 – объемы кислоты и соли, взятые для приготовления буферного раствора, см$^3$;

20 + 80 – общий объем раствора.

Полученные величины подставляются в уравнение буферной смеси:

$$C(H^+) = 1{,}85 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0{,}12}{0{,}02} = 1{,}11 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Далее находим величину pH:

$$pH = -\lg C(H^+),$$

$$pH = -\lg (1{,}11 \cdot 10^{-4}),$$

$$pH = -(\lg 1{,}11 - 4) = 4 - 0{,}045 = 3{,}955; \; pH = 3{,}955.$$

*Ответ:* pH = 3,955.

***Задание 23.*** Написать формулу мицеллы гидрозоля хлорида серебра, полученного при взаимодействии сильноразбавленного раствора хлорида калия с избытком нитрата серебра. Определить направление движения гранулы при электрофорезе.

**Методика выполнения.**

1. Записать уравнение реакции, приводящее к получению золя, например:

$$AgNO_3 + KCl \rightarrow AgCl\downarrow + KNO_3.$$

2. Установить состав ядра коллоидной частицы. Это вещество, образующее осадок, – AgC1; хлористое серебро имеет ионную кристаллическую решетку, состоит из ионов $Ag^+$ и $C1^-$. Состав ядра – $m$AgC1 ($m$ – некоторое число).

3. В избытке – $AgNO_3$. Сравнить ионы вещества, находящиеся в растворе в избытке, с ионами, входящими в состав ядра:

ядро – $Ag^+C1^-$;

вещество в избытке – $Ag^+NO_3^-$.

Одноименные или близкие по химической природе ионы могут быть ионами-стабилизаторами (потенциалопределяющими ионами), ионы стабилизаторы в данном случае $Ag^+$.

4. Записать выделенные две части мицеллы – ядро и слой потенциалопределяющих ионов. В нашем случае это $m$AgCl$n$Ag$^+$.

5. Обратить внимание на заряд образующейся системы, в данном случае – положительный.

6. Выбрать противоионы. Это тоже ионы вещества, находящиеся в избытке. В данном случае $AgNO_3$ дает:

| $Ag^+$ | $NO_3^-$ |
|---|---|
| потенциалопределяющие ионы (ПОИ) | противоионы |

7. Продолжить схему строения мицеллы, записав слой противоионов:

| ядро | (ПОИ) | противоионы |
|---|---|---|
| $m$AgC1 | $n$Ag$^+$ | ($n$–$x$) $NO_3^-$. |

Противоионы взаимодействуют со слоем потенциалопределяющих ионов кулоновскими силами. Поэтому число этих ионов ($n$–$x$) несколько меньше количества потенциалопределяющих ионов ($n$).

8. Зафиксировать знак заряда записанной вами системы – коллоидной частицы:

| $m$AgCl | $n$Ag$^+$ | ($n$–$x$) $NO_3^-$ |
|---|---|---|
| ядро не заряжено | положительно заряженный слой | отрицательно заряженный слой |

Поскольку $n > (n–x)$, то вся система заряжена положительно.

9. Завершить запись мицеллы, указав диффузный слой, который состоит из остальных противоионов.

$$\underbrace{\{\underbrace{m[AgC1]}_{\text{ядро}}\ \overbrace{\underbrace{n Ag^{+}}_{\text{(ПОИ)-}}\ \ (n-x)\ NO_3^{-}}^{\text{адсорбционный}}\}^{+x}\ \overbrace{x NO_3^{-}}^{\text{диффузный слой}}}_{\text{противоионы}}$$

коллоидная частица (гранула)

мицелла

10. Гранула заряжена положительна, поэтому при электрофорезе будет двигаться к катоду.

***Задание 24.*** В растворе имеется смесь белков – казеин, глиадин и глобулин – с изоэлектрическими (ИЭТ), равными соответственно 4,6; 9,8; 5,4. К каким электродам будут двигаться молекулы аминокислот при электрофорезе в нейтральной среде (pH = 7)?

**Методика выполнения.**

При величинах pH больше, чем величина ИЭТ, молекула белка заряжена отрицательно, а при величинах pH меньше, чем ИЭТ, – положительно. Значит, в нейтральной среде (pH = 7) будем иметь:

| | | |
|---|---|---|
| казеин | ИЭТ = 4,6 < 7 | заряд – |
| глобулин | ИЭТ = 5,4 < 7 | заряд – |
| глиадин | ИЭТ = 9,8 > 7 | заряд + |

Таким образом, при электрофорезе казеин и глобулин будут двигаться к аноду, а глиадин – к катоду.

***Задание 25.*** Получен золь гемоглобина в буферном растворе с pH = 3,5. Какой заряд будут иметь частицы гемоглобина, если его изоэлектрическая точка находится при pH = 6,7?

*Решение.* При величинах pH больше, чем величина ИЭТ, молекула белка заряжена отрицательно, а при величинах pH меньше, чем ИЭТ, – положительно. Значит, при pH = 6,7 будем иметь избыток $H^+$:

ИЭТ = 6,7 > 3,5 заряд +

Схема:

$$\text{белок} - CH - COO^- + H^+ \leftrightarrow \text{белок} - CH - COOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | $$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad NH_3^+ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad NH_3^+$$

Таким образом, при электрофорезе белок будет двигаться к катоду.

## Методика решения расчетных задач по гидрохимии

***Задача 1.*** Сколько граммов $As_2O_3$ надо взять для приготовления 250 см$^3$ раствора с концентрацией мышьяка 0,01 мг/см$^3$?

*Решение*: мышьяка надо 250 см$^3$ · 0,01 мг/см$^3$ = 2,500 мг = 0,002500 г.

Теперь данную массу необходимо пересчитать на массу $As_2O_3$, не забывая о том, что 1 моль $As_2O_3$ даёт 2 моль As. Это можно сделать множеством способов, в том числе школьной пропорцией:

0,002500 г · 197,84 г/моль / (149,85 г/моль) = 0,003301 г = 3,301 мг.

*Ответ*: $m(As_2O_3)$ = 0,003301 г.

***Задача 2.*** Какую навеску гидроксиапатита $Ca_5(PO_4)_3OH$ необходимо взять для приготовления 250 см$^3$ раствора с содержанием $P_2O_5$ 1 г/дм$^3$?

*Решение*: 250 см$^3$ = 0,25 дм$^3$; $m(P_2O_5)$ = 0,25 л · 1 г/дм$^3$ = 0,25 г.

А дальше либо пропорцией на основе соотношения либо через количество молей, предварительно рассчитав молярные массы:

$M(P_2O_5)$ = 109,94 г/моль; $Mr(Ca_5(PO_4)_3OH)$ = 502,3 г/моль.

$n(P_2O_5)$ = 0,25 г / (109,94 г/моль) = 0,002274 моль; молей фосфора в 2 раза больше, чем молей $P_2O_5$, т. е. 0,004548 моль, а молей $Ca_5(PO_4)_3OH$ в 3 раза меньше, чем фосфора, т. е. 0,001516 моль.

$m(Ca_5(PO_4)_3OH)$ = 0,001516 моль · (502,3 г/моль) = 0,7615 г.

*Ответ*: $m(Ca_5(PO_4)_3OH)$ = 0,7615 г.

***Задача 3.*** Имеется 0,1н серная кислота. Опишите последовательность действий, чтобы приготовить с помощью мерных пипеток и колб минимум по 50 миллилитров растворов с концентрациями серной кислоты в пересчёте на серу 0,01; 0,05 и 0,2 мг/см$^3$. Укажите концентрации (в мг/дм$^3$ серы) промежуточных растворов.

Решение. Сразу переведём единицы измерения концентрации. С учётом того, что серная кислота двухосновная, 1 моль = 2 г-экв, 1 г-экв = 0,5 моль, $f_{экв}$ = 0,5 моль/г-экв.

0,1 н. = 0,1 г-экв/л; (0,1 г-экв/дм$^3$) · (0,5 моль/г-экв) = 0,05 моль/дм$^3$.

С учётом того, что в молекуле серной кислоты 1 атом серы, количество моль серы в литре раствора равно количеству серной кислоты. Переведём (моль/дм$^3$) в (г/дм$^3$), (мг/дм$^3$) и (мг/ см$^3$) серы:

0,05 моль/дм$^3$ · 32,066 г/моль = 1,603 г/дм$^3$ = 1603 мг/дм$^3$ = 1,603 мг/см$^3$.

То есть тут разница между исходным и конечными растворами невелика и раствор 0,2 мг/ дм$^3$ можно приготовить однократным разведением в (1,603 мг/см$^3$) / (0,2 мг/см$^3$) = 8,015 раз. Раствора с концентрацией 0,2 мг/см$^3$ целесообразно приготовить больше 50 см$^3$, чтобы из него разбавить два оставшихся раствора. Сделаем его 100 см$^3$. Так как разводим в 8,015 раза то на 100 см$^3$ колбу надо взять 100 см$^3$ / 8,015 = = 12,48 см$^3$ раствора с концентрацией 1,603 мг/см$^3$.

***Задача 4.*** Смешаны 400 см$^3$ 0,0405 моль/дм$^3$ раствора бромата калия и 250 см$^3$ раствора бромата калия с молярной концентрацией эквивалента $KBrO_3$ 0,222 моль/дм$^3$. Объем смеси разбавлен водой до 1000 см$^3$ рассчитать молярную концентрацию эквивалента полученного раствора.

*Решение*:

1. Определим, сколько моль вещества содержится в 400 см$^3$ раствора и в 250 см$^3$.

400 см$^3$ – 0,0405 моль/дм$^3$ и 250 см$^3$ – 0,222 моль/дм$^3$,

0,0405 моль – в 1000 см$^3$.

$x$ – в 400 см$^3$, следовательно $x$ = 0,0405 · 400 / 1000 = 0,0162 моль

0,222 моль – в 1000 см$^3$

$y$ – в 250 см$^3$ следовательно $y$ = 0,222 · 250 / 1000 = 0,0555 моль.

Значит, в растворе будет содержаться 0,0162 + 0,0555 = 0,0717 моль вещества. Поскольку раствор разбавляют водой до 1000 см$^3$ (1 дм$^3$), получим, что молярная концентрация полученного раствора составит 0,0717 моль/дм$^3$.

Теперь определим молярную концентрацию эквивалента полученного раствора.

$$C_н = \nu_э / V_{р\text{-}ра}, \text{ в свою очередь } \nu_э = m / M_э,$$

где $M_э$ – молярная масса эквивалента.

Молярная масса эквивалента соли определяется отношением молярной массы соли к произведению чиста атомов металла на его валентность. Поскольку К одновалентен и в данной соли содержится всего один его атом, следовательно $M_э = M$, а значит молярная концентрация и молярная концентрация полученного раствора будут равны. То есть молярная концентрация эквивалента полученного раствора равна 0,0717 моль/дм$^3$.

*Ответ*: 0,0717 моль/дм$^3$.

***Задача 5.*** Потенциометрический метод – это метод качественного и количественного анализа, основанный на измерении потенциалов, воз-

никающих между испытуемым раствором и погруженным в него электродом. Данный метод рекомендуется для установления доброкачественности и количественного анализа некоторых фармакопейных препаратов. Использую потенциометрическое титрование, можно более объективно устанавливать точку эквивалентности, поэтому метод находит широкое практическое применение. Одним из направления потенциометрического метода является хронопотенциометрия. Сущность этого метода заключается в том, что потенциал одного их электродов записывают как функцию времени. Помимо аналитических целей метод может быть использован для изучения кинетики химических процессов. Потенциометрический метод также может быть использован при исследовании процессов разрушения лекарственных веществ при хранении.

Построить кривые потенциометрического титрования в координатах *E*-*V* и $\Delta E/\Delta V$-*V* и рассчитать концентрацию хлорида кальция в растворе (г/дм$^3$), если при титровании 20,0 см$^3$ анализируемого раствора 0,0500 н. раствором $Hg_2(NO_3)_2$ получили следующие данные:

| *V* $Hg_2(NO_3)_2$, см$^3$ | 10,0 | 15,0 | 17,0 | 17,5 | 17,9 | 18,0 | 18,1 | 18,5 | 19,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *E*, мВ | 382 | 411 | 442 | 457 | 498 | 613 | 679 | 700 | 709 |

*Решение*. По данным таблицы получим следующую кривую потенциометрического титрования в координатах *E*-*V* (рис. 2):

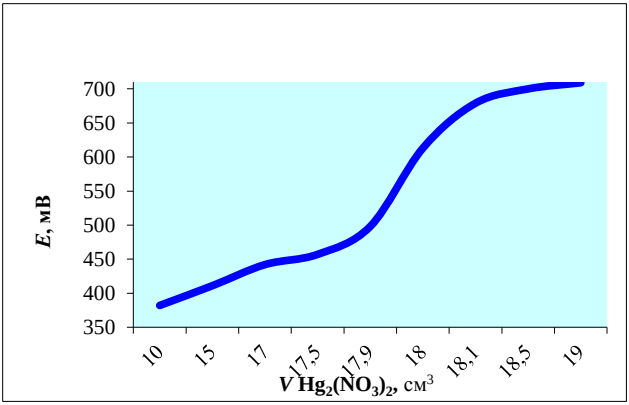



Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования в координатах *E*-*V*.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$ $Hg_2(NO_3)_2$, см$^3$ | 10,0 | 15,0 | 17,0 | 17,5 | 17,9 | 18,0 | 18,1 | 18,5 | 19,0 |
| $\Delta E/\Delta V$ | | 5,8 | 15,5 | 30 | 102,5 | 1150 | 660 | 52,5 | 18 |

Исходя из данных этой таблицы получим следующий график (рис. 3):

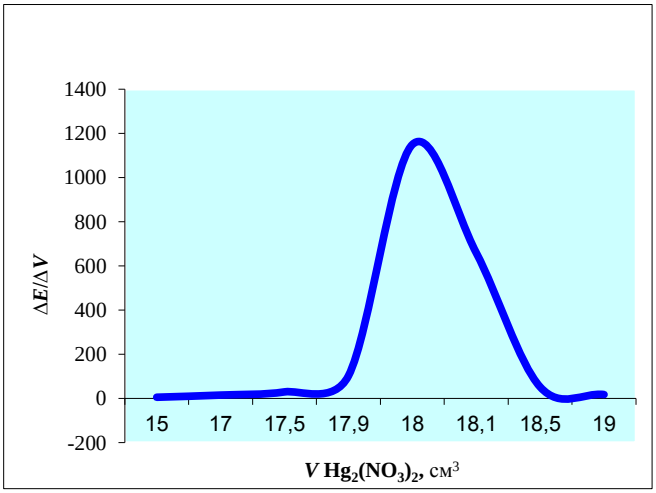



Рис. 3. Кривая потенциометрического титрования в координатах $\Delta E/\Delta V$-$V$

Из данных графиков видно, что точка эквивалентности соответствует 18 см$^3$ $Hg_2(NO_3)_2$. Отсюда можно рассчитать концентрацию хлорид кальция в растворе.

Уравнение реакции имеет следующий вид:

$$CaCl_2 + Hg_2(NO_3)_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + Ca(NO_3)_2;$$

$$m(Hg_2(NO_3)_2) = Cн(Hg_2(NO_3)_2) \cdot M_э(Hg_2(NO_3)_2) \cdot V(Hg_2(NO_3)_2).$$

Нормальность данного раствора дана в условии задачи, объем определили по графику, осталось рассчитать $M_э$.

Молярная масса эквивалента соли равна отношению мольной массы соли к произведению числа атомов металла на его валентность. То есть, получим:

$$M_э(Hg_2(NO_3)_2) = \frac{526}{2 \cdot 2} = 131{,}5 \text{ г/моль}.$$

Следовательно,

$$m(Hg_2(NO_3)_2) = 0{,}05 \cdot 131{,}5 \cdot 18 \cdot 10^{-3} = 0{,}12 \text{ г.}$$

$CaCl_2$ и $Hg_2(NO_3)_2$ реагируют в эквивалентном количестве, т. е. в реакцию вступает одинаковое количество молей этих веществ.

$$\nu(Hg_2(NO_3)_2) = m(Hg_2(NO_3)_2) / M(Hg_2(NO_3)_2) = 0{,}12/586 = 0{,}2 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Значит, $\nu(CaCl_2)$ также равно $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ моль.

$$m(CaCl_2) = \nu(CaCl_2) \cdot M(CaCl_2);$$

$m(CaCl_2) = 0{,}2 \cdot 10^{-3} \cdot 111 = 0{,}022$ г – это масса в 200 см$^3$, следовательно масса в литре раствора составит: $0{,}022 \cdot 5 = 0{,}11$ г.

То есть концентрация хлорида кальция в растворе составит 0,11 г/дм$^3$.

*Ответ*: $c(CaCl_2) = 0{,}11$ г/дм$^3$.

## Типовые задачи

1. При какой примерно температуре будет замерзать 48%-ный водный раствор этилового спирта?

2. Определить молярную массу спирта, если его водный раствор, содержащий 0,874 г спирта в 100 г воды, замерзает при –0,354 °С.

3. Осмотическое давление раствора, содержащего в 1 л 3,1 г анилина при 21 °С, равно $8{,}104 \cdot 10^4$ Па. Определить молярную массу анилина.

4. Вычислить осмотическое давление раствора, содержащего 8 г сахарозы в 125 г $H_2O$ при 20 °С. Плотность раствора равна 1 г/см$^3$.

5. Вычислить pH равных объемов смеси 0,03 н. раствора уксусной кислоты и 0,1 н. раствора ацетата натрия ($K = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$).

6. Вычислить pH 1 дм$^3$ буферного раствора, содержащего 10,5 г $NH_3 \cdot H_2O$ и 16,05 г $NH_4Cl$ ($K = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$).

7. К 150 см$^3$ 0,10 н. раствора HCOOH прилили 50 см$^3$ 0,20 н. раствора HCOOK. Вычислить pH буферного раствора ($K = 1{,}77 \cdot 10^{-4}$).

8. Рассчитать, в каком соотношении необходимо смешать 0,4 н. раствор $CH_3COOH$ с 0,1 н. раствором $CH_3COONa$, чтобы получить буферный раствор с pH = 4,44 ($K = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$).

9. Вычислить pH буферного раствора, содержащего 0,1 моль/дм$^3$ $NH_3 \cdot H_2O$ и 0,1 моль/дм$^3$ $NH_4Cl$ ($K = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$).

10. Вычислить pH буферного раствора, содержащего в 2 дм$^3$ 3,6 $NaH_2PO_4$ (в качестве кислоты) и 2,84 г $Na_2HPO_4$ (в качестве соли) (Кд($NaH_2PO_4$ = $6{,}31 \cdot 10^{-8}$).

11. Вычислить pH буферного раствора, содержащего 0,05 моль/л HCOOH и 0,05 моль/л HCOOK ($K = 1{,}77 \cdot 10^{-4}$).

12. Навеска массой 4,1 г $CH_3COONa$ растворена в 250 см$^3$ 0,2 н. раствора $CH_3COOH$. Вычислить pH буферного раствора ($K = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$).

13. Вычислить pH раствора $HNO_2$ с молярной концентрацией 0,00078 моль/л, если степень диссоциации равна 4,8 %.

14. Вычислить pH раствора $NH_3 \cdot H_2O$ с молярной концентрацией 0,084 моль/л, если степень диссоциации равна 5,4 %.

15. Вычислить pH раствора HCOOH с молярной концентрацией 0,0089 моль/л, если степень диссоциации равна 12,6 %.

16. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза и pH раствора бромида аммония с молярной концентрацией 0,01 моль/дм$^3$.

17. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза pH раствора формиата калия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм$^3$.

18. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза и pH раствора ацетата калия с молярной концентрацией 0,5 моль/дм$^3$.

19. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза и pH раствора хлорида аммония с молярной концентрацией 0,05 моль/дм$^3$.

20. Для получения гидрозоля иодида серебра смешали 20 см$^3$ 0,005 М раствора нитрата серебра с 50 см$^3$ 0,1 М раствора иодида калия. Написать схему строения мицеллы этого золя. Определить заряд гранулы и направление ее движения при электрофорезе.

21. Получен золь желатина в буферном растворе с pH = 3. Какой заряд будут иметь частицы желатина, если изоэлектрическая точка его находится при pH = 4,7?

22. Золь бромида серебра получен смешиванием 20 см$^3$ 0,005 М раствора нитрата серебра и 30 см$^3$ 0,0025 М раствора бромида калия. Написать схему строения мицеллы полученного золя и определить направление движения гранулы бромида серебра при электрофорезе.

23. Золь бромида серебра получен сливанием равных объемов 0,01 М раствора RbBr и 0,0005 М раствора $AgNO_3$. Написать формулу мицеллы и указать название всех ее слоев.

24. Казеин, изоэлектрическая точка которого находится при pH = 4,9, поместили в раствор, в котором концентрация гидроксидных ионов в 10 раз больше, чем в воде. Как заряжен казеин в растворе?

25. Получен золь глобулина в буферном растворе с pH = 3,0. Какой заряд будут иметь частицы глобулина, если его изоэлектрическая точка находится при pH = 6,8?

# 3. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ «ГИДРОХИМИЯ»

## Блок «Теоретические основы гидрохимии»

### Теоретические вопросы

1. Гидрохимия – наука о химическом составе гидросферы. Предмет и задачи гидрохимии. Место гидрохимии в системе наук. Роль гидрохимии при проектировании и эксплуатации рыбоводных хозяйств.
2. Методы гидрохимических исследований и их связь с методами аналитической химии.
3. Методы исследования гидрохимического режима водоемов.
4. Роль воды в жизнедеятельности организмов. Круговорот воды на Земле. Значение воды в промышленном и сельскохозяйственном производстве.
5. Вода – ценнейший природный ресурс. Структура водных ресурсов в мире. Структура водных ресурсов в Республике Беларусь.
6. Молекулярная структура и изотопный состав воды. Водородные связи. Структура воды в различных агрегатных состояниях, фазовые переходы и фазовая диаграмма воды. Тройная точка. Критическая точка.
7. Физические свойства воды. Определение физических характеристик воды.
8. Основные закономерности химических процессов в водных средах. Ионные процессы.
9. Химические свойства воды.
10. Процессы растворения в воде и их термодинамика. Тепловые эффекты при растворении.
11. Растворимость твердых, жидких и газообразных веществ в воде. Влияние различных факторов. Закон Генри.
12. Общая характеристика водных растворов. Приготовление растворов. Способы выражения состава растворов и их взаимосвязь. Природные воды как разбавленные растворы.
13. Коллигативные свойства разбавленных растворов: диффузия, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором (первый закон Рауля).

14. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения водных растворов (второй закон Рауля).

15. Осмос и осмотическое давление (закон Вант-Гоффа). Биологическое значение осмоса в природных водах.

## Типовое контрольное задание

## Блок «Теоретические основы гидрохимии»

### Типовой вариант 1

1. Предмет и задачи гидрохимии.
2. Роль воды в жизнедеятельности организмов.
3. Тепловые эффекты при растворении.
4. Выразить состав 20%-ного раствора $H_2SO_4$ ($\rho$ = 1,140 г/см$^3$) в мольных долях, рассчитать моляльную, молярную и молярную концентрацию эквивалента.
5. Определить температуру кипения и замерзания 10%-ного раствора глюкозы.

### Типовой вариант 2

1. Роль гидрохимии при проектировании и эксплуатации рыбоводных хозяйств.
2. Круговорот воды на Земле.
3. Физические свойства воды.
4. Выразить состав 40%-ного раствора КОН ($\rho$ = 1,498 г/см$^3$) в мольных долях, рассчитать моляльную, молярную и молярную концентрацию эквивалента.
5. Вычислить осмотическое давление раствора, содержащего 8 г сахарозы в 125 г $H_2O$ при 20 °С. Плотность раствора считать равной 1 г/см$^3$.

## Блок «Ионообменные процессы в водных растворах. Химический состав природных вод»

### Теоретические вопросы

1. Растворы электролитов. Степень диссоциации электролитов как характеристика их силы. Два типа электролитов. Отклонения от зако-

нов Рауля и Вант-Гоффа в растворах электролитов. Изотонический коэффициент.

2. Ионные равновесия в растворах слабых электролитов. Константы диссоциации и pK. Колориметрический и потенциометрический методы определения pH.

3. Типы гидролиза солей. Расчет pH в растворах солей, подвергающихся гидролизу.

4. Буферные растворы, их классификация, механизм действия.

5. Приготовление и свойства буферных растворов. Расчет pH буферных растворов. Буферная емкость и ее зависимость от различных факторов. Буферные системы организма рыб. Буферные свойства природных вод.

6. Сорбция, сорбент, сорбат (сорбтив). Адсорбция и ее виды. Адсорбент и адсорбат (адсорбтив). Адсорбция на неподвижной поверхности раздела фаз, изотерма молекулярной адсорбции Ленгмюра, уравнение Фрейндлиха.

7. Ионная адсорбция. Ионообменная адсорбция. Катиониты и аниониты.

8. Поверхностное натяжение. Адсорбция на подвижной поверхности раздела фаз, уравнение Гиббса. Классификация ПАВ.

9. Дисперсные системы, дисперсионная среда, дисперсная фаза. Степень дисперсности. Коллоидные растворы.

10. Дисперсионные и конденсационные методы получения коллоидных растворов. Пептизация. Строение мицеллы.

11. Термодинамический и электрокинетический потенциалы. Изоэлектрическое состояние (ИЭС) и нарушение устойчивости коллоидных растворов.

12. Типы коагуляции и факторы ее вызывающие. Роль взаимной коагуляции.

13. Природная вода как многокомпонентный раствор. Макрокомпоненты (главные ионы). Растворенные газы. Биогенные вещества. Процессы нитрификации и денитрификации.

14. Органическое вещество. Микрокомпоненты.

15. Методы качественного определения анионов. Качественные реакции определения катионов.

16. Определение щелочности, общей и карбонатной жесткости воды. Окислительно-восстановительные реакции в природных водах.

17. Классификации по химическому составу. Классы, группы, типы. Символы. Метаморфизация природных вод. Классификации по минерализации. Классификация по pH.

18. Закономерности формирования химического состава речных вод. Неоднородность химического состава воды в реках.

19. Химический состав вод пресных озер. Зональность озерных вод. Химический состав вод искусственных водоемов. Грунтовые воды и их зональность.

20. Основные методы и способы химического анализа природных вод.

## Типовое контрольное задание

### Типовой вариант 1

1. Растворы электролитов. Степень диссоциации электролитов как характеристика их силы.

2. Ионная адсорбция. Ионообменная адсорбция. Катиониты и аниониты.

3. Химический состав вод пресных озер.

4. Методы химического анализа природных вод: Гравиметрический (весовой) анализ.

5. Составить и написать в ионной форме следующее уравнение: $CuCl_2 + NaOH \rightarrow$

6. Найти pH раствора, концентрацию ионов $OH^-$, если концентрация $H^+$ равна $10^{-11}$ моль/дм$^3$.

7. Какую навеску гидроксиапатита $Ca_5(PO_4)_3OH$ необходимо взять для приготовления 250 см$^3$ раствора с содержанием $P_2O_5$ 1 г/дм$^3$?

## Блок «Основы общей и прикладной гидрохимии»

### Теоретические вопросы

1. Гидрохимия рек, озер, прудов и водохранилищ.

2. Организация работ по наблюдению за состоянием поверхностных вод. Режимные наблюдения, обязательная программа, сокращенные программы. Наблюдения за содержанием пестицидов. Специальные наблюдения.

3. Гидрохимические показатели. Оценка качества воды по гидрохимическим показателям. Форма представления материалов гидрохимических наблюдений. Основные гидрохимические показатели для прудового рыбоводства. Предельно-допустимые концентрации токсикантов в воде.

4. Виды отбора проб. Способы взятия проб воды из водоемов. Используемая посуда. Порядок и последовательность проведения работ.

5. Способы консервации проб для химического анализа. Условия хранения проб поверхностных вод.

6. Источники загрязнения водоемов и их классификация

7. Источники поступления загрязняющих веществ в водные объекты. Промышленные сточные воды. Сточные воды с сельскохозяйственных территорий. Хозяйственно-бытовые сточные воды. Кислотные дожди.

8. Методы очистки водоемов от загрязнения: аэробная биологическая очистка. Системы очистки с активным илом.

9. Системы очистки с нитрификацией. Биологические пруды.

10. Методы экологически рационального использования водоемов.

## Типовое контрольное задание

## Блок «Основы общей и прикладной гидрохимии»

### Типовой вариант 1

1. Гидрохимия рек.

2. Способы консервации проб для химического анализа.

3. Итоговая лабораторная работа «Определение качества пробы природной воды».

### Типовой вариант 2

1. Организация работ по наблюдению за состоянием поверхностных вод.

2. Источники поступления загрязняющих веществ в водные объекты.

3. Итоговая лабораторная работа «Определение качества пробы природной воды»

# Раздел II.
# ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

В учебно-методическом пособии авторами изложены в доступной форме теория и технология оценки качества природных вод, а также основы гидрохимии, даны общие представления о химии природных вод и факторах, влияющих на их состав, приведены основные методы исследования гидрохимического режима водоемов. Лабораторные работы по гидрохимии являются составной частью учебного процесса по подготовке студентов специальности 6-05-0831-01 Водные биоресурсы и аквакультура. Представленные указания, содержание которых соответствует программе и требованиям общеобразовательных Стандартов для данной специальности, составлены в соответствии с ГОСТами и современным уровнем развития аналитической химии. В разработанных методических указаниях использованы несложные химические анализы. Овладение практическими навыками и их закрепление по методам лабораторных исследований углубляет познание курса гидрохимии.

Изучение качественного и количественного химического состава воды позволяет определить возможность ее практического применения и дает возможность повышать уровень продуктивности рыбоводства. Значение гидрохимических исследований возрастает и в связи с увеличением загрязнения водоемов. Поэтому важно, чтобы в процессе обучения студент освоил современные и перспективные методики определения качества воды и приобрел практические навыки проведения лабораторных анализов.

Основная цель изучения дисциплины «Гидрохимия» состоит в том, чтобы студенты овладели основами гидрохимии и гидрохимическими методами исследования, развили и закрепили академические и социально-личностные компетенций.

Список литературы включает наиболее доступные и написанные на современном уровне учебные пособия. Большой ее перечень позволяет студентам пользоваться теми учебными пособиями, которые имеются в библиотеке.

Авторы надеются, что такой подход к процессу обучения позволит студентам лучше понять и качественно усвоить материал курса гидрохимии и в конечном итоге даст возможность легко получить зачет.

# 1. ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА

Для проведения опытов в химических лабораториях применяют посуду, изготовленную из тонкостенного или толстостенного стекла. Она должна быть инертна к химическому воздействию, устойчива к изменениям температуры. При проведении реакций при повышенных температурах используют посуду, изготовленную из молибденового (до 400 °С), пирексного (до 600 °С) или кварцевого (до 1500 °С) стекла.

Химическая посуда, применяемая в лаборатории, может быть условно разделена на ряд групп: общего назначения, мерная, специального назначения.

## 1.1. Посуда общего назначения

К группе общего назначения относятся пробирки, воронки, стаканы, колбы (рис. 4).

Пробирки предназначены для проведения лабораторных работ и представляют собой сосуды цилиндрической формы с закругленным дном.

Воронки предназначены для переливания жидкостей и фильтрования.

Лабораторные стаканы представляют собой тонкостенные цилиндры различной емкости.

Колбы предназначены для проведения различных препаративных и аналитических работ. Они бывают круглодонные, плоскодонные, конические.

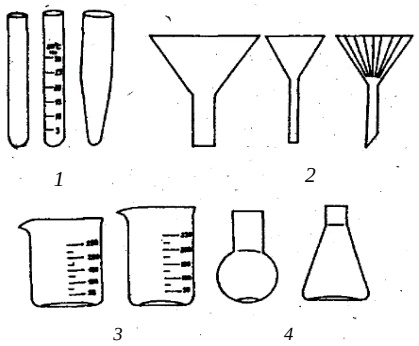



Рис. 4. Стеклянная посуда общего назначения:
*1* – пробирки; *2* – воронки; *3* – стаканы; *4* – колбы

## 1.2. Мерная посуда

К этой группе относится посуда, употребляемая для грубого измерения объемов, – цилиндры, мензурки, а также посуда для точного измерения определенных объемов: мерные колбы, пипетки, бюретки (рис. 5).

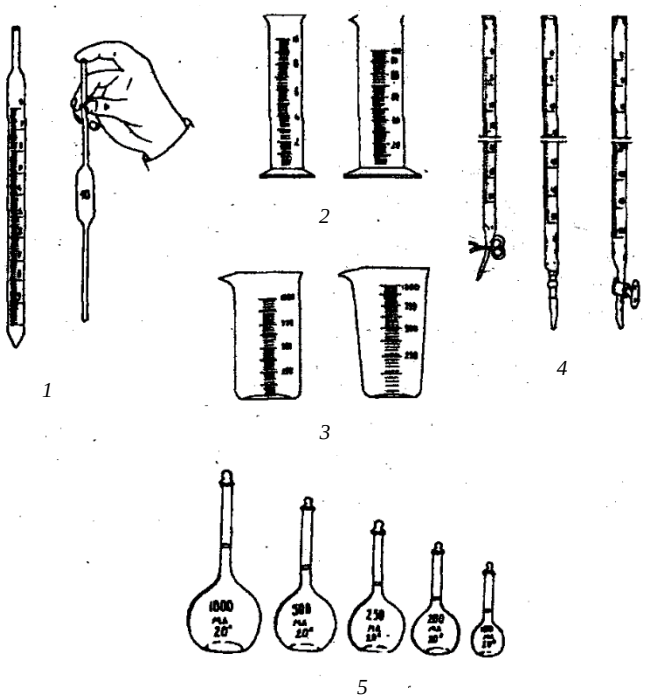



Рис. 5. Мерная химическая посуда из стекла общего назначения:
*1* – пипетки; *2* – цилиндры; *3* – мензурки; *4* – бюретки; *5* – мерные колбы

Мерные цилиндры – сосуды цилиндрической формы с нанесенными на стенке делениями, указывающими объем в миллилитрах.

Мензурки – сосуды конической формы, на наружной поверхности которых, как и у мерных цилиндров, нанесены деления в миллилитрах.

Мерные колбы служат для приготовления растворов точной концентрации. Они имеют плоское дно и длинное узкое горло, на котором нанесена метка, указывающая уровень жидкости, при котором объем ее будет соответствовать указанному на колбе.

Пипетки предназначены для точного отмеривания определенного объема жидкости и представляют собой тонкую стеклянную трубку с оттянутым концом. На верхней части пипетки нанесена метка, соответствующая уровню жидкости, при котором объем ее будет соответствовать указанному на пипетке. Пипетки, рассчитанные на объем 5–100 см$^3$, имеют посередине расширение.

Бюретки применяют для отмеривания точных объемов жидкостей. Они представляют собой стеклянные трубки с нанесенными на них делениями. С их помощью можно измерять объемы жидкостей с точностью до 0,05 см$^3$, а в микробюретках – до 0,005 см$^3$.

## 1.3. Посуда специального назначения

К группе специального назначения относятся эксикаторы, капельницы, бюксы (рис. 6).

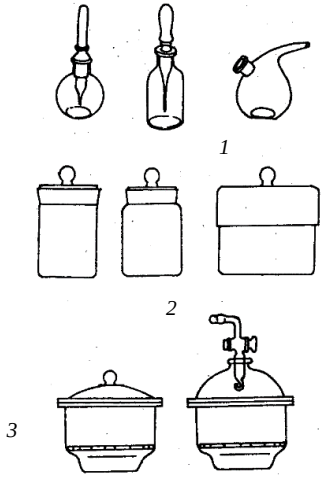



Рис. 6. Посуда специального назначения:
*1* – капельницы; *2* – бюксы; *3* – эксикаторы

Эксикаторы применяют в лабораторной практике для высушивания и хранения веществ, легко поглощающих влагу из воздуха.

Капельницы предназначены для дозировки жидкостей, например, индикаторов. Они бывают с баллоном, колпачком, клювом.

Бюксы предназначены для взвешивания и хранения веществ.

## 1.4. Посуда из фарфора

Фарфоровые изделия по сравнению со стеклянными характеризуются большей химической и термической стойкостью. К ним можно отнести тигли, стаканы, чашки для выпаривания, ступки с пестиками, ложки, воронки Бюхнера (рис. 7).

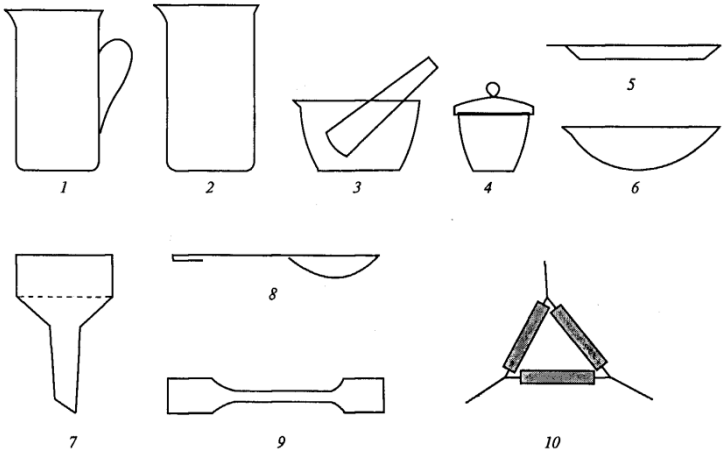



Рис. 7. Фарфоровая посуда:
*1* – кружка; *2* – стакан; *3* – ступка с пестиком; *4* – тигель с крышкой;
*5* – лодочка; *6* – чашка для упаривания; *7* – воронка Бюхнера;
*8* – фарфоровая ложка; *9* – шпатель; *10* – треугольник

Тигли применяют для сушки и прокаливания твердых веществ.

Стаканы применяют для растворения, перемешивания и нагревания жидкостей.

Кружки с ручками и носиком используют для разливки и приготовления растворов кислот, щелочей.

Чашки применяют для выпаривания жидкости до сухого остатка.

Ступки с пестиками используют для тонкого измельчения небольшого количества твердого вещества или тщательного перемешивания нескольких твердых порошкообразных веществ.

Ложки служат для отбора веществ при взвешивании, для снятия осадков с фильтров.

Воронки Бюхнера применяют при фильтровании растворов в горячем или холодном состоянии с применением вакуума.

Треугольники необходимы для установки тиглей на кольце штатива.

Лодочки используются при проведении синтезов в электрических печах, могут быть нагреты до 800–900 °С.

Чашки для упаривания помещают на водяную или песчаную баню. Нагревать на открытом пламени не рекомендуется.

## 2. ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

### 2.1. Металлическое оборудование

В химической лаборатории широко применяется разнообразное металлическое оборудование (рис. 8). Штатив (рис. 8, *а*) служит для закрепления на нем приборов и представляет собой железный стержень, укрепленный на тяжелой железной подставке.

Держатели (лапки) служат для закрепления колб, холодильников, бюреток и т. д. Кольца используются в качестве держателей химических воронок, фарфоровых треугольников для тиглей и др.

Муфты предназначены для закрепления лапок и колец на штативе. Подъемный столик (рис. 8, *б*) используется по назначению.

*а* *б*

Рис. 8. Штатив с набором зажимов и колец (*а*) и подъемный столик (*б*)

## 2.2. Нагревательные приборы

К числу нагревательных приборов, используемых при выполнении лабораторных работ в данном практикуме, относятся газовые горелки, электрические плитки, сушильные шкафы, муфельные печи, бани.

Газовые горелки применяют двух типов – Бунзена и Теклю (рис. 9). Последняя наиболее удобна в обращении. Ее конструкция позволяет регулировать поток воздуха и газа. Подачу газа регулируют винтом, а воздуха – диском. При закрытом диске получают коптящее пламя. Отворачивая диск, увеличивают приток воздуха и получают голубоватое, прозрачное и несветящееся пламя. Горелки Бунзена имеют регулировочную муфту с отверстием. Поворачивая ее, можно закрыть или открыть отверстие, имеющееся в нижней части горелки, и тем самым регулировать приток воздуха.

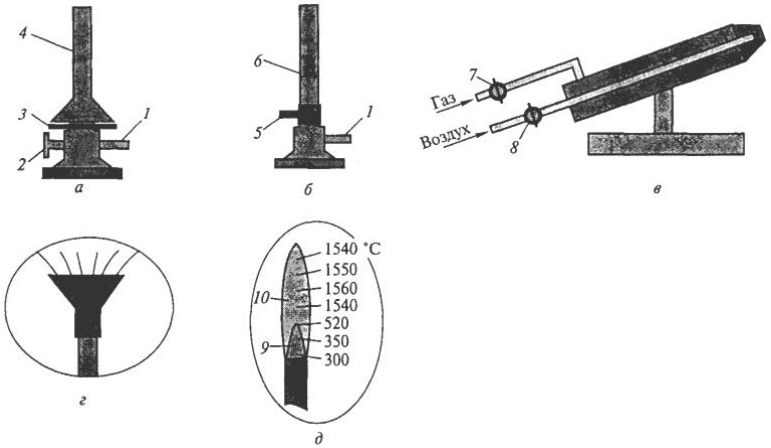



Рис. 9. Газовые горелки:
*а* – горелка Теклю; *б* – горелка Бунзена; *в* – паяльная горелка;
*г* – горелка с насадкой «ласточкин хвост»; *д* – пламя строение;
*1* – боковой отвод; *2* – вентиль; *3* – диск; *4* – конусообразная трубка;
*5* – вращающаяся муфта; *6* – рожок; *7* – кран подачи газа; *8* – кран подачи воздуха;
*9* – зона восстановления; *10* – зона окисления

Электрические плитки применяют двух типов: с открытым или закрытым нагревательным элементом. Плитки с открытым элемен-

том – спиралью – используют тогда, когда отсутствует опасность попадания на него нагреваемого вещества.

Сушильные шкафы предназначены для высушивания посуды и реактивов при температуре не более 150 °С.

Муфельные печи используют для прокаливания твердых веществ, сплавления и других работ, требующих применения высоких температур (500 °С и более) (рис. 10).

Рис. 10. Муфельные печи

Водяные бани используют для нагреваниия до 100 °С (рис. 11). Они представляют собой металлический сосуд, который закрывается сверху концентрическими, налегающими одно на другое кольцами. Для получения более высоких температур в баню заливают жидкости с большей температурой кипения (глицерин, парафин). Песчаная баня может быть использована для нагревания до 200–300 °С. Нагревание песка производят пламенем газовой горелки или электроплиткой.

*а* *б*

Рис. 11. Бани (*а*); электроплитка с химически стойким покрытием (*б*)

Термостаты предназначены для автоматического поддержания постоянной температуры при проведении опытов.

Приемы нагревания в разной посуде показаны на рис. 12.

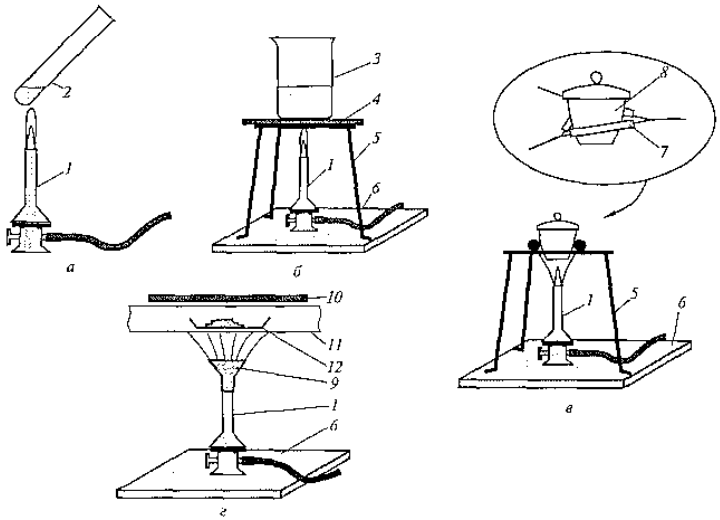



Рис. 12. Приемы нагревания: *а* – в пробирках; *б* – в плоскодонной тонкостенной посуде; *в* – в тиглях; *г* – в реакционных трубках; *1* – горелка; *2* – пробирка; *3* – стакан; *4* – асбестовая сетка или стеклокерамическая пластина; *5* – треножник; *6* – теплоизолирующая подставка; *7* – треугольник; *8* – тигель; *9* – насадка «ласточкин хвост»; *10* – тепловой экран; *11* – реакционная трубка; *12* – лодочка

## 2.3. Электрические и электроизмерительные приборы

Мультиметры используют для измерения напряжения, сопротивления, силы тока. При замере той или иной физической величины необходимо следить за тем, чтобы значение измеряемой величины не выходило за указанный на шкале диапазон. При измерении постоянного напряжения и силы тока необходимо соблюдать полярность подключения.

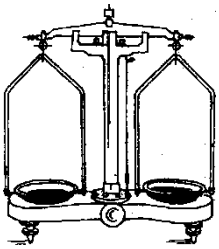
Выпрямитель является источником постоянного напряжения и позволяет ступенчато или плавно изменять его. При подключении нагрузки необходимо соблюдать полярность.

Для определения pH растворов предназначены pH-метры. Измерение основано на определении ЭДС электрохимической цепи, составленной из хлорсеребряного и стеклянного электродов, опущенных в исследуемый раствор. ЭДС цепи выводится на шкалу прибора в виде численных значений pH данного раствора. Так как pH-метры бывают различных модификаций, правила работы описаны в прилагаемой к конкретному прибору инструкции.

## 2.4. Весы и взвешивание химических веществ

При взвешивании могут использоваться технохимические, аналитические и микровесы. Основное отличие этих весов состоит в точности взвешивания.

Для выполнения лабораторных работ студенты используют технохимические весы, которые позволяют взвешивать с точностью до 0,01 г (рис. 13). Для более точных взвешиваний необходимо использовать аналитические весы с точностью взвешивания ±0,2 мг. В современной практике используют электронные весы.



*а*

*б*

Рис. 13. Технохимические весы (*а*) и лабораторные весы Ohaus Adventurer RV 313 (*б*)

Взвешивание всегда проводят с использованием тары. Процесс показан на рис. 14.

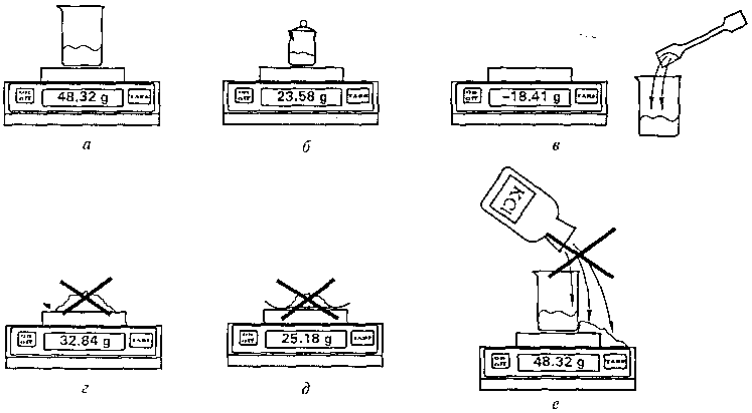



Рис. 14. Взвешивание химических веществ: *а–в* – правильное; *г–е* – неправильное

# 3. ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

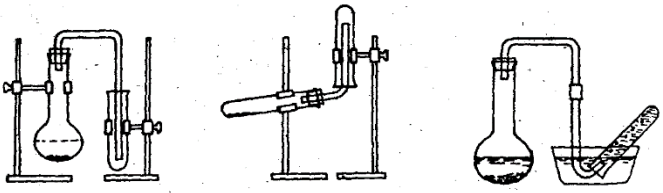
## 3.1. Измерение температуры

Термометры используют для измерения температур в интервале 0–500 °С. Они представляют собой стеклянные трубки с капилляром внутри и резервуаром, заполненным различными жидкостями в зависимости от соответствующего интервала измеряемых температур. Наибольшее применение нашли ртутные и спиртовые термометры. При измерении температуры какой-либо жидкости термометр погружают в нее таким образом, чтобы он находился на одинаковом расстоянии от стенок сосуда и ни в коем случае не касался их. Резервуар термометра полностью погружают в жидкость. Термометр в жидкости держат до тех пор, пока не перестанет подниматься или опускаться столбик ртути или спирта.

Термисторы – это полупроводниковые приборы, которые способны изменять свою электропроводность при изменении температуры. При повышении температуры сопротивление термистора уменьшается. По калибровочной кривой к данному термистору определяют температуру среды.

## 3.2. Наполнение сосудов газом

Наполнение сосудов газом производят методом вытеснения воздуха (рис. 15). Пробирку-приемник закрепляют в штативе отверстием вверх для газов тяжелее воздуха (рис. 15, *а*) и отверстием вниз (рис. 15, *б*) – для газов легче воздуха. Газы с плотностью, близкой к плотности воздуха, и практически нерастворимые в воде собирают методом вытеснения воды (рис. 15, *в*).

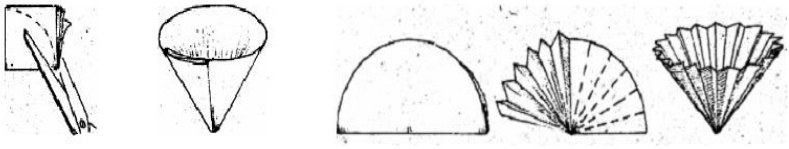


*а* *б* *в*

Рис. 15. Наполнение сосудов газом:
*а* – газ тяжелее воздуха; *б* – газ легче воздуха; *в* – плотности газа и воздуха близки

## 3.3. Фильтрование с бумажным фильтром

Фильтрование применяют для разделения твердой и жидкой фаз системы. В качестве фильтрующего материала используют бумагу, ткань, стекло различной пористости. Наименее плотные фильтры – быстро фильтрующиеся – предназначены для аморфных осадков. Фильтры средней плотности предназначены для кристаллических осадков, а наиболее плотные – для мелкокристаллических осадков. Для фильтрования наиболее часто используют простые и складчатые бумажные фильтры (рис. 16). У складчатого фильтра больше фильтрующая поверхность. Размер фильтра должен быть таким, чтобы верхний край его не доходил до края стеклянной воронки на 3–5 мм.



*а* *б* *в* *г* *д*

Рис. 16. Изготовление простого (*а*, *б*) и складчатого (*в*, *г*, *д*) фильтров

При фильтровании (рис. 17) воронку с фильтром укрепляют в кольце штатива, фарфоровом треугольнике, иногда вставляют непосредственно в горло колбы. Воронку устанавливают так, чтобы скошенный конец не касался стенки сосуда, в который собирают фильтрат. Вливать смесь жидкости с твердым веществом следует по стеклянной палочке. Воронку нужно заполнять жидкостью так, чтобы уровень ее был на 0,5 см ниже края фильтра.

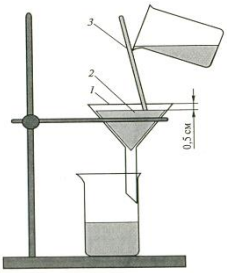



Рис. 17. Фильтрование осадков:
*1* – стеклянная воронка; *2* – бумажный фильтр; *3* – стеклянная палочка

## 3.4. Приготовление растворов

Для приготовления растворов точной молярной концентрации используют мерные колбы с кольцевой меткой (рис. 18). Мерную колбу *1* заполняют примерно наполовину дистиллированной водой и через воронку *2* высыпают точную (±0,0002 г) навеску вещества из стаканчика для взвешивания *3*. Остаток вещества из стаканчика *3* и воронки *2* тщательно смывают в колбу, пользуясь промывалкой *4*.

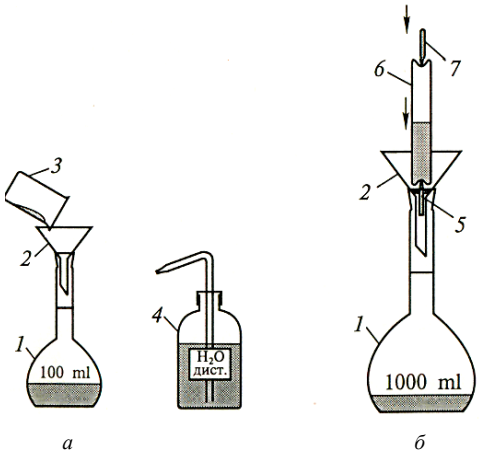



Рис. 18. Приготовление растворов точной концентрации
*а* – по точной навеске вещества; *б* – из фиксанала;
*1* – мерная колба; *2* – воронка; *3* – стаканчик для взвешивания;
*4* – пластмассовая промывалка с дистиллированной водой; *5* – нижний боек;
*6* – ампула с фиксаналом; *7* – верхний боек

Содержимое колбы тщательно перемешивают круговыми движениями до полного смешения жидкостей или растворения твердого вещества. По достижении раствором комнатной температуры доливают воду до метки. Колбу закрывают пробкой и, многократно переворачивая ее вверх дном, тщательно перемешивают раствор.

Для быстрого приготовления растворов точной концентрации удобно применять фиксаналы – заранее приготовленные и запаянные в стеклянных ампулах точно отмеренные количества реактива, необходимого для приготовления 1 дм$^3$ 0,1 н. или 0,05 н. раствора. Для вскрытия ампул с фиксаналами прилагаются специальные бойки. Информа-

ция об объеме и концентрации получаемого раствора из одной ампулы фиксанала приводится на этикетке. Для получения раствора содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу, заполненную наполовину водой. После растворения всего вещества и достижения комнатной температуры доводят объем раствора до кольцевой метки.

## 3.5. Упаривание растворов

Упаривание растворов – операция удаления растворителя путем испарения с целью повышения концентрации раствора или выделения вещества, содержащегося в нем.

Скорость испарения жидкости зависит от ряда факторов: температуры, давления, площади поверхности испарения.

Упаривание раствора можно проводить при атмосферном давлении на водяной бане (рис. 19, *а*). Выпарительная чашка с раствором помещается на водяную баню таким образом, чтобы дно чашки не касалось поверхности воды и только обогревалось водяным паром.

В настоящее время для упаривания растворов используют вакуумный ротационный испаритель (рис. 19, *б*), который позволяет проводить эту операцию при: 1) пониженном давлении; 2) повышении температуры; 3) вращении колбы с раствором (для увеличения поверхности испарения).

*а* *б*

Рис. 19. Приборы для упаривания растворов:
*а* – водяная баня; *б* – ротационный испаритель

## 3.6. Микроскопические исследования

Кристаллические вещества характеризуются своей формой кристаллов, что может помочь при идентификации полученных соединений. Обычно форму кристаллов определяют с помощью микроскопов. Вещество помещается на предметный столик микроскопа и рассматривается в отраженном или проходящем свете.

В практикуме используются современные стереомикроскопы с различной кратностью увеличения (рис. 20). Кроме того, некоторые из них позволяют выводить изображения кристаллов на монитор компьютера.

*а*

*б*

Рис. 20. Лабораторные стереомикроскопы:
*а* – Carl Zeiss Stemi DV 4;
*б* – Carl Zeiss Stemi 2000 C с блоком
документирования светооптических исследований

## 3.7. Сушка

*Сушка посуды*. Химическая посуда никогда не вытирается изнутри, высушивание производится в сушильном шкафу. Мерную посуду, имеющую утолщенное дно, во избежание растрескивания никогда не сушат нагреванием. Ее сушат на специальных подставках (рис. 21).

Рис. 21. Устройство для сушки посуды

*Высушивание осадков*. Сырой продукт отжимают между листами фильтровальной бумаги. Вначале его сушат на воздухе. Этот способ может быть применен к веществам негигроскопичным. Для ускорения процесс сушки проводят при повышенной температуре в сушильных шкафах. Этот метод рекомендуется только для устойчивых соединений с высокой температурой плавления. Вещество, помещенное в чашку Петри или бюкс, ставят на полку сушильного шкафа и включают обогрев, настроенный на нужную температуру. Гигроскопичные вещества сушат в эксикаторе. Осушаемое вещество в открытом сосуде ставят на вкладыш эксикатора. На дно эксикатора помещают поглотитель воды – безводный хлорид кальция, оксид фосфора (V).

## 3.8. Мытье посуды

Все опыты в химической лаборатории нужно проводить только в чистой посуде. Даже ничтожные количества загрязнений могут повлиять на ход химических процессов. Обычно стеклянная посуда считается чистой, если при внимательном осмотре не обнаружено никаких загрязнений, а вода после ополаскивания образует на стенках сплошную тонкую пленку. Мытье теплой водой целесообразно в тех случаях, когда химическая посуда не загрязнена жировыми и другими не растворяющимися в воде веществами.

Если на стенках посуды имеется налет каких-либо веществ, которые не отмываются водой, посуду вначале очищают ершом. Во избежание повреждений посуды при работе с ершом нужно следить, чтобы нижний конец его не ударялся о дно и стенки посуды. Хорошо вымытую посуду обязательно ополаскивают 2–3 раза дистиллированной водой для удаления солей, содержащихся в водопроводной воде.

Для мытья посуды моющими средствами можно использовать мыло, 10%-ный раствор ортофосфата натрия или соды. При мытье колб в них помещают кусочки чистой фильтровальной или другой мягкой бумаги. При встряхивании колбы бумага механически удаляет со стенок приставшие загрязнения. Удаление загрязнений может быть достигнуто и химическим путем – промыванием посуды хромовой смесью (смесь концентрированной серной кислоты и хромового ангидрида). После промывания посуды хромовую смесь выливают обратно в предназначенную для нее склянку. Посуду тщательно моют водопроводной и ополаскивают дистиллированной водой. Иногда для мытья посуды используют спиртовой раствор щелочи. Мыть посуду необходимо сразу после ее использования.

## 4. ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

При проведении лабораторных работ необходимо соблюдать общие правила работы в химических лабораториях и правила техники безопасности, уметь грамотно составить отчет по работе.

В отчете должно быть отражено следующее:

1) название работы и дата ее выполнения;
2) цель работы в целом и каждого отдельного опыта;
3) схема установки и ее описание;
4) порядок выполнения работы (ход работы);
5) таблица экспериментальных данных;
6) вычисление искомой величины;
7) расчет погрешности опыта;
8) выводы.

В лабораторных работах используются едкие, агрессивные и ядовитые вещества. Поэтому работа в химической лаборатории безопасна лишь при строгом соблюдении общих правил и требований техники безопасности. При выполнении работ необходимо соблюдать приведенные ниже общие правила:

1. Содержать рабочее место в чистоте и порядке.
2. Приступать к выполнению опыта лишь тогда, когда отчетливо уяснены задачи, когда обдуманы отдельные этапы его выполнения.
3. Опыты должны выполняться аккуратно и без торопливости.
4. Необходимо соблюдать все требования, содержащиеся в методических указаниях к лабораторным работам.
5. После использования реактива его необходимо сразу ставить в штатив, чтобы не создавать беспорядка на рабочем месте и не перепутать при расстановке в конце занятия.

6. В лаборатории необходимо соблюдать тишину, запрещается есть, пить и заниматься посторонними делами.

7. После окончания работы обязательно вымыть руки.

Среди химических реагентов имеются ядовитые вещества, оказывающие токсическое воздействие на организм человека в целом (мышьяк, сурьма, свинец, ртуть и их соединения, галогены, сероводород, оксид углерода(II), аммиак, оксиды азота и др.), и агрессивные вещества, оказывающие локальные воздействия на кожу (кислоты и щелочи). При работе с ними необходимо соблюдать следующие правила по технике безопасности:

1. Все опыты с ядовитыми и сильно пахнущими веществами, а также нагревание и выпаривание растворов производить только в вытяжном шкафу.

2. Не наклоняться над сосудом с кипящей жидкостью. Нагреваемую пробирку держать отверстием в сторону, а не к себе или соседу, так как может произойти выброс жидкости. Прогревать все содержимое пробирки, а не только снизу.

3. Определять запах газообразного вещества следует, не вдыхая пары полной грудью, а направляя их к себе движением руки.

4. Работы с кислотами и щелочами проводить так, чтобы реактивы не попадали на одежду, лицо, руки. Наливая раствор в пробирку, ее надо держать на некотором расстоянии от себя.

5. При обращении с неизвестными веществами необходимо проявлять повышенную осторожность. Ни в коем случае нельзя пробовать вещество на вкус!

6. Необходимо немедленно убрать все пролитое, разбитое и просыпанное на столах или на полу в лаборатории. В случае, если кислота прольется на пол, ее тут же следует засыпать песком, собрать его и вынести из помещения. Облитое место нужно вымыть раствором соды.

7. Набор ядовитых и едких жидкостей в пипетки производить не ртом, а при помощи резиновой груши.

8. При измельчении сухих щелочей следует надевать предохранительные очки. Брать твердую щелочь только пинцетом или щипцами.

9. Нельзя употреблять для опытов вещества из капельниц, колб и упаковок без этикеток и с неразборчивыми надписями.

10. В химической лаборатории имеется аптечка. Надо уметь оказывать первую помощь пострадавшим, когда это необходимо (табл. 1).

11. При приготовлении растворов серной кислоты ее нужно лить в воду, а не наоборот, так как вследствие сильного местного разогрева-

ния возможно разбрызгивание концентрированной кислоты. При этом надо пользоваться тонкостенной склянкой или фарфоровой посудой.

12. Никаких веществ из лаборатории нельзя брать домой.

13. Металлическая ртуть и ее пары – сильный яд. Поэтому ртуть, пролитая при поломке приборов и термометров, должна быть тщательно собрана. Собирают ртуть с помощью амальгамированных пластинок из меди или белой жести.

14. При порезах стеклом рану нужно продезинфицировать раствором перманганата калия или спиртом, смазать иодом и перевязать бинтом.

15. После оказания первой помощи пострадавшего направить к врачу.

16. В целях противопожарной безопасности химическая лаборатория снабжена огнетушителями, ящиками с песком, асбестовыми одеялами. Необходимо знать, где находятся противопожарные средства и порядок срочной эвакуации из лаборатории при пожаре.

17. Во всех случаях отклонения от нормального хода лабораторного занятия сообщать преподавателю или дежурному лаборанту.

Таблица 1. **Оказание первой помощи**

| Происшествие | Первая помощь |
|---|---|
| Ожоги огнем, паром, горячими предметами: 1-й степени (краснота) | Наложить вату, смоченную этиловым спиртом. Повторить смачивание |
| 2-й степени (пузыри) | То же. Обрабатывать 5%-ным раствором $KMnO_4$ или 5%-ным раствором таннина |
| 3-й степени (разрушение тканей) | Покрыть рану стерильной повязкой и вызвать врача |
| Ожоги кислотами, хлором или бромом | Промыть ожог большим количеством воды, затем 5%-ным раствором $NaHCO_3$ |
| Ожоги щелочами | Промыть обильно водой |
| Ожоги глаз | При ожоге кислотами промыть 3%-ным раствором $Na_2CO_3$. При ожоге щелочами применять 2%-ный раствор борной кислоты |
| Попадание едких веществ в рот и пищеварительные органы | При попадании кислот пить кашицу из оксида магния. При попадании щелочей пить раствор лимонной кислоты или очень разбавленной уксусной кислоты |
| Отравление твердыми или жидкими веществами | Вызвать рвоту, выпив 1%-ный раствор сульфата меди(II) |
| Отравление газами | Пострадавшего немедленно вывести на свежий воздух |

## Лабораторная работа 1. Отбор проб

Отбор проб – операция, от правильного выполнения которой во многом зависит точность получаемых результатов. Отбор проб при полевых анализах необходимо планировать, намечая точки и глубины отбора, перечень определяемых показателей, количество воды, отбираемой для анализа, совместимость способов консервации проб для их последующего анализа. Чаще всего на водоеме отбираются так называемые ***разовые пробы.*** Однако при обследовании водоема может возникнуть необходимость отбора и серий периодических и регулярных проб – из поверхностного, глубинного, придонного слоев вод и т. д. Пробы могут быть отобраны также из подземных источников, водопровода и т. п. Усредненные данные о составе вод дают ***смешанные пробы.***

В нормативных документах (ГОСТ 24481, ГОСТ 17.1.5.05, ИСО 5667-2 и др.) определены основные правила и рекомендации, которые следует использовать для получения 10 репрезентативных проб. Различные виды водоемов (водоисточников) обусловливают некоторые особенности отбора проб в каждом случае.

***Пробы из рек и водных потоков*** отбирают для определения качества воды в бассейне реки, пригодности воды для пищевого использования, орошения, для водопоя скота, рыборазведения, купания и водного спорта, установления источников загрязнения. Для определения влияния места сброса сточных вод и вод притоков пробы отбирают выше по течению и точке, где произошло полное смешение вод. Следует иметь в виду, что загрязнения могут быть неравномерно распространены по потоку реки, поэтому обычно пробы отбирают в местах максимально бурного течения, где потоки хорошо перемешиваются. Пробоотборники помещают вниз по течению потока, располагая на нужной глубине.

***Пробы из природных и искусственных озер (прудов)*** отбирают с теми же целями, что и пробы воды из рек. Однако, учитывая длительность существования озер, на первый план выступает мониторинг качества воды в течение длительного периода времени (несколько лет), в том числе в местах, предполагаемых к использованию человеком, а также установление последствий антропогенных загрязнений воды (мониторинг ее состава и свойств). Отбор проб из озер должен быть тщательно спланирован для получения информации, к которой можно было бы применять статистическую оценку. Слабопроточные водоемы

имеют значительную неоднородность воды в горизонтальном направлении. Качество воды в озерах часто сильно различается по глубине из-за термальной стратификации, причиной которой является фотосинтез в поверхностной зоне, подогрев воды, воздействие донных отложений и др. В больших глубоких водоемах может появляться также внутренняя циркуляция.

Следует отметить, что качество воды в водоемах (как озерах, так и реках) носит циклический характер, причем наблюдается суточная и сезонная цикличность. По этой причине ежедневные пробы следует отбирать в одно и тоже время суток (например, в 12 часов), а продолжительность сезонных исследований должна быть не менее 1 года, включая исследования серий проб, отобранных в течение каждого времени года. При отборе проб следует обращать внимание (и фиксировать в протоколе) на сопровождавшие отбор проб гидрологические и климатические условия, такие, как осадки и их обилие, паводки, межень и застойность водоема и др.

Пробы воды для анализа могут отбираться как непосредственно перед анализом, так и заблаговременно. Для отбора проб специалисты используют стандартные батометры либо бутыли вместимостью не менее 1 дм$^3$, открывающиеся и наполняющиеся на требуемой глубине. В связи с тем, что для анализа полевыми методами по какому-либо одному показателю (за исключением растворенного кислорода и БПК) обычно достаточно 30–50 см$^3$ воды, отбор проб непосредственно перед анализом может быть выполнен в колбу вместимостью 250–500 см$^3$ (например, из состава комплекта-лаборатории, измерительного комплекта и т. п.).

Посуда для отбора проб должна быть чистой. Чистота посуды обеспечивается предварительным мытьем ее горячей мыльной водой (стиральные порошки и хромовую смесь не использовать!), многократным ополаскиванием чистой теплой водой. В дальнейшем для отбора проб желательно использовать одну и ту же посуду. Сосуды, предназначенные для отбора проб, предварительно тщательно моют, ополаскивают не менее трех раз отбираемой водой и закупоривают стеклянными или пластмассовыми пробками, прокипяченными в дистиллированной воде. Между пробкой и отобранной пробой в сосуде оставляют воздух объемом 5–10 см$^3$. В общую посуду отбирают пробу на анализ только тех компонентов, которые имеют одинаковые условия консервации и хранения.

Отбор проб, не предназначенных для анализа сразу же (т. е. отбираемых заблаговременно), производится в герметично закрывающуюся стеклянную или пластмассовую (желательно фторопластовую) посуду вместимостью не менее 1 $дм^3$.

Для получения достоверных результатов анализ воды следует выполнять, по возможности, скорее. В воде протекают процессы окисления-восстановления, сорбции, седиментации, биохимические процессы, вызванные жизнедеятельностью микроорганизмов, и др. В результате некоторые компоненты могут окисляться или восстанавливаться: нитраты – до нитритов или ионов аммония, сульфаты – до сульфитов; кислород может расходоваться на окисление органических веществ и т. п. Соответственно могут изменяться и органолептические свойства воды – запах, привкус, цвет, мутность. Биохимические процессы можно замедлить, охладив воду до температуры 4–5 °С (в холодильнике).

По нормативам качества, определяющим наличие и допустимые концентрации примесей, различают питьевые, природные (водоемов хозяйственно-питьевого, культурно-бытового и рыбохозяйственного назначения) и сточные воды (нормативно-очищенные, стоки неизвестного происхождения, ливневые).

Состав природных вод характеризуют некоторыми технологическими показателями, в том числе физическими и химическими (жесткостью, реакцией среды, щелочностью, солесодержанием, окисляемостью).

## Лабораторная работа 2.
## Определение физических свойств воды

Химическому анализу воды предшествует определение ее физических свойств – температуры, прозрачности, цвета, запаха и вкуса.

### *Температура*

Температура является важной гидрологической характеристикой водоема, показателем возможного теплового загрязнения. Тепловое загрязнение водоема происходит обычно в результате использования воды для отвода избыточного тепла и сбрасывания воды с повышенной температурой в водоем. При тепловом загрязнении происходит повышение температуры воды в водоеме по сравнению с естественными значениями температур в тех же точках в соответствующие периоды сезона. В условиях теплового загрязнения значительно изменя-

ются кислородный режим и интенсивность процессов самоочищения водоема, интенсивность фотосинтеза и др. В результате этого нарушается, часто необратимо, природный баланс водоема, складываются особые экологические условия, негативно сказывающиеся на животном и растительном сообществе, в частности:

• подогретая вода дезориентирует водные организмы, создает условия для истощения пищевых ресурсов;

• усиливаются температурные различия по вертикальным слоям, особенно в холодный сезон, по «вывернутому» типу, противоположному тому, который складывается в результате естественного распределения температур воды;

• при повышении температуры воды уменьшается концентрация растворенного кислорода, что усугубляет кислородный режим, особенно в зонах сброса коммунально-бытовых стоков; при повышенной температуре многие водные организмы, и в частности рыбы, находятся в состоянии стресса, что снижает их естественный иммунитет;

• происходит массовое размножение сине-зеленых водорослей;

• образуются тепловые барьеры на путях миграций рыбы.

Температура воды в водоеме может повыситься также в холодное время года – в результате сброса городских дождевых (ливневых) стоков; в теплое – в результате спиливания затеняющих береговую линию деревьев, в результате повышения мутности воды (и как следствие – большего поглощения солнечной энергии) при водной эрозии почвы берегов и др.

Проводить измерение можно в нескольких точках водоема, отстоящих друг от друга на несколько сот метров: в месте, где ожидается тепловое загрязнение, и в контрольной точке (температурный фон). Необходимо учитывать, что в выбранных точках должны быть близкие физические и гидрологические условия: скорость течения, глубина, продуваемость, освещенность солнцем и др. Если изучается проточный водоем, то точка контроля должна быть выше по течению. Следует избегать измерения температуры в местах возможного естественного прогрева воды – на отмелях, в зарослях водных растений, так как в подобных местах температура обычно значительно превосходит общий температурный фон.

Температура воды является важным фактором, определяющим интенсивность жизненных процессов животных и растений. Особенно большую роль этот фактор играет в жизни рыб, которые являются типичными представителями пойкилотермных водных животных. Так,

повышение температуры окружающей среды усиливает у рыб интенсивность обмена веществ, увеличивает потребление пищи и ее переваривание; изменение температуры тела рыбы, выходящее за оптимальные границы, приводит к прекращению приема пищи. Температурные границы питания рыб зависят от их видовых особенностей или экологических условий обитания. Большое повышение температуры воды оказывает губительное действие на рыб, которое связано не только с тепловым повреждением клеток, но и с ухудшением условий дыхания. Потребность в кислороде по мере повышения температуры растет, и организм погибает от удушья. Изменяется и граница кислородного порога. Так, например, при температуре 2–5°С минимальная концентрация кислорода для карпа составляет 0,5–0,6 мг/дм$^3$, а при температуре 25–30° С поднимается до 1,2 мг/дм$^3$.

Температура воды в водоеме определяет и границы разведения отдельных видов рыб, культивируемых в прудовых хозяйствах. Термика воды значительно устойчивее, чем воздуха, что связано с большой удельной теплоемкостью воды. Температурная устойчивость воды обусловлена и сравнительно слабой перемешиваемостью холодных и более теплых слоев воды, имеющих различную плотность. В результате годовые колебания температур в континентальных водоемах обычно не превышают 30–35°.

В термическом режиме водоема возможны три основных случая:

- гомотермия – вся толща воды в вертикальном направлении имеет одинаковую температуру;
- прямая стратификация – поверхностные слои воды имеют температуру более высокую, чем глубинные слои;
- обратная стратификация – поверхностные слои водоема имеют температуру более низкую, чем глубинные.

Характерной чертой для текучих водоемов является равенство температур по вертикали – гомотермия. Для стоячих водоемов (озер, водохранилищ, прудов) характерно расчленение температурных слоев – термическая стратификация. В таких водоемах гомотермия наступает как результат перемешивания их водной массы. Такое перемешивание представляет собой явление периодическое и сравнительно кратковременное. Термическая стратификация обусловлена физическими свойствами воды, и в частности способностью воды изменять плотность в зависимости от температуры.

То обстоятельство, что температура воды, соответствующая ее наибольшей плотности, выше точки замерзания воды, играет громад-

ную роль в термическом режиме водоема, и в частности определяет его зимний режим. Этим, например, объясняется и тот факт, что замерзает в водоемах лишь верхний слой воды и лед, имеющий меньшую плотность, чем лежащие под ним слои водной массы, плавает на них. С этим же связано возникновение обратной стратификации, характерной для зимнего термического режима водоемов. Весной с момента окончания таяния льда и постепенного нагревания поверхностных слоев воды возникает частичная циркуляция, которая по мере нагревания верхних слоев все увеличивается, пока вся водная масса не примет одинаковую температуру (в типичном случае 4 °С). В летний период, по мере нагревания поверхностных слоев воды термический режим водоема может быть различным в зависимости от его глубин. В неглубоких озерах и прудах нередко вся толща воды к середине лета прогревается до дна и имеет одинаковую температуру. Но в глубоких водоемах температура понижается с глубиной. Летом в глубоких озерах и водохранилищах разница в температуре поверхностной и придонной воды может быть весьма значительной. Понижение температуры в верхних слоях водоема сначала идет медленно, но на некотором уровне падение температуры становится более резким, достигая 3–5° на 1 м глубины, и затем снова замедляется. Зона резкого падения температуры воды получила название слоя температурного скачка. Ниже слоя температурного скачка температура изменяется постепенно.

Измерение температуры воды и температуры воздуха во время отбора пробы является неотделимой частью анализа. Для измерения температуры воды в водоеме на разных глубинах применяют специальные термометры, один из которых показан на рис. 22.

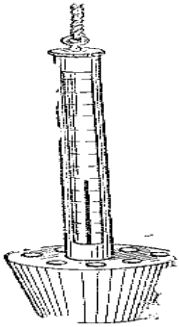


Рис. 22. Водомерный термометр

Это водный термометр, вмонтированный в металлическую оправу с чашечкой, имеющей отверстия, через которые в нее втекает вода. Температура воды определяется непосредственно на водоеме калиброванным термометром с ценой деления 0,1–0,5 °С (в отдельных случаях оправдано измерение с ценой деления 1 °С). Термометр устанавливают в пробоотборнике, который размещают на выбранной глубине, и выдерживают на нужной глубине не менее 5–10 мин, после чего пробоотборник поднимают и, не вынимая термометр из пробоотборника, сразу же определяют температуру. При глубоководных измерениях необходимо использовать пробоотборники опрокидывающегося типа, заполняемые водой на требуемой глубине. Температуру поверхностных слоев определяют, опуская термометр на глубину 15–20 см. Температура в поверхностных слоях воды может значительно (на 3–5 °С и более) отличаться от температуры на глубинах в несколько метров. При использовании для взятия пробы батометра в него монтируют термометр для измерения температуры воды.

**Оборудование.** Калиброванный термометр, пробоотборник (для глубоководных измерений).

**Выполнение измерения температуры.**

1. Погрузите термометр в воду непосредственно на водоеме не менее чем на одну треть шкалы и выдержите в погруженном состоянии на нужной глубине не менее 5 мин. Не вынимая термометра из воды, произведите отсчет показаний (с точностью до половины цены деления).

2. Определите температуру воды ($t$, °С) в нескольких местах водоема, отстоящих друг от друга не менее чем на несколько сот метров.

3. Рассчитайте разницу в значениях температуры ($\Delta t$, °С).

**Органолептические показатели.** Любое знакомство со свойствами воды начинается с определения органолептических показателей, т. е. таких, для определения которых используют органы чувств (зрение, обоняние, вкус). Органолептическая оценка приносит много прямой и косвенной информации о составе воды и может быть проведена быстро и без каких-либо приборов. К органолептическим характеристикам относятся цветность, мутность (прозрачность), запах, вкус и привкус, пенистость.

### *Прозрачность*

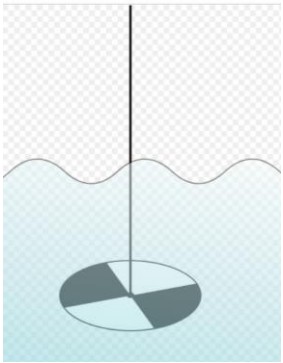
Прозрачность, или светопропускание, воды обусловлено ее цветом и мутностью, т.е. содержанием в ней различных окрашенных и минеральных веществ. Прозрачность воды часто определяют наряду с мут-

ностью, особенно в тех случаях, когда вода имеет незначительные окраску и мутность, которые затруднительно обнаружить приведенными выше методами. Прозрачность определяют приведенным выше методом с использованием диска Секки по высоте столба воды, который позволяет различать на белой бумаге стандартный шрифт. Последний метод (приведенный в ИСО 7027) позволяет судить о прозрачности воды практически в любых условиях и на любом водоеме, независимо от его глубины, наличия мостов, погодных условий и др.

Одним из важных физических свойств воды является ее прозрачность, определяющая зону действия фотосинтеза. С прозрачностью воды связано распространение в глубину водоема зеленых растений. В озерах с чистой водой фотосинтез зеленых растений успешно протекает на глубине 10–20 м. В водоемах с малопрозрачной водой зона действия фотосинтеза не опускается глубже 4–5 м, а в отдельных прудах в летнее время прозрачность воды часто не превышает 60–80 м.

Степень прозрачности воды в реках зависит в основном от количества взвешенных частиц и в меньшей степени от содержания растворенных и коллоидных веществ. Большое количество взвешенных веществ нежелательно, так как они поглощают свет, уменьшая прозрачность воды, снижают скорость передачи тепла, поглощают значительное количество кислорода в ходе окислительных процессов. В небольших же количествах они играют иногда положительную роль, увеличивая биологическую продуктивность водоема. Основным фактором, определяющим прозрачность воды в непроточных водоемах – прудах, озерах, водохранилищах, являются биологические процессы, например цветение воды. Влияет на прозрачность (мутность) воды и ее цвет: чем ближе цвет воды к голубому, тем она прозрачнее, чем ближе к желтому, тем она менее прозрачна. Загрязнение водоема промышленными и бытовыми стоками также может сильно понизить прозрачность воды. Прозрачность (мутность) определяют фотометрически (турбидиметрически – по ослаблению проходящего света или нефелометрически – по светорассеянию в отраженном свете), а также визуально – по степени мутности столба высотой 10–12 см в мутномерной пробирке. В последнем случае пробу описывают качественно следующим образом: прозрачная; слабо опалесцирующая; опалесцирующая; слабо мутная; мутная; очень мутная (ГОСТ 1030). Указанный метод приведен в качестве наиболее простого в полевых условиях.

Международный стандарт ИСО7027 описывает также полевой метод определения мутности (а также прозрачности) воды с использованием специального диска, известного как диск Секки (рис. 23).



*а*

*б*

Рис. 23. Диск Секки (*а*) для измерения прозрачности воды и определение мутности (прозрачности) воды с помощью этого диска (*б*)

Диск Секки представляет собой диск, отлитый из бронзы (или другого металла с большим удельным весом), покрытый белым пластиком или белой краской и прикрепленный к цепи (стержню, нерастягивающемуся шнуру и т. п.). Диск обычно имеет диаметр 200 мм с шестью отверстиями, каждое диаметром 55 мм, расположенными по кругу диаметром 120 мм. При определении мутности с помощью диска его опускают в воду настолько, чтобы он был едва заметен. Измеряют максимальную длину погруженной цепи (шнура), при которой диск еще заметен. Измерения повторяют несколько раз, так как возможно мешающее влияние отражения света от водной поверхности. Глубина (в см), на которой диск перестаёт быть видимым, считается прозрачностью воды. Измерение следует повторить и взять средний показатель из двух определений. Для значений, меньших 1 м, результат приводят с точностью до 1 см, для значений, больших 1 м, – с точностью до 0,1 м. Данный метод удобен тем, что позволяет использовать для анализа мосты, наклоненные над водой деревья, обрывистые берега и др. Этот метод благодаря своей простоте получил широкое распространение.

Прозрачность также измеряется по высоте столба воды, при взгляде сквозь который на белой бумаге можно различать стандартный шрифт (рис. 24).

***Оборудование.*** Стеклянный цилиндр с внутренним диаметром 2,5 см или более и высотой не менее 30 см (желательно 60 см) с дном из плоского отшлифованного или оптического стекла. Цилиндр дол-

жен быть снабжен экраном, хорошо защищенным от попадания бокового света. Образец шрифта – четкий шрифт на белом фоне (высота 3,5 мм, ширина 0,35 мм) либо котировочная метка (черный крест на белой бумаге). Линейка, отградуированная в сантиметрах.

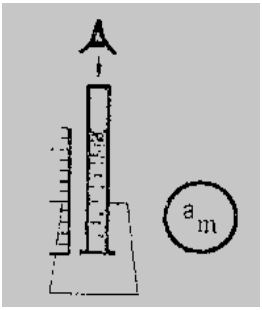



Рис. 24. Определение прозрачности воды

**Выполнение анализа.** 1. Пробу тщательно перемещайте и поместите в цилиндр.

2. Установите цилиндр на высоте около 4 см над образцом шрифта, добейтесь хорошего освещения шрифта при отсутствии попадания света на боковую поверхность цилиндра.

3. Наблюдая сверху через столб воды и, сливая или доливая воду в цилиндр, определите высоту столба, еще позволяющего отчетливо видеть шрифт (метку). Измеренное значение прозрачности (т. е. столба воды) записывайте с точностью до 1 см.

### *Цветность*

Цветность – естественное свойство природной воды, обусловленное присутствием гуминовых веществ и комплексных соединений железа. Цветность воды может определяться свойствами и структурой дна водоема, характером водной растительности, прилегающих к водоему почв, наличием в водосборном бассейне болот и торфяников и др.

Цвет воды является показателем некоторых ее химических и биологических особенностей. В естественном состоянии вода имеет зеленовато-голубой цвет. Большое влияние на цвет воды оказывают растворенные или взвешенные в ней органические вещества. В зависимости от цвета взвешенных частиц вода может казаться беловатой, желтоватой, серой или коричневой. Если река или озеро имеют болотный

водосбор, то цвет воды от гуминовых веществ бывает темно-коричневым. В ряде случаев вода окрашивается в разные цвета от попадания в нее различных загрязнений. Окраска воды сама по себе, по-видимому, не играет особой роли в жизни водных организмов. Однако изменения ее в ряде случаев могут служить показателем создания неблагоприятных условий. Не рекомендуется использовать для рыбоводных прудов, особенно зимовальных, источник водоснабжения с высокой цветностью воды.

Цвет пресных вод выражается в условных единицах – градусах платинокобальтовой шкалы. Измеряют цвет воды сравнением исследуемого раствора со стандартной шкалой. Цветность наиболее подходящего стандарта и будет цветностью испытуемой воды.

Цветность воды определяется визуально или фотометрическим путем сравнения окраски пробы с окраской условной 100-градусной шкалы цветности воды, приготавливаемой из смеси бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ и сульфата кобальта $CoSO_4$. Для воды поверхностных водоемов этот показатель допускается не более 20 градусов по шкале цветности. Цветную шкалу готовят обычно из хлорплатината калия ($K_2[PtCl_6]$) и хлористого кобальта ($CoC1_3 \cdot 6H_2O$). Навеску хлорплатината калия (1,246 г) и хлористого кобальта (1 г) растворяют в мерной колбе на 1 дм$^3$, добавляют 100 см$^3$ концентрированной соляной кислоты и доводят дистиллированной водой до объема 1 дм$^3$. Получается раствор, имеющий цветность 500°. Из этого раствора путем его разбавления готовят стандартную шкалу.

Если окраска воды не соответствует природному тону, а также при интенсивной естественной окраске определяют высоту столба жидкости, при котором обнаруживается окраска, а также качественно характеризуют цвет воды. Соответствующая высота столба воды не должна превышать: для воды водоемов хозяйственно-питьевого назначения – 20 см; культурно-бытового назначения – 10 см. Удовлетворительная цветность воды устраняет необходимость определения тех загрязнителей, ПДК которых установлены по цветности (лимитирующий показатель – органолептический). К таким загрязнителям относятся многие красители и соединения, образующие интенсивно окрашенные растворы и имеющие высокий коэффициент светопоглощения. Можно определять цветность и качественно, характеризуя цвет воды в пробирке высотой 10–12 см (например, бесцветная, слабо-желтая, желтая, буроватая и т. д.) (рис. 25). Предлагаемый ниже метод определения цветности, являющийся наиболее простым, в то же время рекомендован ГОСТ 1030.

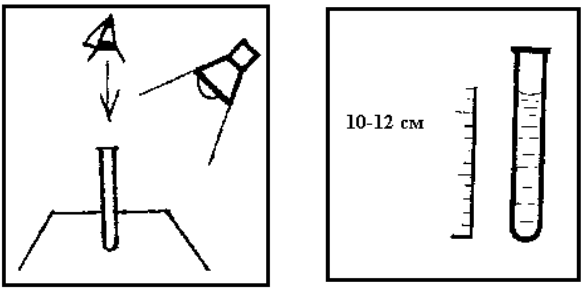



Рис. 25. Определение цветности воды

**Оборудование.** Пробирка стеклянная высотой 15–20 см, лист белой бумаги (в качестве фона).

**Выполнение анализа.**

1. Заполните пробирку водой до высоты 10–12 см.

2. Определите цветность воды, рассматривая пробирку сверху на белом фоне при достаточном боковом освещении (дневном, искусственном). Отметьте наиболее подходящий оттенок.

Цветность воды:

Слабо-желтоватая

Светло-желтоватая

Желтая

Интенсивно-желтая

Коричневая

Красно-коричневая

Другая (укажите, какая)

### *Пенистость*

Пенистостью считается способность воды сохранять искусственно созданную пену. Данный показатель может быть использован для качественной оценки присутствия таких веществ, как детергенты (поверхностно-активные вещества) природного и искусственного происхождения и др. Пенистость определяют, в основном, при анализе сточных и загрязненных природных вод.

**Выполнение анализа.** Колбу на 0,5 дм$^3$ заполняют на $^1/_3$ водой, взбалтывают около 30 с. Проба считается положительной, если пена

сохраняется более 1 мин. Величина pH воды при этой процедуре должна быть равна 6,5–8,5 (при необходимости воду нейтрализуют).

### *Запах и вкус*

Запах и вкус воды помогают обнаружить в ней посторонние загрязнения. Так, даже небольшая концентрация фенола придает воде запах карболки. Запах воды легче уловить при нагревании. Испытуемую воду нагревают до 50 °С и определяют, каким именно запахом она обладает. Для выражения интенсивности запаха используют термины: без запаха, слабый, заметный, сильный, очень сильный. При этом указывают, каким именно запахом обладает вода (неопределенным, болотным, гнилостным, сероводородным и т. д.). Вкусовые свойства воды обусловлены присутствием в ней веществ природного происхождения или веществ, попадающих в воду в результате загрязнения ее стоками. Органолептически определяют вкус только питьевых вод. Различают четыре основных вкуса: соленый, сладкий, горький, кислый. Кроме них можно отмечать также привкусы (например, щелочной, металлический). Вкус определяют при температуре пробы в момент ее отбора, при комнатной температуре или при 40 °С. В рот набирают 10–15 см$^3$ воды, несколько секунд держат не проглатывая, а затем сплевывают.

**Выполнение анализа.** Интенсивность вкуса и привкуса оценивают по 5-балльной шкале, приведенной в табл. 2. При определении вкуса и привкуса анализируемую воду набирают в рот (например, из колбы после определения запаха) и задерживают на 3–5 с, не проглатывая. После определения вкуса воду сплевывают.

Таблица 2. **Определение характера и интенсивности вкуса и привкуса**

| Интенсивность вкуса и привкуса | Характер проявления вкуса и привкуса | Оценка |
|---|---|---|
| Нет | Вкус и привкус не ощущаются | 0 |
| Очень слабая | Вкус и привкус сразу не ощущаются потребителем, но обнаруживаются при тщательном тестировании | 1 |
| Слабая | Вкус и привкус замечаются, если обратить на это внимание | 2 |
| Заметная | Вкус и привкус легко замечаются и вызывают неодобрительный отзыв о воде | 3 |
| Отчетливая | Вкус и привкус обращают на себя внимание и заставляют воздержаться от питья | 4 |
| Очень сильная | Вкус и привкус настолько сильные, что делают воду непригодной к употреблению | 5 |

## Лабораторная работа 3.
## Определение водородного показателя (pH)

Водородный показатель (pH) представляет собой отрицательный логарифм концентрации водородных ионов в растворе: $pH = -\lg[H^+]$. Для всего живого в воде (за исключением некоторых кислотоустойчивых бактерий) минимально возможная величина pH = 5; дождь, имеющий pH < 5,5, считается кислотным дождем. В питьевой воде допускается pH = 6,0–9,0; в воде водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – 6,5–8,5. Величина pH природной воды определятся, как правило, соотношением концентраций гидрокарбонат-анионов и свободного $CO_2$. Пониженное значение pH характерно для болотных вод за счет повышенного содержания гуминовых и других природных кислот. Измерение pH при контроле качества природной и питьевой воды проводится практически повсеместно.

Для определения pH используют pH-метрию и визуальную колориметрию; pH-метрия предполагает измерение водородного показателя с помощью стационарных (лабораторных) приборов – pH-метров, в то время как визуально-колориметрическое определение проводят с использованием портативных тест-комплектов, основанных на реакции универсального или комбинированного индикатора с водородными ионами, сопровождающейся изменением окраски раствора. Точность измерения водородного показателя с помощью pH-метра может быть высокой (до 0,1 единиц pH и менее), с помощью визуально-колориметрических тест-комплектов – около 0,5 единиц pH. В некоторых случаях для быстрого (сигнального) анализа неизвестных растворов используется pH-индикаторная бумага, имеющая точность определения pH не более ±1, что недостаточно для выполнения анализа природной и питьевой воды. Вместе с тем при грубой оценке индикаторная бумага также может быть полезна. Визуально-колориметрический метод определения pH – наиболее простой и доступный (рис. 26).

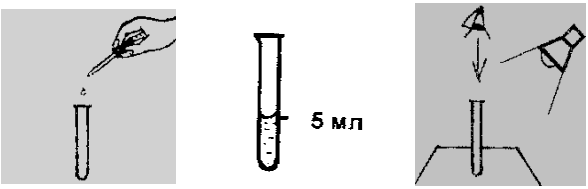



Рис. 26. Визуально-колориметрический метод определения pH

**Оборудование и приборы.** Контрольная шкала образцов окраски растворов для определения pH (pH 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 8,5) из состава тест-комплекта или приготовленная самостоятельно; раствор универсального индикатора; пипетка-капельница; пробирки колориметрические с меткой 5 мл.

**Выполнение анализа.**

1. Колориметрическую пробирку сполосните несколько раз анализируемой водой. В пробирку налейте до метки анализируемую воду (5 мл).

2. Добавьте пипеткой-капельницей 3–4 капли раствора универсального индикатора и встряхните пробирку.

3. Окраску раствора сразу же сравните с контрольной шкалой, выбирая ближайший по характеру окраски образец шкалы. Окраску наблюдайте сверху через открытое отверстие пробирки на белом фоне при достаточном освещении.

Контроль точности анализа может быть выполнен путем тестирования специально приготовленных контрольных буферных растворов, имеющих значения pH, близкие приведенным образцам на контрольной шкале. Для контроля значений pH буферных растворов рекомендуется использовать pH-метр.

## Лабораторная работа 4. Определение щелочности воды

Щелочность обусловлена присутствием в воде веществ, содержащих гидроксо-анион, а также веществ, реагирующих с сильными кислотами (соляной, серной). К таким соединениям относятся:

1) сильные щелочи (KOH, NaOH) и летучие основания (например, $NH_3 \cdot H_2O$), а также анионы, обуславливающие высокую щелочность в результате гидролиза в водном растворе при pH > 8,4 ($S^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $SiO_3^{2-}$ и др.);

2) слабые основания и анионы летучих и нелетучих слабых кислот ($HCO_3^-$, $CO_3^{2-}$, $H_2PO_4^-$, $HPO_4^{2-}$, $CH_3COO^-$, $HS^-$, анионы гуминовых кислот и др.).

Щелочность пробы воды измеряется в г-экв/дм$^3$ или мг-экв/дм$^3$ и определяется количеством сильной кислоты (обычно используют соляную кислоту с концентрацией 0,05 или 0,1 моль/ дм$^3$), израсходованной на нейтрализацию раствора. При нейтрализации до значений pH = 8,0–8,2 в качестве индикатора используют фенолфталеин. Определяемая таким образом величина называется *свободной щелочно-*

*стью.* При нейтрализации до значений pH, равных 4,2–4,5, в качестве индикатора используют метиловый оранжевый. Определяемая таким образом величина называется *общей щелочностью.* При pH = 4,5 проба воды имеет нулевую щелочность.

Соединения первой группы из приведенных выше определяются по фенолфталеину, второй – по метилоранжу. Щелочность природной воды обусловлена присутствием в ней щелочных и щелочноземельных металлов $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, связанных со слабыми кислотами, в первую очередь с углекислотой. Щелочность природных вод в силу их контакта с атмосферным воздухом и известняками обусловлена, главным образом, содержанием в них *гидрокарбонатов и карбонатов,* которые вносят значительный вклад в минерализацию воды.

Из ионов щелочных металлов в природных водах в наибольших количествах находится натрий, в меньших калий. Количество калия обычно составляет около 4–10 % от содержания Na. Основным катионом маломинерализованных вод является кальций. С ростом минерализации воды его относительное содержание быстро уменьшается и возрастает относительная концентрация магния. Так, если в слабоминерализованных водах гидрокарбонатного класса соотношение $Ca^{2+}$ : $Mg^{2+}$ колеблется от 4 : 1 до 2 : 1, то в водах с общей минерализацией до 1 г/ $дм^3$ отношение $Ca^{2+}$ : $Mg^{2+}$ доходит до 1 : 1.

Щелочность определяют путем титрования испытуемой воды раствором соляной кислоты в присутствии метилоранжа до полной нейтрализации в ней карбонатов и бикарбонатов.

**Реактивы.** Соляная кислота (0,1 М раствор). Берут 8,2 $см^3$ концентрированной химически чистой соляной кислоты (уд. вес 1,19), помещают в мерную колбу и доводят объем содержимого колбы дистиллированной водой до 1 $дм^3$. Стандартизируют приготовленный раствор соляной кислоты по буре. 0,1 моль/$дм^3$раствор соляной кислоты можно приготовить из фиксанала, содержащего точную навеску соляной кислоты, необходимую для его приготовления. Метилоранж (0,1%-ный раствор). 0,1 г метилоранжа растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

**Выполнение анализа.** Для анализа берут точно 100 $см^3$ исследуемой воды, к пробе прибавляют 3–4 капли метилоранжа и титруют 0,1моль/$дм^3$ раствором соляной кислоты до перехода окраски из желтой в слабо-розовую. Для точного улавливания перехода окраски ставят рядом контрольную колбу с той же водой и метилоранжем. Изменение окраски происходит несколько раньше полного перехода всех

бикарбонатов в хлористые соли за счет появления свободной углекислоты, которая влияет на метилоранж тем больше, чем выше щелочность воды. Число миллилитров 0,1 М раствора соляной кислоты, идущих на титрование 100 см$^3$ исследуемой воды, и есть щелочность, выраженная в миллиграмм-эквивалентах.

**Вычисления.** Щелочность воды рассчитывают по формуле

$$\text{щелочность} = \Pi \cdot K \cdot 1{,}04 \text{ мг-экв},$$

где П – количество 0,1 моль/дм$^3$ раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование 100 см$^3$ исследуемой воды, см$^3$;

К – коэффициент поправки для соляной кислоты;

1,04 – поправочный коэффициент на влияние углекислоты.

Аналогично щелочности иногда, главным образом при анализе сточных и технологических вод, определяют кислотность воды.

## Лабораторная работа 5.
## Определение кислотности воды

Кислотность воды обусловлена содержанием в воде веществ, реагирующих с гидроксо-анионами. К таким соединениям относятся:

1) сильные кислоты – соляная (HCl), азотная ($HNO_3$) серная ($H_2SO_4$);

2) слабые кислоты – уксусная ($CH_3COOH$); сернистая ($H_2SO_3$); угольная ($H_2CO_3$); сероводородная ($H_2S$) и т. п.;

3) катионы слабых оснований – аммоний ($NH_4^+$); катионы органических аммонийных соединений.

Соотношение между различными формами углекислоты в зависимости от pH воды показано в табл. 3.

Таблица 3. **Соотношение между различными формами углекислоты в зависимости от pH воды**

| pH | Содержание различных форм углекислоты, % от ее общего содержания | | |
|---|---|---|---|
| | $CO_2$ | $HCO_3^-$ | $CO_3^{2-}$ |
| 5 | 97,09 | 2,91 | 0,00 |
| 6 | 76,92 | 23,08 | 0,00 |
| 7 | 25,00 | 75,00 | 0,00 |
| 8 | 3,21 | 96,31 | 0,48 |
| 9 | 0,32 | 94,94 | 4,74 |
| 10 | 0,02 | 66,66 | 33,32 |

Кислотность пробы воды измеряется в *г-экв*/дм$^3$ или *мг-экв*/дм$^3$ и определяется количеством сильной щелочи (обычно используют растворы КОН или NaOH с концентрацией 0,05 или 0,1 г-экв/дм$^3$), израсходованной на нейтрализацию раствора. Аналогично показателю щелочности, различают свободную и общую кислотность.

***Свободная кислотность*** определяется при титровании до значений pH = 4,3–4,5 в присутствии в качестве индикатора метилового оранжевого. В этом диапазоне оттитровываются HC1, $HNO_3$, $H_2SO_4$, $H_3PO_4$.

***Общая кислотность*** определяется при титровании до значений pH = 8,2–8,4 в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора. В этом диапазоне оттитровываются слабые кислоты – органические, угольная, сероводородная, катионы слабых оснований.

***Естественная кислотность*** обусловлена содержанием слабых органических кислот природного происхождения (например, гуминовых кислот). Загрязнения, придающие воде повышенную кислотность, возникают при кислотных дождях, при попадании в водоемы не прошедших нейтрализацию сточных вод промышленных предприятий и др. Свободная углекислота является источником питания растений, использующих углерод для построения клеток и тканей, поэтому летом в период усиленного развития водорослей (цветение водоемов) содержание ее может сильно колебаться. В светлое время суток зеленые растения ассимилируют углерод, в результате чего количество свободной углекислоты в воде быстро падает. Иногда она расходуется полностью, после чего начинается распад гидрокарбонатов и образование карбонатов: $Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2$. Карбонат кальция мало растворим в воде и выпадает в осадок.

Как показывают многочисленные исследования, между концентрацией свободной углекислоты в воде и интенсивностью фотосинтеза водорослей существует определенная зависимость. Оптимальные условия для фотосинтеза наблюдаются при концентрации углекислоты в воде до 0,1–0,9 %; при концентрации ее 1–5 % интенсивность фотосинтеза снижается. Высокая концентрация свободной углекислоты может отрицательно сказаться и на жизнедеятельности рыб, степень этого влияния зависит от вида рыбы (табл. 4).

Таблица 4. **Влияние углекислоты на жизнедеятельность рыб (по Строганову)**

| Рыба | Концентрация углекислоты (мг/л), при которой наблюдается | | |
|---|---|---|---|
| | учащенное дыхание (аритмия) | нарушение равновесия | боковое или спинное положение |
| Форель: | | | |
| ручьевая | 36 | 50 | 100–147 |
| радужная | 36 | 50–70 | 147 |
| Карп | 55–73 | 202 | 257 |
| Линь | 110–128 | 385 | 440 |

Отрицательное влияние высоких концентраций углекислоты на жизнедеятельность рыб заключается и в том, что рыба, находясь в угнетенном состоянии, хуже использует кислород, растворенный в воде. Критическая концентрация углекислоты (мг/дм$^3$) для разных видов и возрастных групп рыб приведена ниже.

| | |
|---|---|
| Лососевые | 120–140 |
| Осетровые: | |
| взрослые особи | около 80 |
| молодь | около 40 |
| Растительноядные: | |
| взрослые | 280–300 |
| молодь | 200 |
| личинки | 160 |

Содержание углекислоты является косвенным показателем загрязнения водоема органическими веществами. Резкое увеличение ее содержания в водоеме может указывать на постороннее его загрязнение. Согласно существующим нормативам для рыбоводных прудов желательна концентрация углекислоты, не превышающая 20 мг/дм$^3$ летом и 40 мг/дм$^3$ зимой.

## Лабораторная работа 6.
## Определение растворенного кислорода в воде

Наличие в воде растворенного кислорода является обязательным условием для существования большинства организмов, населяющих водоемы. Только очень немногие гидробионты, относящиеся преимущественно к бактериям и простейшим, обладают способностью к нормальной жизнедеятельности в отсутствие кислорода. В связи с этим при рыбоводных и гидробиологических исследованиях большое внимание уделяется изучению кислородного режима водоемов.

Содержание растворенного в воде кислорода зависит от двух групп процессов, проходящих в водоеме: процессов, обогащающих воду кислородом и процессов, уменьшающих его содержание в воде. Кислород образуется в водоеме в результате фотосинтеза водных растений, интенсивность которого зависит от ряда факторов и, в первую очередь, от температуры и освещения. Фотосинтез происходит на сравнительно небольших глубинах, главным образом в поверхностных слоях воды, хорошо освещенных и прогретых, и является мощным источником растворенного в воде кислорода. Нередки случаи, когда в результате фотосинтеза в водоемах наблюдается значительное перенасыщение воды кислородом.

Вторым источником обогащения воды кислородом является атмосфера, кислород которой может поглощаться поверхностными слоями воды. Скорость распространения газов в воде почти в 6 тысяч раз меньше, чем в воздухе, поэтому в стоячих водоемах этот процесс идет крайне медленно. При сильном течении, ветре, разбрызгивании процесс насыщения воды кислородом значительно ускоряется.

Одновременно с обогащением воды кислородом идет потребление его на различные окислительные процессы: дыхание организмов, брожение и гниение различных органических веществ, находящихся в воде и почве водоемов, а также окисление неорганических соединений (марганца, железа) и соединений азота. Значительное количество растворенного в воде кислорода потребляется органическими веществами иловых отложении. Так, по данным наблюдений, проведенных на Рыбинском водохранилище, среднесуточное потребление кислорода илами составляет 380 мг/м$^2$, а всего с мая по октябрь иловыми отложениями в этом водохранилище было потреблено 250 000 т кислорода.

На процессы дыхания водных организмов (планктона, макрофитов, бентоса, рыб) также расходуется значительное количество кислорода. С повышением температуры интенсивность дыхания водных организмов увеличивается, возрастет и потребление кислорода (табл. 5).

Таблица 5. **Поглощение кислорода зоопланктоном (по Щербакову)**

| Организмы | Поглощение $O_2$ за 24 ч (в мг) на 1000 особей при температуре, °С | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 2 | 5 | 10 | 20 | 25 |
| Циклопы (Cyclops strenus) | 1,80 | 2,47 | 3,61 | 6,97 | 10,23 |
| Дафнии (Daphnia longispina) | 1,31 | 1,40 | 2,60 | 5,36 | 6,57 |

Потребность в кислороде у отдельных видов рыб различна. Такие рыбы, как карась и линь, способны существовать при малом его содержании в воде, а у форели, кумжи и других лососевых рыб потребность в кислороде чрезвычайно велика (табл. 6).

Таблица 6. **Характеристика дыхания некоторых видов рыб (по Винбергу, Линштедту)**

| Рыба | Масса, г | Потребление кислорода на 1 кг массы рыбы при 20 °С, мг/ч |
|---|---|---|
| Карп | 25 | 413,3 |
| Карп | 250 | 177,3 |
| Карп | 500–700 | 120 |
| Карась | – | 80,1 |
| Осетр | 12,5 | 336 |
| Форель радужная | 202 | 524,8 |

Содержание кислорода в воде может сильно меняться в зависимости от соотношения интенсивности двух противоположно протекающих процессов: продуцирующих кислород и потребляющих его. В результате изменения температуры воды, освещенности и влияния других факторов в водоемах наблюдаются периодические сезонные и суточные колебания в содержании кислорода. Степень насыщения воды кислородом определяется его парциальным давлением в атмосфере. В зависимости от парциального давления кислорода имеет место процесс инвазии кислорода (поступления) или эвазии (выделения).

Инвазия кислорода из атмосферы происходит только через поверхность воды, и зона фотосинтеза располагается в верхнем слое, поэтому последний, как правило, более насыщен кислородом, чем нижележащие слои. В природных условиях равновесие между растворенным в воде кислородом и кислородом атмосферы достигается перемешиванием воды в результате волнения, течения, вертикальных токов воды и т. д. В озерах эвтрофного типа во время зимней и летней стагнации может наблюдаться дефицит кислорода в придонном слое, хотя поверхностные слои воды бывают хорошо насыщены кислородом.

Устойчивость водных организмов, в том числе и рыб, к дефициту кислорода зависит от видовой принадлежности, их состояния и от условий внешней среды (температуры, pH, концентрации $CO_2$ и т. д.). Пороговая концентрация кислорода сильно изменяется с возрастом животных. Так, восьмидневные личинки плотвы гибнут в воде с содержанием кислорода ниже 3,45 мг/дм$^3$, в возрасте 49 дней они выносят падение его концентрации до 1 мг/дм$^3$, а взрослые особи даже до

0,6 мг/дм$^3$. Из внешних факторов на пороговую концентрацию кислорода в наибольшей степени влияет температура воды. С увеличением температуры повышается обмен, усиливается потребление кислорода, одновременно падает устойчивость к низким его концентрациям. Например, у карпа пороговая концентрация кислорода при температуре 1 °С составляет 0,6 мг/дм$^3$, а при 30° повышается до 1,2 мг/дм$^3$. От насыщения воды кислородом зависит жизнедеятельность рыб. При падении его содержания ниже определенных границ ухудшаются условия питания рыб, снижается их рост. Так, у щуки потребление пищи при падении содержания кислорода от 7,2 до 2,6 мг/дм$^3$ снижается почти в 2 раза. Рост молоди Oncorhynchus kisutch (по данным тех же авторов) ясно снижается при падении содержания кислорода с 8,3 до 5 мг/дм$^3$. При недостатке кислорода в воде снижается устойчивость рыб ко многим неблагоприятным факторам внешней среды, в том числе к ядам промышленных и бытовых сточных вод.

Содержание кислорода в воде выражают обычно в миллиграммах на литр или в миллилитрах на литр. Эта абсолютная форма выражения содержания кислорода не всегда характеризует состояние водоема при данных условиях, поэтому используют такой показатель, как относительное содержание кислорода в процентах к его равновесной концентрации, т. е. к нормальному содержанию кислорода при данных условиях. Для вычисления относительного содержания кислорода пользуются табл. 4, в которой приведено нормальное его содержание при различных температурах и нормальном атмосферном давлении.

***Метод Винклера.*** Одним из самых старых методов, получивших широкое распространение в гидрохимической практике, является иодометрический метод Винклера, основанный на способности иона марганца $Mn^{2+}$ реагировать в щелочной среде с кислородом, растворенным в воде. В ходе реакции растворенный кислород связывается, и образуются водные оксиды марганца высшей валентности. В кислой среде марганец переходит в двухвалентные соединения, окисляя при этом эквивалентное связанному кислороду количество ионов йода. Выделившийся йод оттитровывают раствором гипосульфита. По его количеству, пошедшему на титрование, вычисляют содержание кислорода. Этим методом можно определить содержание растворенного кислорода с точностью ±0,05 мг/дм$^3$.

Весь процесс определения кислорода основан на проведении следующих трех последовательно идущих реакций: фиксация кислорода в щелочной среде:

$$2MnC1_2 + 4NaOH = 2Mn(OH)_2 + 4NaCl\ ;$$

$$2Mn(OH)_2 + O + H_2O = 2Mn(OH)_3.$$

Происходит связывание растворенного кислорода с образованием гидроксида марганца(II). Осадок $Mn(OH)_3$ может иметь цвет от почти белого до буровато-коричневого различной интенсивности, что зависит от количества зафиксированного кислорода. Выделение йода в кислой среде:

$$2Mn(OH)_3 + 2KI + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 6H_2O + I_2\ .$$

После добавления кислоты осадок растворяется, и раствор в зависимости от количества выделившегося йода окрашивается в коричневый цвет различной интенсивности. Иодометрическое определение гипосульфитом (тиосульфатом):

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

Выделившийся йод титруют раствором гипосульфита, по израсходованному количеству которого на титрование пробы рассчитывают содержание кислорода.

**Оборудование и реактивы.** Кислородные склянки или мерные колбы с притертыми пробками емкостью 100–200 см$^3$; аналитические весы; посуда емкостью на 2 дм$^3$; пипетки на 1, 10, 15, 50 см$^3$; бюретка на 25 см$^3$, термостат; раствор $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (210 г соли в 200 см$^3$ воды); щелочной раствор иодистого калия (15 г KI растворяют в 20 см$^3$ дистиллированной воды, 50 г NaOH в 50 см$^3$ воды); раствор серной кислоты (1:1); раствор крахмала, 0,5%-ный (0,5 г крахмала в 100 см$^3$ воды); 0,02 н. раствор $Na_2S_2O_3$ (5 г соли в 1 дм$^3$ воды).

**Выполнение анализа.** Точное определение количества кислорода в воде возможно при соблюдении определенных правил в процессе отбора проб воды. Пробу воды берут обязательно при помощи батометра или других приспособлений, позволяющих брать ее без перемешивания с воздухом. Из батометра воду переносят в специальные кислородные склянки (пикнометры) с притертыми пробками. При заполнении склянки водой дают возможность слиться верхнему слою воды, соприкасающемуся с воздухом. Непосредственно после пробоотбора воду помещают в мерную колбу на 200 или 250 см$^3$ (почти доверху, значительно выше метки). Затем в колбу вводят пипетками по 2 см$^3$ (избыток) растворов NaOH + KI и $MnCl_2$. Пипетку погружают каждый раз до половины склянки и по мере выливания раствора поднимают вверх. Колбу доливают исследуемой водой до самого верха и закры-

вают корковой пробкой так, чтобы внутри не оказалось пузырька воздуха. Несколько раз колбу переворачивают, так как перемешивание растворов с водой возможно только за счёт разницы их плотностей. Происходит реакция фиксации кислорода в воде:

$$O_2 + 4MnCl_2 + 8NaOH + 2H_2O \rightarrow 4\ Mn(OH)_3 + 8NaCl.$$

В результате образуются коричневые хлопья гидроксида трёхвалентного марганца. В действительности же образуются светлые хлопья гидроксида двухвалентного марганца, так как добавляется избыток реагентов:

$$MnCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mn(OH)_2 + 2NaCl.$$

Образовавшемуся осадку дают отстояться не менее 10 мин, но не более суток. Затем сливают верхний слой раствора до метки и добавляют 4 см$^3$ (избыток) раствора $H_2SO_4$ (1:1) или концентрированной ортофосфорной кислоты ($H_3PO_4$). Кислоту вводят осторожно, чтобы осадок не поднялся вверх. Колбу закрывают пробкой, и содержимое вновь тщательно перемешивают. Происходит следующая реакция:

$$2Mn(OH)_3 + 3H_2SO_4 + 2KI \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 6H_2O + I_2.$$

Используя метод окислительно-восстановительного титрования, можно определить количество выделившегося йода. Для этого из мерной колбы отбирают пипеткой 50 см$^3$ раствора и переносят его в коническую колбу объемом 200–250 см$^3$. Раствор титруют раствором тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/дм$^3$ до светло-желтой окраски. Содержимое колбы во время титрования необходимо тщательно перемешивать. После того как цвет раствора станет слабо-желтым, прибавляют 1 см$^3$ свежеприготовленного раствора крахмала и окрасившийся в синий цвет раствор дотитровывают, точно улавливая момент полного обесцвечивания раствора. Если в исследуемой воде кислорода мало и цвет жидкости после растворения осадка кислотой оказался бледно-желтым, а не бурым, крахмал добавляют с самого начала титрования.

**Вычисление.** После проведения анализа рассчитывается сначала молярная концентрация эквивалента $I_2$ в моль/дм$^3$, а затем и содержание $O_2$ в исследуемой воде (в мг/дм$^3$ и мл/дм$^3$). Для этого необходимо установить зависимость между количеством выделившегося иода и исходным содержанием кислорода в воде. Учитывают все количество гипосульфита (тиосульфата натрия), пошедшее на титрование.

Содержание кислорода в воде рассчитывают по формуле:

$$O = \frac{8 \cdot C_{экв} \cdot v \cdot 1000 \cdot V}{50(V-2)} = \frac{160 \cdot C_{экв} \cdot v \cdot V}{(V-2)},$$

где $C_{экв}$ – молярная концентрация эквивалента раствора тиосульфата натрия, моль/дм$^3$;

$v$ – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см$^3$;

$V$ – объем склянки, в которую отбиралась проба, см$^3$;

1000 – коэффициент перевода г в мг;

2 – объем пробы, вылившийся при фиксации растворенного кислорода, см$^3$;

50 – объем оттитрованной пробы воды, см$^3$;

8 – молярная масса эквивалента кислорода, г/моль.

Кроме того, можно пользоваться следующей формулой:

$$O_2 = П \cdot К \cdot 0{,}08 \cdot 1000 / (O - o),$$

где П – количество 0,01 моль/дм$^3$ раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование пробы, см$^3$;

К – поправка на нормальность тиосульфата натрия;

0,08 – коэффициент при расчете количества кислорода;

О – объем пробы, см$^3$;

о – объем прибавленных реактивов, см$^3$;

1000 – множитель.

*Пример расчета.* При общем объеме раствора тиосульфата, израсходованного на титрование, равном 9,4 см$^3$, концентрации раствора тиосульфата 0,01 моль/дм$^3$ и объеме кислородной склянки 102,5 см$^3$ содержание растворенного кислорода рассчитывается следующим образом:

$$O = 9{,}4 \cdot 0{,}01 \cdot 8 \cdot 1000 / (102{,}5 - 2{,}5) = 7{,}52 \text{ мг/дм}^3.$$

Оценка состояния кислородного режима определяется по шкале (табл. 7).

Таблица 7. **Шкала оценки кислородного режима**

| Качество воды | Содержание кислорода в воде, мг/дм$^3$ | |
|---|---|---|
| | летом | зимой |
| Очень чистая | > 9 | > 13–14 |
| Чистая | 8–9 | 11–13 |
| Умеренно грязная | 6–8 | 9–11 |
| Загрязненная | 4–6 | 4–9 |
| Грязная | 2–4 | 0,5–4 |
| Очень грязная | 0–2 | 0–0,5 |

Для определения *степени насыщения воды кислородом* по табл. 8 можно определить величину концентрации насыщенного раствора кислорода в воде ($О_Н$, мг/дм$^3$), исходя из температуры воды, зафиксированной в момент отбора пробы. Далее можно рассчитать степень насыщения воды кислородом ($R$) в процентах с учетом фактической величины атмосферного давления по формуле:

$$R = \frac{О \cdot 100 \cdot 760}{О_Н \cdot P},$$

где 100 – коэффициент пересчета единиц измерения из мг/дм$^3$ в %;

760 – нормальное атмосферное давление, мм рт. ст.;

$О_Н$ – величина концентрации насыщенного раствора кислорода для условий отбора, определенная по табл. 8;

$P$ – фактическая величина атмосферного давления в момент отбора пробы.

Таблица 8. **Зависимость равновесной концентрации кислорода в воде от температуры (атмосферное давление – 760 мм рт. ст.)**

| *T*, °C | Равновесная концентрация растворенного кислорода (в мг/дм$^3$) при изменении температуры на десятые доли, °C ($О_Н$) | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 00 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
| 0 | 14,65 | 14,61 | 14,53 | 14,49 | 14,49 | 14,45 | 14,41 | 14,37 | 14,33 | 14,29 |
| 1 | 14,25 | 14,21 | 14,13 | 14,09 | 14,09 | 14,05 | 14,02 | 13,98 | 13,94 | 13,90 |
| 2 | 13,86 | 13,82 | 13,75 | 13,71 | 13,71 | 13,68 | 13,64 | 13,60 | 13,56 | 13,53 |
| 3 | 13,49 | 13,46 | 13,38 | 13,35 | 13,35 | 13,31 | 13,28 | 13,24 | 13,20 | 13,17 |
| 4 | 13,13 | 13,10 | 13,03 | 13,00 | 13,00 | 12,96 | 12,93 | 12,89 | 12,86 | 12,82 |
| 5 | 12,79 | 12,76 | 12,69 | 12,66 | 12,66 | 12,52 | 12,59 | 12,56 | 12,53 | 12,49 |
| 6 | 12,46 | 12,43 | 12,36 | 12,33 | 12,33 | 12,30 | 12,27 | 12,24 | 12,21 | 12,18 |
| 7 | 12,14 | 12,11 | 12,05 | 12,02 | 12,02 | 11,99 | 11,96 | 11,93 | 11,90 | 11,87 |
| 8 | 11,84 | 11,81 | 11,75 | 11,72 | 11,72 | 11,70 | 11,67 | 11,64 | 11,61 | 11,58 |
| 9 | 11,55 | 11,52 | 11,47 | 11,44 | 11,44 | 11,41 | 11,38 | 11,35 | 11,33 | 11,30 |
| 10 | 11,27 | 11,24 | 11,19 | 11,16 | 11,16 | 11,14 | 11,11 | 11,08 | 11,06 | 11,03 |
| 11 | 11,00 | 10,98 | 10,93 | 10,90 | 10,90 | 10,87 | 10,85 | 11,02 | 10,80 | 10,77 |
| 12 | 10,75 | 10,72 | 10,67 | 10,65 | 10,65 | 10,62 | 10,60 | 10,57 | 10,55 | 10,52 |
| 13 | 10,50 | 10,48 | 10,43 | 10,40 | 10,40 | 10,38 | 10,36 | 10,33 | 10,31 | 10,28 |
| 14 | 10,26 | 10,24 | 10,19 | 10,17 | 10,17 | 10,15 | 10,12 | 10,10 | 10,08 | 10,06 |
| 15 | 10,03 | 10,01 | 9,97 | 9,95 | 9,95 | 9,92 | 9,90 | 9,88 | 9,86 | 9,84 |
| 16 | 9,82 | 9,79 | 9,75 | 9,73 | 9,73 | 9,71 | 9,69 | 9,67 | 9,65 | 9,63 |
| 17 | 9,61 | 9,58 | 9,54 | 9,52 | 9,52 | 9,50 | 9,48 | 9,46 | 9,44 | 9,42 |
| 18 | 9,40 | 9,38 | 9,34 | 9,32 | 9,32 | 9,30 | 9,29 | 9,27 | 9,25 | 9,23 |
| 19 | 9,21 | 9,19 | 9,15 | 9,13 | 9,13 | 9,12 | 9,10 | 9,08 | 9,06 | 9,04 |
| 20 | 9,02 | 9,00 | 8,97 | 8,95 | 8,95 | 8,93 | 8,91 | 9,00 | 8,88 | 8,86 |

Окончание табл. 8

| *T*, °C | Равновесная концентрация растворенного кислорода (в мг/дм$^3$) при изменении температуры на десятые доли, °C ($O_Н$) | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 00 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
| 21 | 8,84 | 8,82 | 8,79 | 8,77 | 8,77 | 8,75 | 8,74 | 8,72 | 8,70 | 8,68 |
| 22 | 8,67 | 8,65 | 8,62 | 8,60 | 8,60 | 8,58 | 8,56 | 8,55 | 8,53 | 8,52 |
| 23 | 8,50 | 8,48 | 8,45 | 8,43 | 8,43 | 8,42 | 8,40 | 8,38 | 8,37 | 8,35 |
| 24 | 8,33 | 8,32 | 8,29 | 8,27 | 8,27 | 8,25 | 8,24 | 8,22 | 8,21 | 8,19 |
| 25 | 8,18 | 8,16 | 8,13 | 8,11 | 8,11 | 8,11 | 8,08 | 8,07 | 8,05 | 8,04 |
| 26 | 8,02 | 8,01 | 7,98 | 7,96 | 7,96 | 7,95 | 7,93 | 7,92 | 7,90 | 7,89 |
| 27 | 7,87 | 7,86 | 7,83 | 7,81 | 7,81 | 7,80 | 7,78 | 7,77 | 7,75 | 7,74 |
| 28 | 7,72 | 7,71 | 7,68 | 7,66 | 7,66 | 7,65 | 7,64 | 7,62 | 7,61 | 7,59 |
| 29 | 7,58 | 7,56 | 7,54 | 7,52 | 7,52 | 7,51 | 7,49 | 7,48 | 7,47 | 7,45 |
| 30 | 7,44 | 7,42 | 7,40 | 7,38 | 7,38 | 7,37 | 7,35 | 7,34 | 7,32 | 7,31 |

Примечание. При отсутствии данных об атмосферном давлении в момент отбора допускается его принимать равным нормальному, т. е. 760 мм рт. ст.

*Пример расчета.* При значениях $O_{РК}$ = 7,52 мг/дм$^3$, Сн = 9,82 мг/дм$^3$, Р = 735 мм рт. ст. и температуре воды в момент отбора 16 °С степень насыщения составляет:

$$R = 7,52 \cdot 100 \cdot 760 / (9,82 \cdot 735) = 79,2\ \%.$$

При выполнении измерений концентрации РК в воде контроль точности необходимо проводить по поверенному (образцовому) оксиметру.

## Лабораторная работа 7.
## Определение биохимического потребления кислорода

Биохимическое потребление кислорода (БПК) – это количество кислорода, которое расходуется на аэробное биохимическое разложение органического вещества, содержащегося в исследуемой воде. Определяется БПК на 5-е или 10-е сутки после отбора проб воды (БПК5 или БПК10), так как считается, что за это время в водных системах заканчивается окисление легкодоступной части органического вещества при помощи микроорганизмов.

В природной воде водоемов всегда присутствуют органические вещества. Их концентрации иногда могут быть очень малы (например, в родниковых и талых водах). Природными источниками органических веществ являются разрушающиеся останки организмов растительного и животного происхождения как живших в воде, так и попавших в во-

доем с листвы, по воздуху, с берегов и т. п. Кроме природных существуют также техногенные источники органических веществ: транспортные предприятия (нефтепродукты), целлюлозно-бумажные и лесоперерабатывающие комбинаты (лигнины), мясокомбинаты (белковые соединения), сельскохозяйственные и фекальные стоки и т. д. Органические загрязнения попадают в водоем разными путями, главным образом, со сточными водами и дождевыми поверхностными смывами с почвы.

В естественных условиях находящиеся в воде органические вещества разрушаются бактериями, претерпевая *аэробное* биохимическое окисление с образованием двуокиси углерода. При этом на окисление потребляется растворенный в воде кислород. В водоемах с большим содержанием органических веществ большая часть РК потребляется на биохимическое окисление, лишая, таким образом, кислорода другие организмы. При этом увеличивается количество организмов, более устойчивых к низкому содержанию РК, исчезают кислородолюбивые виды и появляются виды, терпимые к дефициту кислорода. Таким образом, в процессе биохимического окисления органических веществ в воде происходит уменьшение концентрации РК, и эта убыль косвенно является мерой содержания в воде органических веществ. Соответствующий показатель качества воды, характеризующий суммарное содержание в воде органических веществ, называется биохимическим потреблением кислорода (БПК).

Определение БПК основано на измерении концентрации РК в пробе воды непосредственно после отбора, а также после инкубации пробы. Инкубацию пробы проводят без доступа воздуха в кислородной склянке (т. е. в той же посуде, где определяется значение РК) в течение времени, необходимого для протекания реакции биохимического окисления. Так как скорость биохимической реакции зависит от температуры, инкубацию проводят в режиме постоянной температуры (20 ± 1) °С, причем от точности поддержания значения температуры зависит точность выполнения анализа на БПК. Обычно определяют БПК за 5 суток инкубации ($БПК_5$). Может определяться также $БПК_{10}$ за 10 суток и $БПК_{полн}$ за 20 суток (при этом окисляется около 90 и 99 % органических веществ соответственно), однако содержание некоторых соединений более информативно характеризуется величиной БПК за 10 суток или за период полного окисления (БПК10 или $БПК_{полн}$ соответственно). Погрешность в определение БПК может внести также освещение пробы, влияющее на жизнедеятельность микроорганизмов

и способное в некоторых случаях вызывать фотохимическое окисление. Поэтому инкубацию пробы проводят без доступа света (в темном месте). Величина БПК увеличивается со временем, достигая некоторого максимального значения – $БПК_{полн}$, причем загрязнители различной природы могут повышать (понижать) значение БПК. Динамика биохимического потребления кислорода при окислении органических веществ в воде приведена на рис. 27.

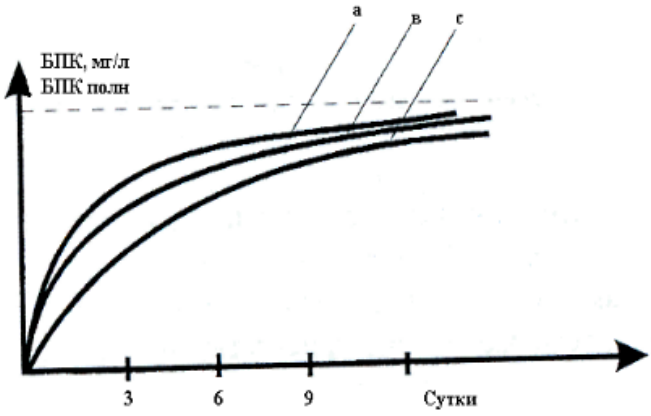



Рис. 27. Динамика биохимического потребления кислорода:
*а* – легкоокисляющиеся («биологически мягкие») вещества – сахара, формальдегид, спирты, фенолы и т. п.; *в* – нормально окисляющиеся вещества – нафтолы, крезолы, анионогенные ПАВ и т. п.; *с* – тяжело окисляющиеся («биологически жесткие») вещества – неионогенные ПАВ и т. п.

Таким образом, БПК – количество кислорода (в мг), требуемое для окисления находящихся в 1 $дм^3$ воды органических веществ в аэробных условиях, без доступа света, при 20 °С, за определенный период в результате протекающих в воде биохимических процессов. Ориентировочно принимают, что $БПК_5$ составляет около 70 % $БПК_{полн}$, но может составлять 10–90 % в зависимости от окисляющегося вещества.

Если в пробе очень много органических веществ, к ней добавляют разбавляющую воду. Для достижения максимальной точности анализа БПК анализируемая проба или смесь пробы с разбавляющей водой должна содержать такое количество кислорода, чтобы во время инкубационного периода произошло снижение его концентрации на

2 мг/дм$^3$ и более, причем остающаяся концентрация кислорода спустя 5 суток инкубации должна составлять не менее 3 мг/дм$^3$. Если же содержание РК в воде недостаточно, то пробу воды предварительно *аэрируют* для насыщения кислородом воздуха (для определения БПК необходимым фактором является не абсолютное количество РК в начале окисления, а достаточное его количество для окисления органических соединений. При этом после окисления остаточная концентрация РК в воде также должна иметь измеряемое значение). Наиболее правильным (точным) считается результат такого определения, при котором израсходовано около 50 % первоначально присутствующего в пробе кислорода.

В поверхностных водах величина БПК$_5$ находится в пределах от 0,5 до 5,0 мг/дм$^3$; она подвержена сезонным и суточным колебаниям, которые, в основном, зависят от изменения температуры, физиологической и биохимической активности микроорганизмов. Весьма значительны изменения БПК$_5$ природных водоемов при загрязнении сточными водами. Норматив на БПК$_{полн}$ не должен превышать: для водоемов хозяйственно-питьевого водопользования – 3 мг/дм$^3$, для водоемов культурно-бытового водопользования – 6 мг/дм$^3$. Соответственно можно оценить предельно допустимые значения БПК$_5$ для тех же водоемов, равные примерно 2 и 4 мг/дм$^3$.

**Оборудование и реактивы.** Кислородные склянки или мерные колбы с притертыми пробками емкостью 100–200 см$^3$; аналитические весы; посуда емкостью на 2 л; пипетки на 1, 10, 15, 50 см$^3$; бюретка на 25 см$^3$, термостат, раствор $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (210 г соли в 200 см$^3$ воды), щелочной раствор иодистого калия (15 г KI растворяют в 20 см$^3$ дистиллированной воды, 50 г NaOH в 50 см$^3$ воды), раствор соляной кислоты (3:1), раствор крахмала 0,5 % (0,5 г крахмала в 100 см$^3$ воды), 0,02 н. раствор $Na_2S_2O_3$ (5 г соли в 1 дм$^3$ воды).

**Выполнение анализа.** Отбираются одновременно две пробы исследуемой воды. В одной из них сразу же определяется содержание кислорода по описанной выше методике. Другая проба переливается в бутыль, занимая объём на $^2/_3$. Образец воды подогревается до 20 °С и сильно встряхивается в течение 5 минут для насыщения кислородом. После этого проба переносится в мерную колбу на 200–250 см$^3$, закрывается притертой пробкой и помещается в термостат при температуре 20 °С на 5 суток. По истечении указанного времени в пробе определяется оставшийся кислород.

*Вычисление*. Расчет БПК выполняется по разности между исходным и оставшимся количеством растворенного в воде кислорода:

$$Cx = Cx_1 - Cx_2,$$

где $Cx$ – БПК$_5$, мг/дм$^3$;

$Cx_1$ – исходное содержание растворенного кислорода в воде, мг/дм$^3$;

$Cx_2$ – остаточное содержание растворенного кислорода в воде, мг/дм$^3$.

По дополнительной шкале делается окончательный вывод о состоянии воды в исследуемом водоеме (табл. 9).

Таблица 9. **Шкала оценки кислородного режима**

| Качество воды | Содержание кислорода в воде, мг/дм$^3$ |
|---|---|
| Очень чистая | 0,5–1 |
| Чистая | 1,1–1,9 |
| Умеренно грязная | 2,0–2,9 |
| Загрязненная | 3,0–3,9 |
| Грязная | 4–10 |
| Очень грязная | Более 10 |

## Лабораторная работа 8.
## Определение окисляемости воды перманганатным методом

Окисляемость воды характеризует содержание в воде веществ, способных окисляться. Такими веществами являются главным образом взвешенные и растворенные в воде органические вещества (трупы организмов, детрит, окрашенные гуминовые вещества, продукты распада органических соединений и т. д.).

Взвешенные в воде органические частицы, если их количество не слишком велико, благоприятствуют развитию жизни в воде, так как являются объектами питания огромного количества мелких животных, которые в свою очередь служат пищей более крупным.

Значительную часть содержащихся в воде водохранилищ и озер органических веществ составляют растворенные органические кислоты. Суммарное содержание нелетучих органических веществ в каждом водоеме может сильно изменяться. Степень окисления этих веществ обычными химическими окислителями различна, поэтому величина окисляемости не вполне пропорциональна общему содержанию органических веществ. Кроме того, в воде может окисляться и ряд чисто минеральных веществ ($Fe^{2+}$, $NO_2^-$, $Mn^{2+}$, $H_2S$ и др.).

В большинстве естественных вод содержание легкоокисляющихся неорганических веществ незначительно и почти вся окисляемость приходится на долю органических веществ. При значительном содержании неорганических веществ стараются ослабить их влияние на величину окисляемости, чтобы последняя по возможности обусловливалась только содержанием органических веществ, количество которых в воде иначе учесть трудно. Когда реакцию окисления проводят при комнатной температуре, окисляются легкоокисляющиеся минеральные вещества, а органические вещества при таких условиях окисляются мало.

Окисляемость определяют в фильтрованной и нефильтрованной воде. Если анализируют натуральную (нефильтрованную) воду, то после прибавления реактивов погибают организмы, которые будут в какой-то степени окисляться атомарным кислородом. В профильтрованной воде планктона и взвешенных частиц не будет, но останутся бактерии, и окисляемость будет частично происходить за их счет.

Окисляемость (химическое потребление кислорода) – это количество кислорода, потребляемое при химическом окислении содержащихся в воде органических и неорганических веществ под действием окислителей. Окисляемость (ХПК) выражается количеством кислорода (мг), который необходим для окисления веществ, содержащихся в 1 л воды.

В природных водах наряду с быстро окисляющимися веществами присутствуют вещества, которые окисляются очень медленно, причем скорость их окисления сильно зависит от условий реакции (температуры, концентрации окислителя, кислотности среды и др.) и сравнительные результаты можно получать только в строго стандартных условиях. Большое значение для полноты окисления имеет вид окислителя. В гидрохимической практике применяются два окислителя: перманганат и хромпик.

Окисляемость можно определять двумя методами: перманганатным и хроматным. Общее содержание органических веществ рассчитывают по величине бихроматной окисляемости. Перманганатная окисляемость в сопоставлении с бихроматной окисляемостью позволяет получать ориентировочное представление о качественном составе органических веществ.

Наиболее распространен перманганатный метод (метод Кубеля). Перманганат может проявлять окислительные свойства как в кислой, так и в щелочной среде. При малом содержании хлоридов окисление ведется в кислой среде, при повышенном (более 300 мг $Cl^-$ на 1 $дм^3$) в

щелочной. Определение окисляемости в кислой среде основано на способности $KMnO_4$ окислять разные вещества атомарным кислородом.

Избыток $KMnO_4$ связывается прибавлением раствора щавелевой кислоты, которую также добавляют в избытке:

$$KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5C_2H_2O_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 10CO_2.$$

Избыток щавелевой кислоты оттитровывают окончательно новой порцией перманганата калия. Так как степень окисления зависит от условий, при которых ведется определение, то для получения достоверных результатов, сравнимых между собой, следует строго придерживаться приводимых ниже указаний относительно количества добавляемых растворов, времени кипячения и температуры раствора при титровании. Если окисляемость определяется не сразу после взятия проб из водоема, а спустя некоторое время, то исследуемую воду консервируют серной кислотой. При небольшой окисляемости воды (до 10 мг О/дм$^3$) достаточно взять ее в количестве 100 см$^3$. Если же она по предварительным данным выше 10 мг/дм$^3$, то необходимо разбавление в соответствующее число раз дистиллированной водой. При большой цветности (выше 40 %) пробу тоже разбавляют дистиллированной водой. В случае присутствия в воде значительных количеств окисляющихся веществ минерального происхождения их предварительно окисляют и оттитровывают на холоде. Израсходованный объем раствора перманганата калия исключают из общего объема, пошедшего на окисление при кипячении. При малом содержании окисляющихся веществ минерального происхождения (Fe – менее 0,1–0,2 мг/дм$^3$, $NO_2$ – менее 0,1 мг/дм$^3$, $H_2S$ – менее 0,1–0,2 мг/дм$^3$) ими можно пренебречь.

**Оборудование и реактивы.** Кислородные склянки или мерные колбы с притертыми пробками емкостью 100–200 см$^3$; посуда емкостью на 2 дм$^3$; пипетки на 10 см$^3$; бюретки на 50 см$^3$, электроплита, раствор щавелевой кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/дм$^3$, раствор перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/дм$^3$, 25%-ный раствор серной кислоты.

**Выполнение анализа.** В коническую колбу на 200–250 см$^3$ наливают пипеткой 100 см$^3$ испытуемой воды, затем добавляют 5 см$^3$ 25%-ного раствора серной кислоты и ставят на нагревательный прибор. При начале кипения (появление первых пузырьков) в пробу добавляют точно 10 см$^3$ раствора $KMnO_4$ с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/дм$^3$. После этого пробу кипятят на малом огне ровно 10 ми-

нут. Для равномерного кипения рекомендуется поместить в колбу несколько стеклянных капилляров, запаянных с одного конца; колбу прикрывают стеклянной воронкой. Если во время кипячения жидкость обесцветится или потеряет розовую окраску, то определение надо повторить вновь, разбавив исследуемую воду дистиллированной. По окончании кипячения пробу снимают с огня и добавляют в нее из бюретки точно 10 см$^3$ раствора щавелевой кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/дм$^3$. Обесцветившуюся горячую жидкость дотитровывают раствором перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/дм$^3$ до появления слабо-розового оттенка.

Проверка нормальности раствора $KMnO_4$ проводится одновременно с определением. В только что оттитрованную пробу, имеющую температуру около 50–60°, прибавляют 10 см$^3$ раствора щавелевой кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/дм$^3$ и титруют раствором $KMnO_4$ до появления слабо-розовой окраски. Поправку к титру раствора $KMnO_4$ находят из соотношения

$$К = 10 / П,$$

где К – поправка к титру;

10 – миллилитр раствора щавелевой кислоты;

П – миллилитр раствора перманганата калия.

*Вычисление*. Величину окисляемости воды (в мг/дм$^3$) устанавливают по следующей формуле:

$$ХПК = К \cdot (a + a_1) \cdot 0{,}08 \cdot 1000 / V,$$

где $a + a_1$ – объем раствора $KMnO_4$ до и после кипячения, см$^3$;

0,08 – количество кислорода, выделяемого из 1 см$^3$ перманганата калия, см$^3$;

1000 – коэффициент перевода миллилитров в литры;

$V$ – объем исследуемой воды, см$^3$ .

Бихроматный метод. Некоторые воды с повышенным содержанием органических веществ плохо окисляются перманганатом даже при кипячении. Кроме того, если взят избыток перманганата, то он сам разрушается при кипячении. Значительно лучше окисляет органические вещества бихромат калия, который разрушается с выделением кислорода, идущего на окисление:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O.$$

Для лучшего окисления органического вещества хромпиком окисление ведут в присутствии катализатора – сернокислого серебра. Избыток непрореагировавшего хромпика оттитровывают раствором соли двухвалентного железа. Параллельно определяют в холостой пробе количество раствора соли двухвалентного железа, расходуемого на титрование такого же объема хромпика. Разность между количеством двухвалентного железа в холостой пробе и его количеством в пробе воды позволяет определить количество миллилитров раствора железа, эквивалентное количеству кислорода, затраченному на окисление органического вещества, содержащегося в данном объеме воды.

Для обеспечения избытка окислителя объем воды для определения берут с учетом ожидаемой окисляемости (обычно 50–200 см$^3$). Если при окислении проба приобретает интенсивно-зеленый цвет, определение повторяют, уменьшив объем воды. Полученные результаты сопоставляют со шкалой (табл. 10).

Таблица 10. **Шкала оценки расхода кислорода на окисление примесей**

| Качество воды | Расход кислорода, мг/дм$^3$ |
|---|---|
| Очень чистая | До 1 |
| Чистая | 2 |
| Умеренно грязная | 3 |
| Загрязненная | 4 |
| Грязная | 5–15 |
| Очень грязная | Более 15 |

## Лабораторная работа 9.
## Определение общей жесткости воды

Жесткость воды обусловлена наличием в ней катионов кальция и магния, связанных как со слабыми, так и сильными кислотами. Количество кальция и магния в пресных водоемах колеблется в широких пределах и зависит от типа окружающих почв, площади водосбора, сезона года и даже времени суток. Обычно к концу лета и к концу зимы жесткость воды бывает максимальной. Осенью и весной она снижается вследствие разбавления воды атмосферными осадками и паводковыми водами. Слишком мягкая вода нежелательна для рыбоводных целей, так как кальций и магний, растворенные в воде, необходимы для нормального развития водных организмов, в том числе и рыб.

В случае недостатка кальция и магния в воде рекомендуется подкармливать рыб кормами, богатыми известью, например рыбной или

мясокостной мукой. Особенно важна достаточная жесткость воды для рыб из семейства лососевых, нуждающихся в высоком содержании кальция и магния. Слишком мягкая, мало забуференная вода имеет неустойчивую активную реакцию и слабо противостоит вредному действию кислых или щелочных промышленных стоков.

Катионы кальция и магния в природной воде связаны с разными анионами, поэтому различают жесткость карбонатную (связанную с ионами угольной кислоты), некарбонатную (связанную с $Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $SiO_3^{2-}$, фосфатами и гуматами) и общую (связанную со всеми анионами). Значительное превышение общей жесткости над карбонатной указывает на то, что большое количество ионов кальция и магния связано с анионами сильных кислот, т. е. в исследуемой воде много сульфатов и хлоридов. При высоком содержании в воде натрия и калия карбонатная жесткость может оказаться равной общей жесткости и даже превышающей ее.

Одним из наиболее распространенных способов определения жесткости является титрование спиртовым раствором мыла. Этот метод основан на осаждении солей кальция и магния спиртовым раствором мыла. Образующийся при этом осадок состоит из труднорастворимых в воде олеиновокислых солей извести и магния. В гидрохимических исследованиях применяется также метод определения жесткости по Варту – Пфейферу. В последнее время наибольшее распространение получил комплексонометрический метод определения жесткости с трилоном Б.

В большинстве случаев жесткость воды принято выражать в миллиграмм-эквивалентах кальция и магния или в немецких градусах жесткости (Н°); 1 мг-экв жесткости равен 20,04 мг/м$^3$ кальция или 12,15 мг/м$^3$ магния. В литературе встречается выражение жесткости и в других единицах измерения. Единицы измерения жесткости приведены в табл. 11.

Таблица 11. **Коэффициенты для перевода единиц жесткости**

| Единица измерения жесткости | Миллиграмм-эквивалент (мг-экв) | Немецкий градус Н° | Французский градус | Английский градус |
|---|---|---|---|---|
| 1 мг-экв | 1 | 2,8 | 5,01 | 3,51 |
| 1 Н° | 0,36 | 1,0 | 1,78 | 1,25 |
| 1 Н°* | – | 10 мг CaO | 10 мг $CaCO_3$ | 14,3 мг $CaCO_3$ |

*По европейскому стандарту.

***Определение жесткости по Варту–Пфейферу.*** Кальций и магний в исследуемой воде осаждают щелочным раствором соды, а непрореагировавший раствор оттитровывают точным раствором соляной кислоты. Для лучшего осаждения кальция и магния их предварительно связывают соляной кислотой, переводя в хлориды:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HC1 = CaC1_2 + 2H_2O + 2CO_2;$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2HC1 = MgCl_2 + 2H_2O + 2CO_2.$$

Хлориды кальция и магния осаждают смесью Пфейфера, которая состоит из $NaOH$ и $Na_2CO_3$. Гидроксид натрия осаждает магний, а сода осаждает кальций:

$$CaC1_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl;$$

$$MgCl_2 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + 2NaCl$$

В результате $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ выпадают в осадок, от которого освобождаются фильтрованием.

**Оборудование и реактивы.** Кислородные склянки или мерные колбы с притертыми пробками емкостью 100–200 см$^3$; посуда емкостью на 2 дм$^3$; пипетки на 100 см$^3$; бюретки на 25 см$^3$; раствор соляной кислоты (0,1 моль/дм$^3$ раствор); метилоранж (0,1%-ный раствор); щелочная смесь Пфейфера. Готовят из равных частей 0,1 моль/дм$^3$ раствора соды (5,3 г $Na_2CO_3$ на 1 дм$^3$) и 0,1 моль/дм$^3$ раствора гидроксида натрия (4,0 г $NaOH$ на 1 дм$^3$ дистиллированной воды).

**Выполнение анализа:** 100 см$^3$ воды выливают в коническую колбу на 250–300 см$^3$, прибавляют 3–4 капли метилоранжа и титруют 0,1 моль/дм$^3$ раствором соляной кислоты до перехода окраски из желтой в розовую. После перевода бикарбонатов и карбонатов кальция и магния в хлориды к пробе приливают в избытке щелочную смесь Пфейфера (20 см$^3$ и более, если жесткость исследуемой воды высокая).

В пробе появляется слабая муть от выпавших карбоната кальция и гидроокиси магния. После этого пробу кипятят 5 мин с момента появления первых пузырьков. После кипячения пробу охлаждают до комнатной температуры и фильтруют в мерную колбу на 200–250 см$^3$ через складчатый фильтр. Затем раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешав жидкость в колбе, берут из нее 100 см$^3$ фильтрата, переливают в чистую коническую колбу, приливают 1–3 капли метилоранжа и титруют 0,1 моль/дм$^3$ раствором соляной кислоты до появления розовой окраски. Количество 0,1 моль/дм$^3$ раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование,

умножают на 2 или 2,5 в зависимости от емкости мерной колбы. Отдельным титрованием определяют количество 0,1 моль/дм$^3$ раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование 20 см$^3$ смеси Пфейфера.

*Вычисление*. Общую жесткость рассчитывают по формуле

$$CaO = (a - 2b)\ 2{,}8 \cdot 1000 / 100 \text{ мг на 1 дм}^3,$$

где $a$ – количество соляной кислоты, пошедшее на титрование смеси Пфейфера, см$^3$;

$b$ – количество соляной кислоты, пошедшее на титрование фильтрата, см$^3$;

2,8 – коэффициент (1 см$^3$ 0,1 моль/дм$^3$ раствора соляной кислоты соответствует 2,8 мг CaO);

1000 – множитель.

***Комплексонометрический метод.*** Жесткость природных вод определяется содержанием в них катионов кальция и магния, которые придают им специфические свойства. Эти ионы появляются в природных водах в результате взаимодействия с известняками или в результате растворения гипса. Преобладание ионов кальция над ионами магния обычно присуще мало- и среднеминерализованным водам. Соотношение между содержанием ионов кальция и магния в таких водах составляет от 2:1 до 4:1; при увеличении минерализации до 500–1000 мг/дм$^3$ оно становится равным 1:1. В океанской воде ионы магния в значительной степени преобладают над ионами кальция. В санитарно-гигиеническом отношении эти ионы не представляют опасности, но значительное их содержание в воде приводит к перерасходу мыла, увеличению времени варки пищи, ухудшению вкуса овощей, чая. Выпадающие при кипячении соли кальция и магния вызывают раздражение и сухость кожи. Особенно вредна жесткость воды для промышленного водоснабжения. Так, жесткость воды, идущей для питания котельных установок, вызывает отложение прочного слоя накипи на стенках котлов.

Общую жесткость природных вод принято характеризовать суммарным числом миллимоль-эквивалентов кальция и магния в 1 л воды. Для определения общей жесткости воды используется метод комплексонометрического титрования. Анализируемую воду подщелачивают аммонийной буферной смесью до pH≈10. Индикатором служит обычно хромоген черный специальный ЕТ-00, образующий с ионами $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ растворимые комплексы винно-красного цвета:

$$Ca^{2+} + HInd^{2-} = \underset{\text{винно-красный}}{CaInd^{-}} + H^{+}; \qquad Mg^{2+} + HInd^{2-} = \underset{\text{винно-красный}}{MgInd^{-}} + H^{+}.$$

Константы нестойкости этих комплексов равны соответственно $3{,}9 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-7}$. Но константы нестойкости комплексов кальция и магния с трилоном Б гораздо меньше ($2{,}7 \cdot 10^{-11}$ и $2 \cdot 10^{-9}$). Поэтому при титровании комплексы металлов с индикатором разрушаются и образуются более прочные комплексы с трилоном Б:

$$CaInd^- + Na_2[H_2Tr] = Na_2[CaTr] + H^+ + HInd^-;$$
винно-красный синий

$$MgInd^- + Na_2[H_2Tr] = Na_2[MgTr] + H^+ + HInd^-.$$
винно-красный синий

В эквивалентной точке винно-красная окраска раствора сменяется синей вследствие накопления анионов индикатора.

Индикатор меняет окраску тогда, когда трилон Б соединится с кальцием и магнием в комплексное соединение. Это осуществляется в щелочной среде при pH ≈ 10. Определение содержания ионов $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ проводят при добавлении щелочного буфера (смесь $NH_3 \cdot H_2O$ + + NaOH), так как индикаторы изменяют цвет и от pH воды.

В качестве индикаторов применяются хромоген черный, кислотный хром синий-К, кислотный хром темно-синий. Если содержание Ca и Mg в воде больше 10 мг/дм$^3$, то исследуемую воду необходимо предварительно развести. Изменение окраски индикаторов при титровании трилоном Б приведено в табл. 12.

Таблица 12. **Индикаторы, используемые для определения жесткости**

| Индикатор | Окраска | |
|---|---|---|
| | В присутствии $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ | В отсутствии $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ |
| Хромоген черный | Винно-красная | Сине-голубая |
| Кислотный хром синий-К | Розово-красная | Сиреневая |
| Кислотный хром темно-синий | Розово-красная | Синевато-сиреневая |

Индикатор взаимодействует со многими металлами. Металлы мешают определению ионов $Ca^{2+}$ при следующем их содержании, мг/дм$^3$: железо $^{3+}$ – 20, алюминий – 20, медь – 0,3.

Особенно вредно присутствие ионов меди, искажающих результаты титрования. Для устранения влияния меди в пробу воды, отмеренную для титрования, прибавляют 1 см$^3$ 2%-ного раствора сульфида натрия ($Na_2S \cdot 9H_2O$).

**Оборудование и реактивы.** Кислородные склянки или мерные колбы с притертыми пробками емкостью 100–200 см$^3$; посуда емкостью на 2 дм$^3$; пипетки на 100 см$^3$; бюретки на 25 см$^3$; раствор трилона Б с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/дм$^3$, аммонийный буферный раствор (20 г аммоний хлорида растворяют в дистиллированной воде, добавляют 100 см$^3$ концентрированного раствора аммиака, объем доводят водой до метки), индикатор хромоген черный.

**Выполнение анализа.** В колбу для титрования отбирают пипеткой 100 см$^3$ исследуемой воды и приливают 5 см$^3$ аммонийной буферной смеси. Затем на кончике шпателя в колбу вносится 20–30 мг сухой смеси индикатора с хлоридом натрия. Раствор окрасится в винно-красный цвет. Затем окрашенный раствор оттитровывается стандартным 0,05 моль/дм$^3$ раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски в синюю. В конце титрования раствор трилона Б необходимо прибавлять по одной капле и добиться, чтобы красноватый оттенок совершенно исчез.

*Вычисление*. После проведения анализа рассчитать, используя закон эквивалентов, общую жесткость воды (в ммоль/дм$^3$):

$$Ж_{общ} = \frac{C_{экв} \cdot V \cdot 1000}{100},$$

где $C_{экв}$ – молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль/дм$^3$;

$V$ – объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, см$^3$;

1000 – коэффициент перевода моль в миллимоль;

100 – объем исследуемой воды, см$^3$.

Полученные результаты сопоставляют со шкалой (табл. 13).

Таблица 13. **Шкала оценки жесткости природных вод**

| Качество воды | Жесткость, ммоль/ дм$^3$ |
|---|---|
| Очень мягкая | До 1,5 |
| Мягкая | 1,5–3,0 |
| Средняя | 3,1–5,4 |
| Жесткая | 5,5–10,7 |
| Очень жесткая | Более 10,7 |

## Лабораторная работа 10.
## Определение временной жесткости воды

Временная (карбонатная) жесткость воды обуславливается содержанием в ней гидрокарбонатов кальция и магния. Ее можно почти полностью устранить кипячением, при этом гидрокарбонаты переходят в малорастворимые карбонаты:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O;$$

$$Mg(HCO_3)_2 = Mg(OH)_2\downarrow + 2CO_2\uparrow.$$

Таким образом временная жесткость устраняется.

Определяют карбонатную жесткость воды титрованием стандартизированным раствором кислоты в присутствии метилового оранжевого.

**Оборудование и реактивы.** Кислородные склянки или мерные колбы с притертыми пробками емкостью 100–200 см$^3$; посуда емкостью на 2 дм$^3$; пипетки на 100 см$^3$; бюретки на 25 см$^3$; раствор соляной кислоты (0,1 моль/дм$^3$ раствора); метилоранж (0,1%-ный раствор).

**Выполнение анализа.** В коническую колбу отобрать пипеткой 100 см$^3$ анализируемой воды, прибавить 2–3 капли метилового оранжевого и титровать стандартизированным раствором серной кислоты до перехода желтой окраски в оранжево-розовую.

*Вычисление*. После проведения анализа рассчитать, используя закон эквивалентов, временную жесткость воды (в ммоль экв/дм$^3$), а также постоянную жесткость (по разности между общей и временной):

$$Ж_{вр} = \frac{C_{экв}V \cdot 1000}{100},$$

где $C_{экв}$ – молярная концентрация эквивалента серной кислоты, моль/дм$^3$;

$V$ – объем раствора серной кислоты, пошедший на титрование, см$^3$;

1000 – пересчет на дм$^3$;

100 – объем исследуемой воды, см$^3$.

Если временная жесткость окажется выше, чем общая (гидрокарбонаты могут быть связаны не только с кальцием и магнием), то за общую жесткость принимают значение карбонатной.

***Определение гидрокарбоната ($HCO_3^-$).*** Принцип определения ионов $HCO_3^-$ основан на реакции $HCO_3^- + H^+ = H_2O + CO_2$.

Воду титруют соляной кислотой в присутствии метилоранжа. Конец реакции определяют по переходу цвета индикатора из желтого в

розоватый. При титровании воды соляной кислотой ион водорода расходуется не только на реакцию с ионами $HCO_3^-$, но также и на реакции с ионами других слабых кислот. Однако содержание их в природных водах незначительно, поэтому вычисление содержания ионов $HCO_3^-$ по общему расходу соляной кислоты значительной ошибки не дает. Для определения бикарбонатов угольной кислоты в колбу на 150–200 см$^3$ наливают 100 см$^3$ исследуемой воды, прибавляют 3 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 моль/дм$^3$ соляной кислотой до появления розоватого оттенка. При значительном содержании в воде бикарбонатов выделяющийся газ $CO_2$ удаляют путем продувания воздуха из груши через пробу. Если окраска воды сделалась при этом снова желтой, то продолжают титрование, пока опять не появится розовый оттенок. Содержание гидрокарбонатов рассчитывается по формуле:

$$Q_{\text{гидрокарбонатов}} = \frac{\text{П} \cdot \text{К} \cdot 4{,}4 \cdot 1000}{V}, \text{ мг } CO_2 \text{ на 1 дм}^3,$$

где П – количество 0,1 моль/дм$^3$ раствора кислоты, пошедшее на титрование пробы, см$^3$;

К – поправка на 0,1 моль/дм$^3$ раствор кислоты;

4,4 – коэффициент (1 см$^3$ 0,1 моль/дм$^3$ раствора кислоты освобождает 4,4 мг $CO_2$ из бикарбоната; для 0,05 моль/дм$^3$ раствора кислоты этот коэффициент будет равен 2,2, а для 0,01 моль/дм$^3$ раствора 0,44);

$V$ – объем пробы воды, взятый для исследования, см$^3$;

1000 – множитель.

## Лабораторная работа 11.
## Качественный анализ воды на катионы и анионы

*Определение катионов аммония ($NH_4^+$).* Для определения катионов аммония на предметное стекло помещают несколько капель проверяемой воды и добавляют 2–3 капли раствора щелочи (NaOH или KOH). Держа стекло высоко над пламенем, раствор слегка нагревают. При нагревании со щелочами аммонийные соли, содержащиеся в природной воде, выделяют аммиак, который легко обнаруживают по характерному запаху:

$$NH_4OH + NaOH \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O + NaCl;$$

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O.$$

Для определения аммиака можно использовать также влажную красную лакмусовую бумажку (посинение означает наличие аммиака).

*Определение катионов меди ($Cu^{2+}$).* В пробирку с 5 см$^3$ раствора бромистого калия осторожно приливают равный объем концентрированной серной кислоты. После охлаждения пробирки к содержимому добавляют 5 см$^3$ исследуемой воды. При наличии в воде катионов меди в растворе образуется сине-фиолетовое кольцо:

$$CuSO_4 + 2KBr \rightarrow CuBr_2\downarrow + K_2SO_4;$$

$$Cu^{2+} + 2Br^- \rightarrow CuBr_2\downarrow.$$

*Определение катионов кальция ($Ca^{2+}$).* К 5 см$^3$ исследуемой воды приливают каплю уксусной кислоты. После непродолжительного нагревания необходимо добавить три капли раствора щавелевокислого аммония и каплю водного раствора аммиака. При наличии катионов кальция выпадает белый кристаллический осадок – оксалат кальция, не растворимый в воде и уксусной кислоте:

$$C_2O_4^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaC_2O_4\downarrow;$$

$$(NH_4)_2C_2O_4 + CaCl_2 \rightarrow 2NH_4Cl + CaC_2O_4\downarrow.$$

*Определение катионов двухвалентного железа ($Fe^{2+}$).* К 5 см$^3$ исследуемой воды прибавляют 0,1 г сульфата калия и около 1 г красной кровяной соли ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ). В присутствии ионов двухвалентного железа появляется сине-зеленое окрашивание:

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow.$$

Примерное содержание двухвалентного железа определяется по цвету раствора (табл. 14).

Таблица 14. **Шкала оценки содержания $Fe^{2+}$**

| Цвет раствора | Содержание $Fe^{2+}$, мг/дм$^3$ |
|---|---|
| Сине-зеленый | 6,0–10,0 |
| Синий | 10,1–15,0 |
| Темно-синий | 15,1–30,0 |

*Определение катионов трехвалентного железа ($Fe^{3+}$).* К 5 см$^3$ природной воды добавляют 1–2 капли концентрированной соляной кислоты и 5 капель 10%-ного раствора роданистого аммония $NH_4CNS$. При наличии ионов $Fe^{3+}$ появляется красное окрашивание:

$$Fe^{3+} + 3NH_4CNS \rightarrow Fe(CNS)_3 + 3NH_4^+.$$

Примерное содержание трехвалентного железа определяется по цвету раствора (табл. 15).

Таблица 15. **Шкала оценки содержания $Fe^{3+}$**

| Цвет раствора | Содержание $Fe^{3+}$, мг/ $дм^3$ |
|---|---|
| Желтовато-красный | 0,4–1,0 |
| Красный | 1,1–3,0 |
| Ярко-красный | 3,1–10,0 |

*Определение сульфат-ионов ($SO_4^{2-}$).* К 5 $см^3$ исследуемой воды приливают 4 капли 10%-ного раствора HCl и столько же капель 5%-ного раствора $BaCl_2$. Содержимое пробирки нагревают на пламени спиртовки. В присутствии сульфат-иона выпадает осадок белого цвета или появляется муть:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow.$$

Примерное содержание сульфат-ионов определяется по шкале (табл. 16).

Таблица 16. **Шкала оценки содержания $SO_4^{2-}$**

| Прозрачность раствора | Содержание $SO_4^{2-}$, мг/$дм^3$ |
|---|---|
| Слабая муть, проявляющаяся через несколько минут | 1,0–10,0 |
| Слабая муть, появляющаяся сразу | 10,1–100,0 |
| Сильная муть | 100,1–500,0 |
| Большой осадок, быстро оседающий на дно пробирки | Более 500,0 |

*Определение хлорид-ионов ($Cl^-$).* К 5 $см^3$ исследуемой воды приливают три капли 10%-ного раствора нитрата серебра(I), подкисленного азотной кислотой. Появление осадка или мути указывает на наличие анионов хлора (табл. 17):

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow.$$

Таблица 17. **Шкала оценки содержания $Cl^-$**

| Прозрачность раствора | Содержание $Cl^-$, мг/$дм^3$ |
|---|---|
| Слабая муть | 1,0–10,0 |
| Сильная муть | 10,1–50,0 |
| Хлопья осаждаются не сразу | 50,1–100,0 |
| Белый объемистый осадок | Более 100,0 |

*Определение сульфид-ионов ($S^{2-}$).* Присутствие сероводорода легко определить по характерному запаху и почернению свинцовой бумажки. Для этого необходимо в пробирку взять 10 см$^3$ исследуемой воды и закрыть отверстие пробирки кусочком фильтровальной бумаги, смоченной раствором $Pb(CH_3COO)_2$. Содержимое пробирки слегка подогревают. В присутствии сероводорода бумага чернеет:

$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2S \rightarrow PbS\downarrow + 2CH_3COOH.$$

*Определение нитрат-ионов ($NO_3^-$).* К 5 см$^3$ исследуемой воды осторожно по стенкам пробирки прилить около 1 см$^3$ раствора дифениламина в серной кислоте. При наличии нитрат-ионов на границе соприкосновения жидкостей появляется синее окрашивание.

Эта реакция является настолько чувствительной, что дает возможность открыть ничтожные следы нитрит-иона. Для того чтобы удалить его, к исследуемой порции воды добавляют несколько кристаллов хлорида аммония и кипятят 2–3 минуты. При этом образовавшийся аммоний нитрит полностью разрушается с выделением свободного азота. После удаления нитрит-иона реакцию проводят с дифениламином.

*Определение нитрит-ионов ($NO_2^-$).* Для анализа берут 10 см$^3$ исследуемой воды, к ней прибавляют две капли серной кислоты (конц. 1:3), 3 капли 3%-ного раствора иодистого калия. Образующийся при реакции йод выпадает в виде темно-серого осадка и окрашивает раствор в бурый цвет:

$$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ \rightarrow I_2 + 2NO + 2H_2O.$$

Для того чтобы подтвердить наличие йода, к образовавшемуся бурому раствору прибавляют три капли крахмального клейстера. При этом раствор окрашивается в интенсивный синий цвет вследствие образования адсорбированного соединения йода с крахмалом. При нагревании раствора окраска исчезает, а при охлаждении – появляется.

*Определение фосфат-ионов ($PO_4^{3-}$).* Фосфаты определяются, как правило, колориметрическим методом по реакции с молибдатом аммония в кислой среде:

$$\underset{\text{желтый}}{HPO_4^{2-} + 3NH_3^+ + 12MoO_4^{2-} + 23H^+} = \underset{\text{синий}}{(NH_4)_3\,[PMo_{12}O_{40}]} + 12H_2O.$$

Для анализа берут 20 см$^3$ исследуемой воды, к ней прибавляют пипеткой-капельницей 10 капель раствора для связывания нитритов и

затем шприцем-дозатором 1 см$^3$ раствора молибдата. Склянку закрыть пробкой и встряхнуть для перемешивания раствора. Оставить пробу на 5 мин для полного протекания реакции. Затем добавить к пробе пипеткой-капельницей 2–3 капли раствора восстановителя. При наличии в воде ортофосфатов раствор приобретает синюю окраску. Проведите визуальное колориметрирование пробы. Для этого мерную склянку поместите на белое поле контрольной шкалы и, освещая склянку рассеянным белым светом достаточной интенсивности, определите ближайшее по окраске поле контрольной шкалы и соответствующее ему значение концентрации ортофосфатов (табл. 18).

Таблица 18. **Шкала оценки содержания $PO_4^{3-}$**

| Окраска раствора | Содержание $PO_4^{3-}$, мг/дм$^3$ |
|---|---|
| Голубоватый | 0,1–0,2 |
| Светло-синий | 0,2–1,0 |
| Синий | 1,0–3,5 |
| Темно-синий | Более 3,5 |

## Лабораторная работа 12. Определение общего содержания железа колориметрическим методом с ортофенантролином

Железо является неустойчивым компонентом, определение которого должно производиться вскоре после отбора. Свежеотобранную пробу фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мк, добавляют 2 см$^3$ концентрированной соляной кислоты на 100 см$^3$ воды и помещают в бутылки с пробкой, следя, чтобы в них не образовались воздушные пузырьки. Пробы должны быть проанализированы не позже чем через сутки после отбора. Метод предназначен для анализа вод с содержанием железа от 0,02 до 4,0 мг/дм$^3$. При соответствующем разбавлении возможно определение в пробах с более высокой концентрацией железа. Метод основан на измерении оптической плотности растворов красно-фиолетового комплекса, образующегося при взаимодействии ионов двухвалентного железа с ортофенантролином в кислой среде (pH = 3).

**Оборудование и реактивы.** Фотоэлектроколориметр; конические колбы на 100 см$^3$; пипетки на 0,5; 1, 2; 10; 25; 50 см$^3$; мерные колбы на 50 см$^3$, раствор ортофенантролина (100 мг моногидрата ортофенантролина ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$) растворяют в 100 см$^3$ дистиллированной воды,

подкисленной 2–3 каплями концентрированной соляной кислоты. 1 $см^3$ этого реактива связывает в комплекс 0,1 мг железа), раствор концентрированной щелочи, концентрированная соляная кислота, стандартные растворы соли Мора ($FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$).

**Выполнение анализа.** До проведения анализа готовится основной стандартный раствор соли железа с концентрацией 0,1 мг Fe в 1 $см^3$ или 100 мг/$дм^3$ раствора путем растворения рассчитанной навески соли Мора: взвешивают 0,8636 г $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ с точностью до 0,0002 г, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 2,00 $см^3$ соляной кислоты плотностью 1,19 г/$см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Затем в день проведения анализа из стандартного готовится базовый раствор с концентрацией железа 0,01 мг/$см^3$ или 10 мг/$дм^3$ путем разбавлением основного раствора в 10 раз.

Разбавлением базового раствора готовится ряд калибровочных растворов с концентрацией железа: 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 и 2,0 мг/$дм^3$, добавляя в каждую колбочку на 50 $см^3$ соответствующий объем базового раствора и доводят до метки дистиллированной водой.

| № колбочки на 50 $см^3$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Объем базового раствора, $см^3$ | 0 | 0,5 | 1,0 | 2,5 | 5,0 | 10,0 |
| Концентрация железа, мг/$дм^3$ | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 1,0 | 2,0 |

Затем выполняется реакция с калибровочными растворами и исследуемой водой. Для этого в коническую колбу помещают 10 $см^3$ калибровочного раствора или анализируемой воды. Если вода изменяет окраску полосок универсального индикатора, то pH доводят до 4–5 добавлением соляной кислоты или гидроксида натрия. Затем, последовательно, добавляют следующие реактивы: 0,2 $см^3$ гидроксиламина гидрохлорида; 1 $см^3$ ацетатного буферного раствора; 0,5 $см^3$ раствора ортофенантролина. Полученному раствору дают отстояться 30 минут для завершения реакции. Фотометрию раствора проводят в кюветах длиной 1 см относительно чистой воды с добавленными реактивами, при длине волны 490 нм. По данным измерений строится калибровочный график. По осям откладывается оптическая плотность и концентрация железа (в мг/$дм^3$). Далее фотометрируется проба с исследуемой водой, измеряется оптическая плотность и по графику определяется содержание железа (в мг/$дм^3$).

## Лабораторная работа 13.
## Определение ионов аммония визуально-колориметрическим методом с реактивом Несслера

Метод основан на образовании окрашенного в желтый цвет соединения – иодистого меркураммония при взаимодействии иона аммония с реактивом Несслера и последующим сравнении полученной окраски с калибровочными растворами. Отбор проб производится в количестве 1 дм$^3$ в стеклянную или полиэтиленовую посуду. Определение делают после доставки проб в лабораторию. При невозможности обработать пробы в день отбора их консервируют прибавлением 2–3 см$^3$ хлороформа или концентрированной серной кислоты на 1 дм$^3$ пробы. Пробу хранят при температуре 2–4 °С.

**Оборудование и реактивы.** Мерные колбы на 50, 100 и 1000 см$^3$; пипетки на 0,5; 1; 2; 10; 25; 50 см$^3$; конические колбы; воронки химические; аналитические весы; фотоэлектроколориметр, стандартные растворы хлорида аммония, 50%-ный раствор сегнетовой соли, реактив Несслера.

**Выполнение анализа.** Сначала готовится рабочий раствор хлористого аммония. В мерной колбе на 1 дм$^3$ растворяется 0,2965 г хлористого аммония, затем из нее отбирается 50 см$^3$ в другую мерную колбу на 1 дм$^3$ и объем доводится водой до метки. Таким образом, концентрация аммонийных ионов в рабочем растворе составит 0,005 мг/см$^3$.

Для приготовления калибровочных растворов в мерные колбы вместимостью 50 см$^3$ вносят 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 см$^3$ рабочего раствора и доводят растворы до метки. Полученные растворы с концентрацией 0; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,075; 0,1 мг/дм$^3$ ионов аммония тщательно перемешивают и переливают в колбы на 100 см$^3$. Затем в колбы с калибровочными растворами и исследуемой водой доливают по 3 см$^3$ 50%-ного раствора сегнетовой соли и по 2 см$^3$ реактива Несслера. Содержимое колб взбалтывают и оставляют в покое на 10 мин до появления окраски. Далее сравнивается интенсивность окраски раствора исследуемой воды с калибровочными растворами или по контрольной шкалы. Находится соответствующее ей значение концентрации и делается заключение о содержании ионов аммония и аммиака (в мг/дм$^3$).

## Лабораторная работа 14.
## Определение содержания фосфатов фотометрическим методом

В природных и сточных водах фосфор может присутствовать в разных видах. В растворенном состоянии (иногда говорят – в жидкой фазе анализируемой воды) он может находиться в виде ортофосфорной кислоты ($H_3PO_4$) и ее анионов ($H_2PO_4^-$, $HPO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$), в виде мета-, пиро- и полифосфатов (эти вещества используют для предупреждения образования накипи, они входят также в состав моющих средств). Кроме того, существуют разнообразные фосфорорганические соединения – нуклеиновые кислоты, нуклеопротеиды, фосфолипиды и другие, которые также могут присутствовать в воде, являясь продуктами жизнедеятельности или разложения организмов. К фосфорорганическим соединениям относятся также некоторые пестициды.

Фосфор может содержаться и в нерастворенном состоянии (в твердой фазе воды), присутствуя в виде взвешенных в воде труднорастворимых фосфатов, включая природные минералы, белковые, органические фосфорсодержащие соединения, остатки умерших организмов и др. Фосфор в твердой фазе в природных водоемах обычно находится в донных отложениях, однако может встречаться и в больших количествах в сточных и загрязненных природных водах. Фосфор является необходимым элементом для жизни, однако его избыток приводит к ускоренной эвтрофикации водоемов. Большие количества фосфора могут попадать в водоемы в результате естественных и антропогенных процессов – поверхностной эрозии почв, неправильного или избыточного применения минеральных удобрений и др.

Метод определения содержания фосфатов основан на реакции взаимодействия фосфат-ионов в продукте частичного восстановления шестивалентного молибдена, в результате которой образуется окрашенное в интенсивно-синий цвет комплексное соединение. Интенсивность окраски, пропорциональную концентрации фосфат-ионов в растворе, определяют фотометрически.

В данную реакцию из всех присутствующих в воде фосфатов непосредственно вступают только ортофосфаты. Для определения полифосфатов их необходимо предварительно перевести в ортофосфаты путем кислотного гидролиза в присутствии серной кислоты. Многие сложные эфиры фосфорной кислоты также могут быть определены после их кислотного гидролиза в тех же условиях, что и полифосфаты. Реакция кислотного гидролиза на примере пирофосфата протекает следующим образом:

$$Na_4P_2O_7 + 2H_2SO_4 + H_2O = 2H_3PO_4 + 4Na^+ + 2SO_4^{2-}.$$

Некоторые фосфорсодержащие органические соединения могут быть определены только после их минерализации, называемой иногда также «мокрым сжиганием». Минерализация фосфорсодержащих органических соединений проводится при кипячении пробы с добавлением кислоты и сильного окислителя персульфата или перекиси водорода. Минерализация приводит к превращению в ортофосфаты все, даже труднорастворимые, формы фосфатов в воде. Таким образом, определяется содержание *общего фосфора* в любой воде (этот показатель можно определять как для растворенных фосфатов, так и для нерастворимых соединений фосфора). Однако для природных вод, не содержащих или содержащих незначительное количество трудногидролизующихся фосфатов в твердой фазе, минерализации обычно не требуется, и полученный при анализе гидролизованной пробы результат может с хорошим приближением быть принят за содержание общего фосфора.

**Оборудование и реактивы.** Мерные колбы на 50, 100 и 1000 см$^3$; пипетки на 0,5; 1; 2; 10; 25; 50 см$^3$; конические колбы; воронки химические; аналитические весы; фотоэлектроколориметр, пипетки, вместимостью 1; 2; 5; 10; 15; 25; 50 см$^3$, вода дистиллированная, фильтры бумажные «синяя лента», диаметр 15 см.

Раствор I: 4–5 г калия фосфорнокислого однозамещенного высушивают сушильном шкафу при температуре 108 ± 4 °С в течение 2 часов. 1,9174 г калия фосфорнокислого однозамещенного взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм$^3$, прибавляют 10 см$^3$ концентрированной серной кислоты, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают. В 1 см$^3$ раствора содержится 1 мг фосфат-иона.

Раствор II: 150 см$^3$ раствора I отбирают пипеткой в мерную колбу вместимостью 500 см$^3$ и доливают водой до метки. В 1 см$^3$ раствора II содержится 0,1 мг фосфат-иона. Раствор устойчив не более недели. Раствор молибдата аммония: 25 г аммония молибденовокислого растворяют в 500 см$^3$ дистиллированной воды, добавляют небольшими порциями к этому раствору 168,5 см$^3$ концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают, и объем доводят дистиллированной водой до 1 дм$^3$. Раствор олова хлористого: 2 г олова хлористого растворяют в 100 см$^3$ глицерина, раствор используют на следующий день. Для предохранения раствора от окисления рекомендуется поместить в него кусочек металлического олова. В день анализа готовят рабочий

раствор олова хлористого, разбавляя 1 см$^3$ концентрированного раствора до объема 10 см$^3$ дистиллированной водой.

**Выполнение анализа.** Прежде чем взять пробу, пробоотборник следует ополоснуть несколько раз водой, подлежащей отбору. Время с момента взятия пробы до начала анализа не должно превышать двух часов.

Для определения фосфат-ионов отбирают 100 см$^3$ профильтрованной пробы, при наличии мешающих веществ – соответствующим образом приготовленной (или меньший ее объем, разбавленный до 100 см$^3$ дистиллированной водой), содержащей в этом объеме 0,02–0,08 мг фосфат-ионов, добавляют 2 см$^3$ раствора аммония молибденовокислого, перемешивают, добавляют 3 капли рабочего раствора олова хлористого, еще раз перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре при длине волны 670 нм. Результаты определения находят по градуировочной кривой.

*Построение градуировочного графика.* В пять мерных колб вместимостью 100 см$^3$ с помощью микробюретки вместимостью 5 см$^3$ вносят 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см$^3$ рабочего раствора II, что соответствует 0,1; 0,2; 0,3; 0,4. 0,5 мг $P_2O_5$. Доводят объем дистиллированной водой до метки и переливают растворы в конические колбы вместимостью 250 см$^3$. В каждую колбу добавляют по 2 см$^3$ раствора аммония молибденовокислого и по 3 капли рабочего раствора олова хлористого, перемешивают и через 4.0 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 670 нм в кювете с толщиной исследуемого слоя 30 мм. Раствором сравнения служит дистиллированная вода со всеми реактивами. Градуировочный график строят по средним значениям из трех параллельных определений.

*Вычисление*. Массовую долю фосфат-ионов ($X$) в мг/дм$^3$ в воде вычисляют по формуле

$$X = \frac{m \cdot 1000}{V},$$

где $m$ – масса фосфат-ионов в анализируемой пробе, определенная по градуировочному графику, мг;

$V$ – объем воды, взятой для анализа, см$^3$.

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений.

При анализе сточных вод выполняются операции, позволяющие устранить мешающее влияние силикатов, соединений железа(III), сульфидов и сероводорода, а также танина.

Контроль точности при анализе на содержание фосфатов и общего фосфора может быть выполнен путем тестирования специально приготовленного раствора ортофосфата при концентрациях, равных значениям, приведенным для образцов на контрольной шкале. Для этой цели рекомендуется использовать калий фосфорнокислый однозамещенный $KH_2PO_4$, обработанный по ГОСТ 4212.

## Лабораторная работа 15.
## Определение сульфатов

Соли серной кислоты ($H_2SO_4$) – сульфаты – в природной воде обычно содержатся в относительно небольших количествах, но встречается очень много сульфатов минерального происхождения. Источниками растворенных в воде сульфатов являются различные осадочные породы, в состав которых входит гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Иногда они попадают в водоем с хозяйственно-бытовыми и промышленными сточными водами. Поэтому в случае резкого повышения содержания сульфатов, если они не минерального происхождения, необходимо выяснить причины, вызвавшие их появление. Сульфат-ионы сами по себе безвредны и не оказывают отрицательного влияния на водных животных и растения, если даже их концентрация в воде достигает 1 г на 1 дм$^3$. Более того, отмечено, что малые концентрации сульфатов стимулируют жизненные процессы гидробионтов.

Однако если водоем богат органическими остатками и сульфатами, то при дефиците кислорода в результате восстановления сернокислых солей может произойти стойкое заражение водоема сероводородом. Это особенно опасно в зимовальных прудах. Поэтому в случае загрязнения водоема промышленными стоками допускается содержание в воде не более 20–30 мг $SO_4^{2-}$ на 1 дм$^3$.

Наиболее доступным методом определения сульфат-иона является объемный, хотя он недостаточно чувствительный.

**Выполнение анализа.** К 5 см$^3$ исследуемой воды прибавляют 3 капли соляной кислоты (1:1) и 15 капель 2,5%-ного раствора хлористого бария. По образовавшемуся осадку можно оценить количество $SO_4^{2-}$ в исследуемой воде, пользуясь приведенными ниже данными:

| Характер осадка | содержание, мг/ дм$^3$ |
|---|---|
| Слабая муть, появляющаяся через несколько минут | 1–10 |
| Слабая муть, появляющаяся сразу | 10–100 |
| Сильная муть | 100–500 |
| Осадок, который быстро осаждается на дно | более 500 |

## Лабораторная работа 16.
## Определение хлоридов

Содержание солей хлористоводородной кислоты – хлоридов – в пресных водоемах колеблется в самых широких пределах. В реках и озерах северных районов страны с болотистыми и подзолистыми почвами их обычно мало, с увеличением минерализации воды концентрация хлоридов возрастает и может достигать сотен миллиграммов на 1 л. Повышение содержания хлоридов наблюдается и при загрязнении водоема сточными водами, в связи с чем этот показатель используется при оценке санитарного состояния водоема, но с учетом концентрации хлоридов в близлежащих водоемах и грунтах.

Наиболее распространенным методом определения хлоридов в воде является объемный метод с азотнокислым серебром (метод Мора), он дает хорошие результаты при содержании хлоридов в воде до 1 г на 1 дм$^3$. Если же хлоридов в исследуемой воде меньше 1 мг/дм$^3$, что в природе встречается редко, то применяется меркуриметрический объемный метод с дифенилкарбазоном, реже – потенциометрический.

**Оборудование и реактивы.**

1. Раствор хлористого натрия. 1 см$^3$ раствора содержит точно 1 мг хлора. Берется навеска 1,6486 г х. ч. хлористого натрия и растворяется в мерной колбе на 1 дм$^3$.

2. Раствор азотнокислого серебра. Взвешивают 4,791 г кристаллов азотнокислого серебра и растворяют в мерной колбе на 1 дм$^3$, 1 см$^3$ этого раствора осаждает 1 мг хлора.

3. 10%-ного раствор хромовокислого калия ($K_2CrO_4$). Берут навеску 100 г $K_2CrO_4$ и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют по каплям раствор $AgNO_3$ до появления слабого красно-бурого осадка. Через 1–2 дня раствор фильтруют и доводят дистиллированной водой до 1 дм$^3$. Установление поправки для $AgNO_3$. В коническую колбу наливают точно 10 см$^3$ приготовленного раствора хлористого натрия и разбавляют до 100 см$^3$ дистиллированной водой. После этого прибавляют 1 см$^3$ хромовокислого калия и титруют при

постоянном помешивании раствором $AgNO_3$ до образования устойчивой красно-бурой окраски. Определение следует повторить 3 раза. Для получения контрольной пробы надо к оттитрованному раствору прибавить 1–2 капли хлористого натра до исчезновения оранжевой окраски. При определении поправки раствор хлористого натрия титруют раствором $AgNO_3$ до появления разницы в оттенках между титруемой пробой и контролем. Коэффициент поправка (К) находят по уравнению

$$K = 10 / A,$$

где 10 – количество NaCl, $см^3$;

А – объем раствора $AgNO_3$, пошедшего на титрование, $см^3$.

**Выполнение анализа.** К 5 $см^3$ исследуемой воды в пробирке прибавляют 3 капли раствора нитрата серебра(I) и по образовавшемуся осадку определяют количество хлоридов в исследуемой воде, пользуясь данными, приведенными ниже:

| Характер осадка | содержание хлоридов, $мг/дм^3$ |
|---|---|
| Опалесценция, слабая муть | 1–10 |
| Сильная муть | 10–50 |
| Образуются хлопья, но оседают не сразу | 50–100 |
| Белый объемистый осадок | более 100 |

Объемный метод с азотнокислым серебром основан на образовании малорастворимого осадка хлорида серебра(I), получаемого при реакции $Cl^-$ с раствором нитрата серебра(I):

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3.$$

Индикатором при титровании служит хромовокислый калий $K_2CrO_4$. При наличии в воде хлоридов происходит выпадение в осадок хлорида серебра(I), раствор при этом сохраняет желтый цвет. Когда все ионы хлора практически будут осаждены в виде AgCl, при дальнейшем прибавлении нитрата серебра(I) ионы серебра вступают в реакцию с ионами хромовой кислоты, образуя устойчивый красно-бурый осадок хромовокислого серебра, не исчезающий при взбалтывании, что указывает на конец титрования:

$$K_2CrO_4 + 2AgNO_3 = Ag_2CrO_4 + 2KNO_3.$$

При определении хлоридов методом Мора реакция среды не должна выходить за пределы pH 6–10. Если вода кислая или щелочная, то ее необходимо нейтрализовать в присутствии фенолфталеина.

**Выполнение анализа.** В зависимости от содержания хлоридов берут от 10 до 100 см$^3$ исследуемой воды, но в любом случае ее объем доводят до 100 см$^3$ дистиллированной водой. В пробу добавляют 1 см$^3$ 10%-ного раствора хромовокислого калия и титруют при постоянном помешивании раствором нитрата серебра(I) до перехода окраски из желтой в устойчивую буроватую. Для того, чтобы уловить начало побурения и не перетитровывать пробу, рядом ставят контрольную пробу с тем же количеством исследуемой воды, в которую добавлен 1 см$^3$ 10%-ного раствора $K_2CrO_4$.

Чтобы установить количество хлоридов, нужно определить поправку для азотнокислого серебра. Так как 1 см$^3$ $AgNO_3$ эвивалентеи 1 мг хлора, то делают пересчет на 1 дм$^3$ воды, т. е. содержание Cl (мг на 1 дм$^3$) будет равно:

$$Q_{\text{Cl}} = \frac{\text{П} \cdot \text{К} \cdot 1000}{V},$$

где П – количество раствора нитрата серебра(I), пошедшего на титрование пробы, см$^3$;

К – поправочный коэффициент к раствору нитрата серебра(I);

*V* – объем исследуемой воды, взятой для титрования, см$^3$;

1000 – пересчет на 1 дм$^3$.

## Лабораторная работа 17.
## Определение нитритов

Нитриты являются промежуточным продуктом микробиального окисления аммиака или восстановления нитратов. В поверхностных водах нитриты быстро переходят в нитраты. Их присутствие в воде, как правило, не превышает сотых долей миллиграмма в литре. Повышенное их количество в воде указывает на ее загрязнение.

Для определения нитритов используется чаще всего колориметрический метод Грисса. Его точность до 0,001 мг/дм$^3$. Ввиду нестойкости нитритов необходимо их определять тотчас же после отбора пробы. Результаты выражают в миллиграммах нитрит-ионов ($NO_2$) на 1 дм$^3$, а при больших концентрациях – в мэкв на 1 дм$^3$: 0,02174 мэкв $NO_2^-$; 46,005 мг $NO_2$. Определение основано на образовании диазосоединений из сульфаниловой кислоты и присутствующих в пробе нитритов, и на реакции полученной соли с α-нафтиламином с образованием красно-фиолетового азокрасителя. Интенсивность окраски пропорцио-

нальна концентрации нитритов. При комнатной температуре окраска проявляется довольно медленно, поэтому рекомендуется подогревать раствор до 70° в термостате или на водяной бане до появления устойчивой красно-розовой окраски.

**Оборудование и реактивы.** 1. Реактив Грисса. Готовят два раствора: а) сульфаниловая кислота – 0,6%-ный раствор: 6,0 г сульфаниловой кислоты растворяют в 750 $см^3$ горячей дистиллированной воды. К полученному раствору прибавляют 250 $см^3$ ледяной уксусной кислоты и растворяют, доводя дистиллированной водой до 200 $см^3$; б) α-нафтиламин, 0,6%-ный раствор: 1,2 г α-нафтиламина растворяют в дистиллированной воде, доводят до 50 $см^3$. Хранят эти растворы в темных склянках с хорошо притертыми пробками. Перед употреблением оба раствора смешивают в равных объемах. 2. Нитрат натрия (стандартный раствор): а) рабочий раствор I – 0,0149 г $NaNO_2$, высушенного при 105°, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 $дм^3$. Раствор консервируют добавлением 1 $см^3$ хлороформа и хранят в холодном месте. 1 $см^3$ этого раствора содержит 0,01 мг $NO_2$; б) рабочий раствор II – 50 $см^3$ рабочего раствора I разбавляют дистиллированной водой до 1 $дм^3$. Раствор должен быть свежеприготовленным. 1 $см^3$ раствора содержит 0,0005 мг $NO_2$.

**Выполнение анализа.** Берут 100 $см^3$ исследуемой воды, предварительно профильтрованной. Одновременно с пробой готовят серию стандартных растворов. В цилиндры емкостью 100 $см^3$ отмеривают пипеткой 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 $см^3$ стандартного раствора II и объемы доводят дистиллированной водой до 100 $см^3$. Затем приготовленные растворы переливают в конические колбы, в каждую прибавляют по 5 мл реактива Грисса, перемешивают и ставят на 10–15 мин на водяную баню или в термостат при температуре 60–70°. В присутствии нитритов вода приобретает розовый оттенок. Затем эти растворы колориметрируют в цилиндрах Генера или колориметре. В случае работы на фотоколориметре для построения калибровочной кривой берут серию стандартов из 6 или 8 растворов, в зависимости от применяемого прибора в пределах 0,6 $мг/дм^3$. Значение экстинкций наносят на график соответственно концентрациям нитрит-ионов.

*Вычисление результатов.* Расчет нитритов ($NO_2^-$) ведут следующим образом (в $мг/дм^3$ или в $мэкв/дм^3$):

$$Q = C \cdot 50 / V \qquad \text{или} \qquad Q = C \cdot 0{,}1087 / V,$$

где $C$ – концентрация, найденная по калибровочной кривой или в результате сравнения со стандартными, мг/дм$^3$;

$V$ – объем пробы, взятой для определения, см$^3$.

При колориметрировании в цилиндрах Генера необходимо знать высоту столба жидкости в цилиндре со стандартным раствором ($\underline{H}_{ст}$) и высоту столба жидкости исследуемой воды ($H_{иссл}$) при одинаковых оттенках растворов. Содержание нитритов ($C_{иссл}$) в таком случае вычисляется по следующей формуле:

$$C_{иссл} = \frac{H_{ст} \cdot C_{ст} \cdot H \cdot 1000}{H_{иссл} \cdot V},$$

где $C_{ст}$ – содержание нитритов стандартного рабочего раствора I, взятого для приготовления 100 см$^3$ рабочего стандартного раствора II, мг/дм$^3$;

$H_{ст}$ – стандартный запасной раствор II, см$^3$.

## Лабораторная работа 18. Определение нитратов

Содержание нитратов в водоемах колеблется в довольно широких пределах, в осенний и зимний периоды оно возрастает, тогда как летом в результате потребления растениями – обычно не превышает сотых долей миллиграмма на 1 дм$^3$. Среди существующих методов определения нитратов при концентрациях 0,5–50,0 мг/дм$^3$ наиболее удобным является колориметрический с фенолдисульфоновой кислотой. В полевых условиях можно пользоваться ориентировочным методом.

**Выполнение анализа.** В фарфоровую чашечку отмеряют 0,5 см$^3$ исследуемой воды, прибавляют на кончике лопаточки бруцин и осторожным вращением лопатки равномерно размешивают его в воде. Затем прибавляют 1 см$^3$ концентрированной $H_2SO_4$ и снова перемешивают. Через 5 мин определяют по окраске раствора примерное содержание $NO_3^-$, пользуясь следующими данными шкалы.

Определение нитратов с фенолдисульфоновой кислотой. В основе этого метода лежит взаимодействие нитратов с серной кислотой. Вытесненная серной кислотой из соответствующей соли азотная кислота нитрует фенол в тринитрофенол (пикриновую кислоту), который с аммиаком образует пикрат аммония, окрашивающий жидкость в желтый цвет. Интенсивность окраски зависит от концентрации нитратов.

В зависимости от ожидаемого содержания нитратов в воде берут 10–100 $см^3$ исследуемой воды, помещают ее в фарфоровую чашку и ставят на водяную баню. Выпарив воду, снимают чашку с сухим остатком и остужают. Параллельно ставят на водяную баню – 20 $см^3$ стандартного раствора и также упаривают досуха.

Сухой остаток обрабатывают 1 $см^3$ сульфореактива. Стеклянной палочкой растирают сульфофеноловый реактив с сухим остатком, прибавляют во все чашки по 10 $см^3$ дистиллированной воды, во избежание разбрызгивания содержимое чашек при последующей нейтрализации кислоты щелочью перемешивают и приливают 10 $см^3$ 15%-ного раствора аммиака. В присутствии нитратов появляется желтая окраска. Окрашенные в желтый цвет растворы переносят в мерные колбы емкостью 50–100 $см^3$. Фарфоровую чашку и стеклянную палочку смывают несколько раз небольшими порциями дистиллированной воды и смывные воды прибавляют к основному раствору в мерной колбе. Доводят содержимое колб до метки и перемешивают. Окраску исследуемого раствора и стандарта сравнивают ***сразу же*** в колориметре или в цилиндрах Генера, так как при длительном стоянии цвет жидкости может изменяться.

*Вычисление результатов.* Результаты определения находят непосредственно по шкале, на каждой пробирке нанесено содержание $NO_3^-$.

| *Цвет раствора* | *Содержание $NO_3^-$, мг/дм$^3$* |
|---|---|
| Окраски нет | 0,0–0,5 |
| Слабо-розовый | 1–2 |
| Розово-оранжевый | 2–10 |
| Оранжевый | 10–20 |
| Желтый | Более 20 |

## Лабораторная работа 19.
## Исследование кислородного режима природных вод

Свободный кислород ($O_2$), как и все другие неполярные газы незначительно растворим в воде – в равновесии с атмосферой при 20 °С только 9 мг/дм$^3$, или 0,0009 % по массе.

В любом случае свободного кислорода в воде мало, а от него зависит жизнь всех водных организмов. Питание и рост рыб замедляется при недостатке кислорода, при низком уровне кислорода рыба погибает или впадает в спячку. Причём между разными видами рыб отличия по потребности в кислороде существенны: наиболее требовательны лососевые породы, наименее – карповые. Поэтому анализ на раство-

рённый кислород исключительно важен для рыбоводства. Максимальное обеспечение кислородом реализуется в холодных прозрачных (чтобы фотосинтез шёл по всей толще воды и водорослями на донных камнях) и бурных (взбалтывание усиливает аэрацию) горных реках (табл. 19).

Таблица 19. **Зависимость равновесной с воздухом концентрации кислорода в воде от температуры при атмосферном давлении 760 мм рт. ст.**

| *t*, °C | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T(O_2)$, мг/л | 14,65 | 12,79 | 11,27 | 10,03 | 9,02 | 8,18 | 7,44 |

Если в воде есть органические вещества, способные окисляться при жизнедеятельности микроорганизмов, то при недостатке свободного кислорода микроорганизмы отнимают кислород от содержащихся в воде нитратов и сульфатов, превращая последние в аммиак и сероводород. Вода при этом становится затхлой, и ядовитой для рыбы. Поэтому анализ на растворённый кислород часто делается в паре с оценкой потребности в нём. В природных водах содержится большое количество самых разных органических примесей. Некоторые из них, например, сахара, очень быстро, иногда за несколько часов, потребляются микроорганизмами. Другие устойчивы годами. Для оценки развития возможного кислородного голодания рыбы и расчёта многих технологических процессов, важным является наличие кислорода необходимого для окисления органики в течении нескольких дней. Так, сточную воду пищевых производств и коммунальные стоки от большинства загрязнителей очищают в бассейнах с продуванием воздуха. При этом живущие там микроорганизмы так называемого «активного ила» используют загрязнители как источник своего питания, окисляя их растворённым кислородом.

В лабораторных условиях можно измерить потребление кислорода в условиях, близких к реальному окислению загрязнений активным илом в очистном сооружении или водоёме. Измерение падения содержания растворённого кислорода за счёт его потребления естественно содержащимися в воде микроорганизмами называется измерением БПК (биологического потребления кислорода). Это длительный и не очень воспроизводимый метод: варианты с выдерживанием воды 5, 10 или даже 20 дней, $БПК_5$, $БПК_{10}$ и $БПК_{20}$, соответственно. За это время и рыба может успеть погибнуть в исследуемом водоёме.

Сравнительно быстро можно измерить, сколько требуется на окисление всех органических веществ ярко окрашенного сильного окислителя марганцовки ($KMnO_4$) и пересчитать его на необходимое для того же окисления количество чистого кислорода или воздуха. Результат часто называют ХПК – химическое потребление кислорода. Также это называется определением окисляемости воды. ХПК обычно несколько больше БПК (в 1,5 раза). Грязной считается вода, в которой кислорода не хватает на окисление содержащихся в воде органических примесей. Причём летом из-за более высокой температуры и, соответственно, более быстрого метаболизма ситуация в водоёме может обостриться очень быстро (табл. 20).

Таблица 20. **Шкала оценки кислородного режима**

| Качество воды | Содержание кислорода, мг/л | | Потребление кислорода, мг/л | |
|---|---|---|---|---|
| | летом | зимой | БПК(5 дней) | ХПК |
| Очень чистая | >9 | >13 | 0,5–1 | <1 |
| Чистая | 8–9 | 11–13 | 1,1–1,9 | 1–2 |
| Умеренно грязная | 6–8 | 9–11 | 2–2,9 | 2–3 |
| Загрязнённая | 4–6 | 4–9 | 3–3,9 | 3–4 |
| Грязная | 2–4 | 0,5–4 | 4–10 | 5–15 |
| Очень грязная | 0–2 | 0–0,5 | >10 | >15 |

### *Определение растворённого в воде кислорода*

Наиболее универсальным классическим количественным методом определения любых окислителей является иодометрия. Иодометрию удобно использовать и для определения кислорода. Это метод Винклера. Есть восстановители, напрямую достаточно быстро реагирующие с кислородом, например $SO_3^{2-}$, $Cr^{2+}$, $Ti^{2+}$ и другие, но их растворы потребуют специальных условий приготовления и хранения.

Суть иодидометрии в том, что определяемый окислитель напрямую или через вещество-заместитель окисляет иодид до свободного иода, который титруется тиосульфатом. Удобным дополнительным заместителем между кислородом и иодидом является марганец, окислительно-восстановительными свойствами которого можно управлять изменением кислотности среды. Преимущество иодидометрии по сравнению с возможным прямым титрованием в том, что иод с высокой чувствительностью обнаруживается крахмалом, а раствор тиосульфата устойчив на воздухе. Первая реакция фиксирует кислород при пробоотборе на берегу водоёма быстрым добавлением реактивов, что исключает

потерю кислорода за время доставки в лабораторию, а точное титрование тиосульфатом проводят в лаборатории после доставки зафиксированной пробы.

*Оборудование и реактивы:* Емкости для отбора воды; мерные колбы с пробками на 200 или 250 см$^3$ или специализированные для данного анализа кислородные склянки; мерные пипетки стеклянные 2 и 5 см$^3$ с аспиратором; пипетки 50 или 100 см$^3$; бюретка 10, 25 или 50 см$^3$; конические колбы 200 или 250 см$^3$. Растворы: $MnCl_2$ (210 г $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 200 см$^3$ воды), KI + NaOH (15 г KI в 20 см$^3$ воды + 50 г NaOH в 50 г воды), $H_2SO_4$ (1:1), крахмал (0,5 г в 100 см$^3$ воды), 0,01 н. раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ (приготовленный из фиксанала в день анализа).

**Ход работы.** *Пробоотбор и фиксация.* Чтобы не было ни потерь кислорода, пробу воды помещают в мерную колбу на 200 или 250 см$^3$ (почти доверху, значительно выше метки). Добавлять мерной пипеткой по 2 см$^3$ (избыток) растворов (NaOH + KI) и $MnCl_2$ и доливают исследуемой водой до самого верха и закрывают корковой пробкой так, чтобы внутри не оказалось пузырька воздуха. Несколько раз переворачивают. Так как пузырька нет, перемешивается только за счёт разницы плотностей реактивов и воды и после каждого переворачивания надо подождать около 10 секунд. Происходит реакция фиксации кислорода:

$$O_2 + 4MnCl_2 + 8\ NaOH + 2\ H_2O = 4\ Mn(OH)_3\downarrow + 8\ NaCl.$$

Образуются тёмно-коричневые хлопья гидроксида трёхвалентного марганца, избыток реагентов даёт светлый $Mn(OH)_2$.

$$4MnCl_2 + 8NaOH = 4Mn(OH)_2\downarrow.$$

По внешнему виду уже можно приблизительно оценить содержание кислорода: если суспензия светлая – мало, а тёмная – много.

*Анализ в лаборатории.* От момента пробоотбора должно пройти от 10 минут до суток, если используются специальные кислородные склянки и не более нескольких часов при использовании обычных мерных колб с корковыми пробками. Сливают немного верхнего слоя раствора и добавляют 4 см$^3$ (избыток) $H_2SO_4$ (1:1), снова закрывают без пузырька, перемешивают переворачиванием. Происходит реакция:

$$2Mn(OH)_3 + 2KI + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 6H_2O + I_2.$$

Когда осадки растворятся, отбирают по 50 или 100 см$^3$ из мерной колбы в конические и титруют из бюретки 0,01 н. раствором $Na_2S_2O_3$. Сразу до слабо жёлтой окраски без индикатора, а затем до бесцветной, прилив немного раствора крахмала в качестве индикатора.

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

Если при анализе используются мерные колбы на 100 см$^3$ или специальные кислородные склянки на 100 см$^3$, то при фиксации используют вдвое меньше реактивов, а на титрование берут всю порцию.

*Расчёт.* Количество затраченного раствора тиосульфата пропорционально количеству кислорода в исходной порции, а марганец и иод являются только заместителями. Конечными окислителем и восстановителем являются кислород и тиосульфат. Расчет основан на стандартной для титрования формуле:

$$V(O_2) \cdot N(O_2) = V(Na_2S_2O_3) \cdot N(Na_2S_2O_3),$$

где $V(O_2)$ – объём порции, идущей на титрование (50 или 100 см$^3$ по методике),

$N(O_2)$ – содержание кислорода в этой порции воды в моль-экв/дм$^3$,

$V(Na_2S_2O_3)$ и $N(Na_2S_2O_3)$ – объём и нормальность раствора тиосульфата.

Выразим содержание кислорода:

$$N(O_2) = \frac{V(Na_2S_2O_3) \cdot N(Na_2S_2O_3)}{V(O_2)}.$$

Чтобы сделать расчёт в мг $O_2$ на литр воды (концентрация титра $T$), следует количество моль-экв умножить на массу одного моля эквивалента, выраженную в мг. 1 моль атомов кислорода по таблице Менделеева весит 16 г и принимает 2 моль электронов. Значит 1 моль эквивалента кислорода весит 8 г или 8000 мг. Для расчета в см$^3$ $O_2$ при н. у. на литр воды нормальность умножают на объём 1 моль-экв:

$$22{,}4 \text{ дм}^3\text{/моль} / 4\text{моль-экв/моль } O_2 = 5600 \text{ см}^3\text{/моль-экв}.$$

Формулы примут вид:

$$T(O_2, \text{мг/дм}^3) = 8000 \text{ мг/моль-экв} \cdot \frac{V(Na_2S_2O_3) \cdot N(Na_2S_2O_3)}{V(O_2)},$$

$$V(O_2, \text{см}^3\text{/дм}^3) = 5600 \text{ см}^3\text{/моль-экв} \cdot \frac{V(Na_2S_2O_3) \cdot N(Na_2S_2O_3)}{V(O_2)}.$$

Для высокоточного определения требуется дозировать реактивы из специальных дозаторов в среде инертного газа, чтобы точно знать, что кислород приходит только из исследуемой порции. Тогда можно учесть, что проба разводится реактивами в $V_{колбы}$ / ($V_{колбы}$ – $V_{реактивов}$) = = 250 / (250 – 8) = 1,033 раза и рассчитанные по вышеприведенным формулам значения следует умножить на это число.

*Пример расчёта.* Отбирали пробу в колбу на 200 см$^3$, все добавления как по вышеприведенной методике. На титрование брали по 50 см$^3$, на которые шло в среднем 3,07 см$^3$ 0,01 н. тиосульфата. Рассчитайте содержание кислорода в мг/л без учёта и с учётом разведения реактивами.

$$T(O_2) = 8000 \text{ мг/моль-экв} \cdot \frac{3{,}07 \text{ см}^3 \cdot 0{,}01 \frac{\text{моль-экв}}{\text{дм}^3}}{50 \text{ см}^3} = 4{,}91 \text{ мг/дм}^3.$$

Разведение реактивами в 200 / (200 – 8) = 1,042 раза. Если растворы $MnCl_2$, KI + NaOH и $H_2SO_4$ гарантированно не содержали кислорода, то уточненноё содержание кислорода в пробе 4,91 · 1,042 = 5,11 мг/дм$^3$.

Применение частных формул сокращённого счёта:

$T$($O_2$, мг/дм$^3$) = 1,6 · $V$(тиосульфат, см$^3$);

$V$($O_2$, см$^3$/дм$^3$) = 1,12 · $V$(тиосульфат, см$^3$).

### *Биологическое потребление кислорода*

Для воспроизводимости методики при выдержке сосуды держат в термостате при 20 °С в темноте. Чтобы получить правильное значение БПК, в конце выдержки кислород должен остаться в концентрации не менее 3 мг/дм$^3$ и уменьшиться за время выдержки не менее чем на 2 мг/дм$^3$. С учётом растворимости кислорода 9 мг/дм$^3$, диапазон измерения методики узок: 2–6 мг/дм$^3$. Если более высокая концентрация загрязнителей, пробу разбавляют дистиллированной водой.

*Оборудование и материалы*: те же, что и для предыдущей методики определения растворённого кислорода, бутыли на не менее 2 л, термостат для выдержки сосудов в темноте при 20 °С.

*Ход анализа*: вода отбирается в бутыли чуть больше половины ёмкости, приводится к 20 °С и сильно трясётся около 5 минут для насыщения кислородом воздуха. Разливается по мерным колбам или, лучше, специализированным склянкам для определения кислорода.

Часть склянок плотно, без пузырька воздуха под пробкой, укупоривается и помещается для выдержки в термостат. Не менее 2, а лучше 3 склянок на каждое время инкубации. То есть, если хотят измерить БПК при выдержках и 5 дней и 10 и 20, на одну пробу в термостат пойдёт не менее 6 склянок. К оставшимся вне термостата склянкам добавляют обычные реактивы для фиксации кислорода и проводят его обычное определение по предыдущей методике определения растворённого кислорода. Усреднением получают содержание кислорода до инкубации $T(O_2$, начальное).

По истечении 5 суток извлекают из термостата две склянки, открывают, вносят реактивы для фиксации кислорода и проводят его обычное определение по предыдущей методике определения растворённого кислорода. Усреднением получают содержание кислорода после 5 суток инкубации $T(O_2$, 5 суток). Рассчитывают:

$$БПК_5 = T(O_2, \text{начальное}) - T(O_2, 5 \text{ суток}).$$

Аналогично поступают через 10 и 20 суток от начала инкубации (выдержки в термостате).

*Пример расчёта:* После встряхивания воды (температура 20 °С, атмосферное давление 735 мм рт. ст.) до постановки в термостат содержание кислорода 8,1 мг/дм$^3$. После 5 суток выдержки составило 5,2 мг/дм$^3$; после 10 суток 5,0; после 20 суток тоже 5,0. Рассчитайте величины БПК. Оцените в процентах степень насыщения воды кислородом после встряхивания.

$$БПК_5 = 8{,}1 - 5{,}2 = 2{,}9 \text{ мг/дм}^3,\ БПК_{10} = 8{,}1 - 5{,}0 = 3{,}1 \text{ мг/дм}^3,$$

$$БПК_{20} = 8{,}1 - 5{,}0 = 3{,}1 \text{ мг/л}.$$

При 20 °С и 760 мм рт. ст. кислорода растворяется (см. ранее таблицу) 9,02 мг/дм$^3$. Так как растворимость слаборастворимых газов прямо пропорциональна давлению, при 735 мм рт. ст. растворится $9{,}02 \cdot \frac{735}{760} = 8{,}72$ мг / дм$^3$. Измеренное содержание 8,1 от насыщенного 8,72 составит 8,1/8,72 = 0,929 · 100 % = 92,9 %.

Некоторые учебники именно степень насыщения воды кислородом по сравнению с насыщенным раствором рассматривают как критерий качества воды. Поэтому необходимо уметь и пересчитывать степень насыщения в мг/дм$^3$ и обратно. При интенсивном фотосинтезе в водоёме степень насыщения кислородом может превышать 100 %.

### *Определение окисляемости воды перманганатным методом*

Общее содержание органических веществ в водах можно оценить по количеству затрачиваемой на её окисление марганцовки (перманганат калия $KMnO_4$). Марганцовка наиболее эффективно окисляет органические вещества в горячем подкисленном серной кислотой образце.

$$5C + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 = 5CO_2\uparrow + 6H_2O + 2K_2SO_4 + 4MnSO_4.$$

Марганец имеет много степеней окисления, и реакция идёт до $Mn^{2+}$ без образования побочных продуктов восстановления марганцовки только в условиях избытка восстановителя в сильно кислой среде. Поэтому окисляемость определяют методом двойного обратного титрования. Сразу кипятят подкисленную серной кислотой пробу с дозированным избытком марганцовки. Затем восстанавливают остаточное количество марганцовки вместе с побочными продуктами её частичного восстановления дозированным избытком щавелевой кислоты, и только затем оттитровывают уже остаточное количество щавелевой кислоты марганцовкой.

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 10CO_2\uparrow + 8H_2O + K_2SO_4 + 2MnSO_4.$$

Щавелевая кислота по сравнению с другими восстановителями ($Fe^{2+}$, $Sn^{2+}$ и др.) удобна тем, что её растворы на воздухе вполне устойчивы. 0,1 н. её раствор готовится из фиксанала или взятием навески и может храниться несколько месяцев. С кислородом не реагирует, а для жизни микроорганизмов он слишком кислый. Непосредственно в день анализа готовят разбавлением последнего в 10 раз 0,01 н. раствор щавелевой кислоты. Его нельзя хранить долго из-за роста в нём микроорганизмов.

Реакция со щавелевой кислотой идет в умеренно горячем растворе (при температуре 70–80 °С раствор начинает паровать, верх горла колбы запотевает, по этим признакам легко следить за оптимальным нагревом). Кипячение (100 °С) вызывает некоторое разложение щавелевой кислоты, поэтому нагревать до кипения не следует.

Более концентрированный 0,1 н. раствор $KMnO_4$ в темноте на холоде в закрытом сосуде хранится долго. Рабочий 0,01 н. раствор $KMnO_4$, как и рабочий 0,01 н. раствор щавелевой кислоты, готовят в день анализа.

По причине нестойкости $KMnO_4$ при кипячении всегда делают фоновый опыт, проводя определение окисляемости, взяв вместо загряз-

ненного образца заведомо чистую дистиллированную воду и вычитая найденную в ходе такого опыта величину окисляемости из окисляемости загрязненной порции. При этом вносится поправка на разложение марганцовки от нагревания в ходе кипячения. Чтобы марганцовка в фоновом и основном опыте разлагалась одинаково, время и, по возможности, интенсивность кипячения выдерживается постоянными (10 мин умеренно медленного кипения).

Методика с окислением воды, вообще, является универсальной и часто используется не только для проектирования очистных сооружений и оценки качества воды для разведения рыбы. Она применяется и в других областях. Например, с её помощью можно оценить гигиеничность ткани в мягких игрушках – замочить в воде, которую затем проанализировать на окисляемость.

В последние годы в крупных лабораториях гигиенической сертификации метод постепенно заменяется анализом на сложных и дорогих автоматических приборах-анализаторах TOC = Total Organic Carbon (Общий Органический Углерод). Внутри роботизированного прибора из подкисленных проб сразу выдувается углекислый газ. В потоке отходящих газов измеряется углекислый газ по поглощению инфракрасного излучения.

*Оборудование и реактивы:* Емкости для отбора и хранения воды; бюретка 25 или 50 см$^3$, пипетки 10 и 100 см$^3$, мерные цилиндры 10 и 100 см$^3$, конические колбы 100 и 250 см$^3$, 25%-ный раствор серной кислоты; свежеприготовленные 0,01 н. растворы $KMnO_4$ и щавелевой кислоты; регулируемые электроплитка или газовые горелки с подставками и пламярассекателями для колб.

*Ход работы.*1. Стандартизация раствора перманганата калия. В коническую 100 см$^3$ колбу пипеткой отмеряют аликвоту 10 см$^3$ 0,01 н. раствора щавелевой кислоты. Добавляют ~1,5–2,5 см$^3$ 25%-ной $H_2SO_4$, нагревают до начала хорошо заметного парования, но не до кипения. Снимают с плитки и, пока раствор остаётся горячим, сразу же титруют из бюретки исследуемым ~0,01 н. раствором марганцовки до появления минимально заметной устойчивой (не исчезающей в течение 20–30 секунд) розовой окраски. Расчет основан на общем для всех видов титрования законе эквивалентов $V_1N_1 = V_2N_2$, откуда выразим концентрацию марганцовки:

$$N(KMnO_4) = N(H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4) : V(KMnO_4).$$

*Основное определение.* В коническую колбу на 250 см$^3$ помещается точно 100 см$^3$ исследуемой воды и ~5–7 см$^3$ 25%-ной $H_2SO_4$. Нагревают до кипения. Затем прямо в кипящий раствор прямо из вынутой из штатива бюретки или из пипетки вливают точно 10 см$^3$ раствора $KMnO_4$ с точной концентрацией. Кипятят на среднем нагреве точно 10 минут. Раствор должен сохранять красно-розовую окраску. Если окраска исчезнет или перейдет в желтоватую, значит вода содержит слишком много органических веществ и опыт надо переделать, разбавив исследуемый образец, например поместив в колбу 25 см$^3$ исследуемой и 75 см$^3$ дистиллированной воды, что будет соответствовать разведению в 4 раза.

Через 10 минут колбу снимают с нагревателя и, немного охладив, обесцвечивают избыток марганцовки, добавляя пипеткой точно 10 см$^3$ 0,01 н. раствора щавелевой кислоты. После этого сразу же титруют из бюретки раствором марганцовки с точной концентрацией.

Расчет основан на том же законе эквивалентов:

$$N_{\text{примесей}} \cdot V_{\text{примесей}} + N(H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4) = N(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4).$$

То есть количество обоих восстановителей в точке эквивалентности равно общему количеству окислителя. Выразим концентрацию (нормальность) восстанавливающих органических примесей:

$$N_{\text{примесей}} = \frac{N(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) - N(H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4)}{V_{\text{примесей}}},$$

где $V$(примесей) – объём исследуемой порции воды (100 см$^3$);

$N(H_2C_2O_4)$ и $V(H_2C_2O_4)$ – нормальность (0,01 моль-экв/л) и объём (10 см$^3$) раствора щавелевой кислоты;

$N(KMnO_4)$ – точная концентрация марганцовки,

$V(KMnO_4)$ – суммарный объём марганцовки (10 см$^3$ + сколько пошло на окончательное титрование).

*Фоновый опыт.* Делают все операции, включая расчет, согласно 2, но вместо исследуемой берут 100 см$^3$ чистой дистиллированной воды.

*Окончательный расчет.* Из результатов опыта 2 вычитают результат опыта 3. Если в ходе опыта 2 делалось разведение образца, то результат вычитания умножают на количество раз степени разведения.

Чтобы перевести полученную концентрацию восстанавливающих примесей в содержание кислорода в общепонятных единицах, необходимо её умножить на эквивалентную массу или объём кислорода.

Для этого необходимо вспомнить, что 1 моль кислорода ($O_2$) имеет массу 32 г = 32000 мг и занимает (при н. у.) объём 22,4 дм$^3$ = 22400 см$^3$. То есть на каждую единицу концентрации окислителя будет приходиться $^1/_4$ моль/дм$^3$ молекулярного кислорода, что соответствует коэффициенту пересчета 32000 / 4 = 8000 мг/моль-экв, или 22400 / 4 = = 5600 см$^3$/моль-экв.

*Пример расчета.* Пусть на 10 см$^3$ 0,01 н. щавелевой кислоты для расчета точной концентрации пошло 10,3 см$^3$ марганцовки. Тогда точная концентрация $KMnO_4$ равна:

$$N(KMnO_4) = 0{,}01 \text{ н.} \cdot 10 \text{ см}^3 : 10{,}3 \text{ см}^3 = 0{,}009709 \text{ н.}$$

Пусть в опыте 2 воду разводить не пришлось и пошло 5,25 см$^3$ марганцовки на окончательное титрование, а в фоновом опыте 0,65 см$^3$.

$$N_{\text{примесей}} = \frac{0{,}009709 \text{ н.} \cdot (10 \text{ см}^3 + 5{,}25 \text{ см}^3) - 0{,}01 \text{ н.} \cdot 10 \text{ см}^3}{100 \text{ см}^3} =$$

$$= 0{,}000481 \text{ н.(моль-экв / дм}^3\text{)}$$

$$N_{\text{фон}} = \frac{0{,}009709 \text{ н.} \cdot (10 \text{ см}^3 + 0{,}65 \text{ см}^3) - 0{,}01 \text{ н.} \cdot 10 \text{ см}^3}{100 \text{ см}^3} =$$

$$= 0{,}000034 \text{ н.(моль-экв / дм}^3\text{).}$$

Разницу 0,000481 – 0,000034 = 0,000447 моль-экв/дм$^3$ умножать на степень разведения не нужно, так как не разводили, надо только перевести эту концентрацию (нормальность) восстанавливающих примесей в необходимое для их окисления количество кислорода, выраженное в общепонятных единицах измерения.

$$T(O_2) = 0{,}000447 \text{ моль-экв/дм}^3 \cdot 8000 \text{ мг/моль-экв} = 3{,}6 \text{ мг/дм}^3.$$

$$V(O_2, \text{ н. у.}) = 0{,}000447 \text{ моль-экв/дм}^3 \cdot 5600 \text{ см}^3\text{/моль-экв} =$$

$$= 2{,}5 \text{ см}^3\text{/дм}^3.$$

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алекин, О. А. Основы гидрохимии: учеб. пособие / О. А. Алекин. – Л.: Гидрометеоиздат, 1970. – 296 с.

2. Водная стратегия Республики Беларусь на период до 2030 года, РУП «ЦНИИ комплексного изучения водных ресурсов», Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды РБ, Минск, http://www.minpriroda.gov.by/ru/new_url_1649710582-ru/.

3. Власов, Б. П. Антропогенная трансформация озер Беларуси / Б. П. Власов. – Минск, 2004. – 78 с.

4. Логинов, В. Ф. Водный баланс речных водосборов Беларуси / В. Ф. Логинов, А. А. Волчек. – Минск: Тонпик, 2006. – 146 с.

5. Методы химического анализа объектов природной среды / А. А. Федоров [и др.]. – М.: КолосС, 2008. – 118 с.: ил.

6. Никаноров, А. М. Гидрохимия: учебник / А. М. Никаноров. – СПб.: Гидрометеоиздат, 2001. – 444 с.

7. Решетняк, О. С. Гидрохимия и охрана водных ресурсов : учеб. пособие / О. С. Решетняк, А. М. Никаноров е. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Южный федеральный университет, 2018. – 135 с.: ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=500005 (дата обращения: 15.02.2025).

8. Справочник по гидрохимии / под ред. А. М. Никанорова. – Л.: Гидрометеоиздат, 1989. – 392 с.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

## ПРОТОКОЛ
исследования качества воды

Наименование источника (водоема)_____
Место взятия пробы_____
Кем взята проба_____
Дата (число, час) взятия пробы_____
Условия хранения (продолжительность, температура)
_____
Дата и время проведения анализа _____

**Определяемые показатели и результаты анализов**

| Показатели | Используемый метод (оборудование) | Результат |
|---|---|---|
| | | |
| | | |
| | | |

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ** (выводы) _____
_____
Подпись _____ Дата _____

**Дополнительные исследования** (при подозрении на загрязненность воды)
Предполагаемые промышленные и сельскохозяйственные загрязнения
_____

**Результаты дополнительных анализов**

| Показатели | Используемый метод (оборудование) | Результат |
|---|---|---|
| | | |
| | | |
| | | |

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ** (выводы) _____
_____
Подпись _____ Дата _____

Приложение 2

**Основные гидрохимические показатели для прудового рыбоводства (карп и растительные рыбы)**

| Показатели | Ед. изм. | Технологическая норма | Допустимые значения, до |
|---|---|---|---|
| Температура | °С | Температура поступающей воды не должна иметь перепад более чем на 5 °С относительно воды в прудах. Максимальные значения не должны превышать 28 °С | |
| Запах | | Вода не должна иметь посторонних запахов и придавать их мясу рыб | |
| Цветность | нм | 550–580 | 540–600 |
| Прозрачность | | 0,5 глубины водоема | 0,3 глубины водоема |
| Взвешенные вещества | мг/дм$^3$ | До 25,0 | |
| Водородный показатель | pH | 6,5–8,5 | Нижний предел – 6,5–5,5, верхний предел – 9,0, в полуденное время – до 9,5 |
| Кислород растворенный | мг/дм$^3$ | 5,0–8,0 | Кратковременное понижение к утру не ниже 2 |
| Углекислота | мг/дм$^3$ | До 10 | 30 |
| Сероводород растворенный | мг/дм$^3$ | Отсутствие | Отсутствие |
| Окисляемость перманганатная | мгО/дм$^3$ | 10–15 | 30,0 |
| Аммиак растворенный | мг/дм$^3$ | 0,01–0,07 | 0,1 |
| Аммонийный азот | мгN/дм$^3$ | 0,5 | До 1 при pH = 8,0 и менее |
| Нитриты | мгN/дм$^3$ | 0,08 | 0,2 |
| Нитраты | мгN/дм$^3$ | 0,2–1,0 | 3,0 |
| Щелочность | мг-экв/дм$^3$ | 1,5–3,0 | 0,5 |
| Жесткость | мг-экв/дм$^3$ | 1,5–7,0 | |
| Хлориды | мг/дм$^3$ | До 30 | 150 |
| Сульфаты | мг/дм$^3$ | 20–30 | 100–1000 |
| Фосфаты | мгР/дм$^3$ | 0,1 | 0,5 |
| Железо общее | мг/дм$^3$ | До 1,8 | 3,5 |

Приложение 3

**Основные гидрохимические показатели для форелевого рыбоводства**

| Показатели | Ед. изм. | Технологическая норма | Допустимые значения, до |
|---|---|---|---|
| Температура | °С | Температура поступающей воды не должна иметь перепад более чем на 5 °С относительно воды в прудах. Максимальные значения не должны превышать 20 °С | |
| Запах | | Вода не должна иметь посторонних запахов и придавать их мясу рыб | |
| Цветность | градус | До 30 | |
| Прозрачность | м | Не менее 1,5 | |
| Взвешенные вещества | мг/дм$^3$ | До 10,0 | |
| Водородный показатель | pH | 7,0–8,0 | |
| Кислород растворенный | мг/дм$^3$ | Не ниже 9,0 | Не допустимо даже кратковременно ниже 6,0 |
| Углекислота | мг/дм$^3$ | До 10 | 30 |
| Сероводород растворенный | мг/дм$^3$ | Отсутствие | Отсутствие |
| Окисляемость перманганатная | мгО/дм$^3$ | 6,0–10 | 15,0 |
| Аммиак растворенный | мг/дм$^3$ | 0,01–0,07 | 0,1 |
| Аммонийный азот | мгN/дм$^3$ | 0,2 | 0,5 |
| Нитриты | мгN/дм$^3$ | 0,05 | 0,1 |
| Нитраты | мгN/дм$^3$ | 0,5 | 1,0 |
| Щелочность | мг-экв/дм$^3$ | 1,5–3,0 | 0,5 |
| Жесткость | мг-экв/дм$^3$ | 1,5–7,0 | |
| Хлориды | мг/дм$^3$ | До 30 | 150 |
| Сульфаты | мг/дм$^3$ | 20–30 | 100–1000 |
| Фосфаты | мгР/дм$^3$ | 0,05 | 0,3 |
| Железо общее | мг/дм$^3$ | До 0,5 | |

Приложение 4

**Основные показатели химического состава воды для прудовых хозяйств**

| Показатель | Карповые | Лососевые | Осетровые |
|---|---|---|---|
| Кислород, мг/дм$^3$ – не менее | 5–6,0 | 8,0 | 6,0 |
| Углекислота, мг/дм$^3$ – до | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| Активная реакция (pH) | 7–8 | 7–8 | 7–8 |
| Щелочность, мэкв – от | 1,8–2,0 | 1,8–2,0 | 1,8–2,0 |
| Жесткость общая,<br>немецкий градус | 5,0–8,0<br>5,0–20,0 | 8,0–12,0<br>5,0–15,0 | 6,0–8,0<br>5,0–15,0 |
| Азот, мг/дм$^3$ – до:<br>альбуминоидный | <br>1,0 | <br>0,5 | <br>0,5 |
| аммонийный | 1,0 | 0,5 | 0,5 |
| нитраты | 0,1 | 0,01 | 0,1 |
| нитриты | 2,0 | 1,0 | 1,0 |
| Фосфаты, мг $P_2O_5$ – до | 1,0 | 0,2 | 0,3 |
| Хлориды, мг с 1/дм$^3$ – менее | 10,0 | 5,0 | 10,0 |
| Сульфаты, мг $SO_4^{2-}$/дм$^3$ – менее | 10,0 | 5,0 | 10,0 |

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ ..... 3
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ..... 4
**Раздел I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГИДРОХИМИИ** ..... 5
1. ИЗУЧЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ ..... 5
1.1. Гидрохимия как наука. Состояние водных ресурсов в Беларуси ..... 5
1.2. Актуальность вопроса охраны водных ресурсов ..... 12
1.3. Физические свойства воды ..... 15
1.4. Ионообменные процессы в водных растворах ..... 21
1.5. Количественный состав растворов ..... 30
1.6. Физико-химические свойства растворов ..... 31
1.7. Химический состав и минерализация воды ..... 41
1.8. Изменение химического состава воды озер во времени ..... 47
1.9. Факторы, определяющие химический состав природных вод ..... 49
1.10. Классификация вод по их химическому составу ..... 51
1.11. Классификация по минерализации ..... 53
1.12. Гидрохимия рек ..... 55
1.13. Гидрохимия озер, прудов, водохранилищ ..... 58
1.14. Методы отбора проб, консервации, хранения и анализа проб ..... 65
1.15. Источники загрязнения водоемов и их классификация ..... 69
2. МЕТОДИКА РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАЧЕТНЫХ ЗАДАНИЙ ..... 82
3. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ «ГИДРОХИМИЯ» ..... 101
**Раздел II. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ** ..... 106
1. ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА ..... 107
1.1. Посуда общего назначения ..... 107
1.2. Мерная посуда ..... 108
1.3. Посуда специального назначения ..... 109
1.4. Посуда из фарфора ..... 110
2. ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ..... 111
2.1. Металлическое оборудование ..... 111
2.2. Нагревательные приборы ..... 112
2.3. Электрические и электроизмерительные приборы ..... 114
2.4. Весы и взвешивание химических веществ ..... 115
3. ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ..... 116
3.1. Измерение температуры ..... 116
3.2. Наполнение сосудов газом ..... 116
3.3. Фильтрование с бумажным фильтром ..... 117
3.4. Приготовление растворов ..... 118
3.5. Упаривание растворов ..... 119
3.6. Микроскопические исследования ..... 120
3.7. Сушка ..... 120
3.8. Мытье посуды ..... 121
4. ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ..... 122
Лабораторная работа 1. Отбор проб ..... 125
Лабораторная работа 2. Определение физических свойств воды ..... 127
Лабораторная работа 3. Определение водородного показателя (pH) ..... 138

Лабораторная работа 4. Определение щелочности воды ..... 139
Лабораторная работа 5. Определение кислотности воды ..... 141
Лабораторная работа 6. Определение растворенного кислорода в воде ..... 143
Лабораторная работа 7. Определение биохимического потребления кислорода ..... 151
Лабораторная работа 8. Определение окисляемости воды перманганатным методом ..... 155
Лабораторная работа 9. Определение общей жесткости воды ..... 159
Лабораторная работа 10. Определение временной жесткости воды ..... 165
Лабораторная работа 11. Качественный анализ воды на катионы и анионы ..... 166
Лабораторная работа 12. Определение общего содержания железа колориметрическим методом с ортофенантролином ..... 170
Лабораторная работа 13. Определение ионов аммония визуально-колориметрическим методом с реактивом Несслера ..... 172
Лабораторная работа 14. Определение содержания фосфатов фотометрическим методом ..... 173
Лабораторная работа 15. Определение сульфатов ..... 176
Лабораторная работа 16. Определение хлоридов ..... 177
Лабораторная работа 17. Определение нитритов ..... 179
Лабораторная работа 18. Определение нитратов ..... 181
Лабораторная работа 19. Исследование кислородного режима природных вод ..... 182
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК ..... 193
ПРИЛОЖЕНИЯ ..... 194

Учебное издание

**Поддубная** Ольга Владимировна
**Ковалева** Ирина Владимировна
**Максименко** Наталья Васильевна и др.

ГИДРОХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Редактор *Е. П. Савчиц*
Технический редактор *Н. Л. Якубовская*

Подписано в печать 14.07.2025. Формат 60×84 $^{1}/_{16}$. Бумага офсетная.
Ризография. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 11,62. Уч.-изд. л. 10,13.
Тираж 40 экз. Заказ .

Белорусская государственная сельскохозяйственная академия.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/52 от 09.10.2013.
Ул. Мичурина, 13, 213407, г. Горки.

Отпечатано в Белорусской государственной сельскохозяйственной академии.
Ул. Мичурина, 5, 213407, г. Горки.