

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования

**Санкт-Петербургский государственный технологический  
университет растительных полимеров**

---

# **ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**Учебно-методическое пособие**

Санкт-Петербург  
2009

14-13

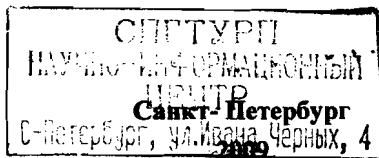
**Федеральное агентство по образованию**

**Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования**

**«Санкт-Петербургский государственный технологический  
университет растительных полимеров»**

# **ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**Учебно-методическое пособие**



Дягилева А.Б., Лоренцсон А.В., Чернобережский Ю.М. Химия окружающей среды: учебно-методическое пособие / СПб ГТУ РП-СПб., 2009. -58 с.

Учебно-методическое пособие содержит минимум теоретического материала, необходимого для выполнения практических задач, и описание лабораторных работ по определению основных показателей качества природных и сточных вод.

Предназначено для студентов всех форм обучения по специальности 280201 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» и направлению 280200 «Защита окружающей среды».

Рецензенты: доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры «Гражданского строительства и прикладной экологии» ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» Л.М. Молодкина;

канд. хим. наук, доцент кафедры коллоидной химии СПбГУ  
М.А. Сняжкова

Рекомендовано Редакционно-издательским советом в качестве учебно-методического пособия.

© ГОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров", 2009  
© Дягилева А.Б., Лоренцсон А.В., Чернобережский Ю.М., 2009

## Введение

Под качеством воды понимают совокупность ее свойств, обусловленных видом и концентрацией содержащихся в воде примесей. При оценке качества воды существенную роль играет не только природа примесей, но и их физико-химическое состояние.

Для определения качества природных, питьевых и сточных вод требуется проведение большого количества разнотипных анализов - химических, физико-химических, санитарно-бактериологических. Набор столь разнохарактерных определений обусловлен сложностью состава примесей воды и большим разнообразием целей, для которых выполняется анализ.

Многие показатели, такие как окисляемость, сухой остаток, прозрачность и т.д. являются комплексными и характеризуют наличие в воде примесей, различных по своей природе и по степени дисперсности. Другие показатели оценивают содержание в воде определенных веществ. При оценке питьевых, природных и сточных вод есть показатели, общие для всех категорий воды и специфические, необходимые для характеристики той или иной воды.

Основными задачами, решаемыми на основе анализов, являются:

- оценка санитарно-токсикологического состояния воды;
- определение пригодности воды для конкретного вида потребления;
- определение степени и характера загрязненности;
- выявление возможности тех или иных методов очистки;
- управление процессами очистки воды и контроль работы сооружений;
- оценка эффективности работы отдельных водоочистных сооружений и всей станции в целом.

В зависимости от поставленной цели для анализа отбирают разовые или средние за определенный промежуток времени (смена, сутки) пробы. Результаты анализа выражают в мг/л, а для некоторых показателей - мг-экв/л.

## Формирование состава природных вод

В качестве источников водоснабжения используются пресные воды, как подземные, так и поверхностные. К подземным водам относятся грунтовые, межпластовые ненапорные и напорные (артезианские), карстовые воды, состав которых определяется условиями залегания и питания (см. курс гидрогеологии). Химический состав подземных вод формируется в результате таких процессов,

как выщелачивание горных пород, растворение, сорбция, ионный обмен и т.д. Защищенность артезианских водоносных горизонтов обеспечивает постоянство состава воды и почти полное отсутствие в них микроорганизмов.

Отличительной особенностью поверхностных вод является непостоянство их состава по сезонам года. На процесс формирования состава поверхностных вод влияет множество факторов. Важнейшие из них – взаимодействие атмосферных осадков, попадающих в водоисточник, с загрязненным воздухом и почвенным покровом, биологические процессы в водоемах с участием гидробионтов и деятельность человека (регулирование речного стока, ирригация, судоходство, сброс сточных вод и т.д.).

В природных водах обнаружено более половины известных химических элементов. По своей природе примеси воды подразделяются на минеральные и органические, находящиеся в воде во взвешенном, коллоидном и истинно растворенном состоянии.

Для подземных источников водоснабжения характерно небольшое содержание или отсутствие органических примесей, повышенная минерализация, иногда присутствие газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ).

Среди поверхностных источников водоснабжения различают водоемы с малой минерализацией: содержание солей до 200 мг/л, средней – 200÷500 мг/л и повышенной – 500÷1000 мг/л. Около 90 % общего солесодержания приходится на главные ионы :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ . По классификации О.А. Алекина, природные воды в зависимости от преобладающего аниона подразделяются на три класса: гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные. Внутри класса выделяются группы с преобладающим катионом: натриевая, кальциевая и магниевая.

Содержание органических веществ в поверхностных водах изменяется в широких пределах. Органическое вещество образуется в самом водоеме (развитие водорослей) и приносится в него с ливневыми и тальми водами с площади водосбора. Максимум органических веществ наблюдается обычно в период паводков. Большая часть органических веществ представляет собой гумус. Водный гумус образуется а процессе разложения остатков водных растений. Кроме того, гумусовые вещества попадают в водоемы в результате вымывания из почвы. Почвенный гумус состоит из нерастворимой части гуминовых и фульвокислот. Гуминовые кислоты с молекулярной массой

1200-1400 и содержанием углерода 58 % могут образовывать в воде взвеси, коллоидные и истинные растворы. Фульвокислоты – также высокомолекулярные соединения, содержат меньше углерода – 45÷48 %, более диссоциированы и могут присутствовать в воде в коллоидном и истинно растворенном состоянии. Переходя из почвы в воду, гумусовые вещества окрашивают ее в желтый или коричневый цвет в зависимости от их концентрации.

Следует отметить, что во всех подземных и поверхностных водоисточниках качество воды разное. Нет двух одинаковых по качеству воды рек, двух артезианских скважин, двух колодцев. Более того, в каждом водоисточнике, особенно поверхностном, характер воды меняется с течением времени.

Качество воды оценивается комплексом показателей, определяющих те или иные ее свойства. Большинство показателей, характеризующих качество воды, применяется для оценки воды любого происхождения и назначения. К ним относятся: температура, реакция среды, кислотность, щелочность, цветность, мутность, запахи и привкусы, сухой остаток, ионный состав, жесткость, окисляемость, взвешенные вещества, химическое потребление кислорода (ХПК), биохимическое потребление кислорода (БПК) и т.д.

Настоящие методические указания рассматривают методы определения основных показателей природных вод.

## Лабораторная работа N 1. Определение органолептических свойств воды. Цветность и мутность воды

### 1. Общие положения

Чистые природные воды почти бесцветны. Причиной окраски природных вод обычно являются вещества, извлекаемые водой из торфа, гумуса, болотной почвы, отмерших растений. **Цветность** – показатель, обусловленный наличием в воде гуминовых и фульвокислот и их растворимых солей, а также присутствием соединений железа, измеряется в градусах платино-кобальтовой шкалы ( $^{\circ}\text{ПКШ}$ ).

Количество примесей в воде, обуславливающих цветность, зависит от многих факторов и главным образом от наличия торфяников в бассейне водоисточника. Цветность воды определяется после предварительного отстаивания пробы или в фильтрате. При массовом развитии водорослей в поверхностных водоемах вода может приобретать различные оттенки, однако на величину показателя "цветность" это не должно влиять, т.к. при фильтровании

воды клетки водорослей задерживаются на фильтре.

Следует отметить, что нет прямого соответствия между цветностью и количеством органических веществ, вызывающих окраску. Поэтому цветность выражают не в весовых концентрациях какого-то вещества, а в градусах платино-кобальтовой шкалы. Измерение производится путем сравнения пробы со стандартным раствором, приготовленным из смеси солей хлорплатината калия  $K_2PtCl_6$  и хлорида кобальта  $CoCl_2$ . *Окраска воды, соответствующая окраске стандартного раствора, который содержит 0,1 мг платины в 1 мл, оценивается 1 градусом цветности.*

Поскольку хлорплатинат калия достаточно дорог и труднодоступен для производственных лабораторий, то на практике обычно используют стандартный раствор, содержащий бихромат калия ( $K_2Cr_2O_7$ ) и сульфат кобальта ( $CoSO_4$ ). Цветность этого раствора соответствует  $500^0$  ПКШ.

Допустимая цветность питьевой воды должна быть не более 20 градусов платино-кобальтовой шкалы (СанПиН 2.1.4.559-96). Цветность вод, содержащих значительные количества взвешенных веществ, определяют после отстаивания.

Основными методами определения цветности являются:

- 1) сравнение воды на фотоэлектроколориметре со стандартными растворами, содержащими бихромат калия и сульфат кобальта.
- 2) визуальное сравнение воды с теми же стандартными растворами.

При фотометрическом определении исследуемую воду, при необходимости профильтрованную, помещают в кювету с длиной оптического пути 5÷10 см и фотометрируют при длине волны  $\lambda=364$  нм. Величину цветности определяют по калибровочному графику. Цветность поверхностных вод колеблется в больших пределах от 35 до  $60^0$  ПКШ, в отдельных случаях достигает  $200^0$  ПКШ и выше.

### Основы теории светопоглощения

**Поглощением света** называется явление уменьшения энергии световой волны при ее распространении в веществе, происходящее вследствие преобразования энергии волны во внутреннюю энергию вещества или в энергию вторичного излучения, имеющего другой спектральный состав и иные направления распространения (фотолюминесценция). Поглощение света может вызывать нагревание вещества, возбуждение и ионизацию атомов или молекул, фотохимические реакции и др. процессы в веществе.

Поглощение света описывается *законом Бугера – Ламберта – Бера*, согласно которому интенсивность  $I$  плоской волны монохроматического света уменьшается по мере прохождения через поглощающую среду по экспоненциальному закону:

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot l \cdot C},$$

где  $I_0$ ,  $I$  – соответственно интенсивность падающего света и прошедшего слой среды толщиной  $l$ ;

$k$  – коэффициент экстинкции, который зависит от химической природы и состояния поглощающей среды и от длины волны света  $\lambda$ .

$C$  – концентрация растворенного вещества.

Прологарифмировав это уравнение, получим:

$$2.3 \cdot \lg \frac{I_0}{I} = k \cdot l \cdot C;$$

перенесем 2,3 в правую часть уравнения и получим:

$$\lg \frac{I_0}{I} = k' \cdot l \cdot C = D \quad (k' = \frac{k}{2.3}),$$

где  $D$  – это **оптическая плотность раствора**, равная десятичному логарифму отношения интенсивности падающего света к интенсивности прошедшего света.

Из последнего выражения следует, что оптическая плотность линейно зависит от концентрации вещества в растворе.

Следует отметить, что при наличии в воде коллоидных и взвешенных частиц оптическая плотность  $D(\lambda)$  является суммой оптической плотности растворенных веществ  $D_p(\lambda)$ , связанной с абсорбцией света, и оптической плотности взвешенных (и коллоидных) частиц  $D_{вз}(\lambda)$ , связанной со светорассеянием:

$$D(\lambda) = D_{вз}(\lambda) + D_p(\lambda).$$

Предполагается, что при  $\lambda = 540$  нм (где ведется определение мутности), абсорбция света гумусовыми веществами равно нулю, поэтому  $D(540) = D_{вз}(540)$ .

Оптическая плотность взвеси определяется уравнением, известным из курса коллоидной химии:

$$D_{вз}(\lambda) = K C l d^3 / (d^4 + \alpha \lambda^4),$$

где  $C$  – концентрация взвеси;

$l$  – длина оптического пути;  
 $d$  – средний диаметр частиц;  
 $\lambda$  – длина волны;

$K$  и  $\alpha$  – константы, зависящие от природы взвеси и метода измерения.

Отсюда следует, во-первых, что если дисперсность примесей воды не совпадает с дисперсностью эталонной суспензии (по которой строится калибровочная кривая для определения мутности), то и истинная концентрация взвешенных (коллоидных) примесей воды не равна концентрации, определенной по калибровочному графику.

Во-вторых, если известен размер частиц примесей в воде, то, определив  $D_{вз}(540)$ , можно рассчитать  $D_{вз}(364)$ . Затем вычесть полученное значение из суммарной оптической плотности  $D(364)$  (измеренной на фотометре) и найти  $D_p(364)$ . Отсюда по калибровочной прямой  $D_p(364) = f(\text{цветности})$  можно определить истинное значение цветности воды.

Если размер примесей неизвестен, но они относятся к коллоидной области (т.е.  $d^4 \ll \alpha \lambda^4$ ), то  $\lg D_{вз} = K' \cdot \lg \lambda$ , тогда можно инструментально определить зависимость  $D=f(\lambda)$  в диапазоне 350÷600 нм, построить ее в координатах  $\lg D - \lg \lambda$ , выделить линейный участок в длинноволновом диапазоне и продлить его в область более коротких длин волн (до 350 нм). Полученная линейная зависимость отвечает спектру светорассеяния в дулогарифмических координатах. Из точки, соответствующей  $\lg 364$ , следует провести отрезок до пересечения с полученной прямой и по значению  $\lg D_{вз}(364)$  найти  $D_{вз}(364)$ . Затем по разности  $D(364) - D_{вз}(364)$  можно найти  $D_p(364)$ , т.е. оптическую плотность, отвечающей цветности пробы.

Если не вносить поправку на вклад светорассеяния при определении цветности пробы оптическим путем, то практически всегда будут получаться завышенные данные, поскольку фильтрация природной воды через бумажный или стеклянный фильтр не освобождает ее от коллоидных примесей, на которых будет рассеиваться свет. Эффективное удаление можно обеспечить, применяя мембранные фильтры.

Следует отметить, что удаление коллоидных примесей не всегда является целесообразным, т.к. окрашенные соединения сами могут находиться в коллоидном виде или присутствовать в составе коллоидных частиц (например, адсорбироваться на их поверхности). Так, вполне достаточно определить

суммарное значение цветности воды на входе в водоочистные сооружения при длине волны  $\lambda = 364$  нм и по этому параметру вести технологические расчеты по определению требуемой дозы коагулянта для реагентной обработки воды.

При контроле воды на выходе из очистных сооружений при подаче ее потребителю и при использовании природной воды из подземных источников назрела необходимость введения такого отдельного показателя, как концентрация коллоидных примесей. Концентрацию коллоидных частиц, а также их распределение по размерам можно определять с помощью поточного ультрамикроскопа или нефелометрически.

**Мутность** природной воды обусловлена наличием нерастворенных и коллоидных веществ неорганического (глина, песок, гидроксид железа) и органического (илы, микроорганизмы, планктон, нефтепродукты) происхождения. Поэтому объективно определить цвет проб, содержащих примеси, обуславливающие мутность, довольно трудно. Если объективное определение цвета провести нельзя, оттенок и интенсивность цвета описывают словесно.

Измеряют мутность также различными методами, основанными на сравнительной оценке исследуемой пробы со стандартным раствором, мутность которого создается внесением в дистиллированную воду стандартной суспензии диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  (ГОСТ 3351-74). *Результаты определения мутности выражают в мг/л, диапазон измерений 0 ÷ 5 мг/л.* В речных водах мутность, как правило, выше, чем в подземных водах. В период паводков мутность речных вод может достигать десятков тысяч миллиграммов в 1 л. В питьевой воде мутность, согласно действующим санитарным нормам, должна быть не выше 1,5 мг/л.

Наличие в воде нерастворимых и коллоидных примесей можно оценить и по степени прозрачности пробы. Определение прозрачности проводят "по шрифту" либо "по кресту" в цилиндрах из бесцветного стекла высотой 30÷50 см с плоским дном. Цилиндры с исследуемой водой помещают над контрольным шрифтом или крестом, нанесенным черными линиями толщиной 1 мм. Максимальная высота столба воды в сантиметрах, сквозь который отчетливо различается шрифт или крест и есть прозрачность воды "по шрифту" или "по кресту".

При фотометрическом определении используют фотометр, кюветы с длиной оптического пути 5÷10 см. Измеряют оптическую плотность  $D = \lg(I_0/I)$ ,

где  $I_0$  и  $I$  – интенсивность света до и после его прохождения через слой раствора, суспензии или вещества при длине волны  $\lambda=540$  нм.

При нефелометрическом определении измеряют интенсивность светорассеяния.

### Основы теории рассеяния света

Согласно современной теории света, всякая точка среды, которой достиг фронт световой волны, становится источником излучения вторичных волн. Вторичные волны, посылаемые различными точками среды, интерферируют между собой, обуславливая ту или иную картину распределения интенсивности светового потока в пространстве.

Под интенсивностью светового потока следует понимать количество энергии, протекающее в единицу времени через единицу сечения и приходящееся на единичный телесный угол.

В однородном веществе интерференция вторичных волн приводит к прямолинейному распространению света. Не так обстоит дело, если среда оптически неоднородна. Оптическая неоднородность может быть вызвана различными причинами: флуктуациями плотности и концентрации, присутствием посторонних примесей. Среда, в которой число оптических неоднородностей велико, а размеры их незначительны, называется мутной. Распространение света в неоднородной среде не является прямолинейным. Свет наблюдается в большей или меньшей степени по всем направлениям, т. е. рассеивается.

Суммарный поток энергии, рассеянной частицей во всех направлениях, отнесенный к единице интенсивности падающего потока, называется коэффициентом рассеяния и обозначается символом  $K_p$ . Рассеяние света характеризуется величиной интенсивности светового потока, рассеянного в различных направлениях. Векторная диаграмма, показывающая распределение интенсивности рассеянного света по всем направлениям, называется индикатриссой рассеяния.

Изучение рассеяния света важно для суждения о величине и форме частиц коллоидной дисперсности, которые слишком малы для непосредственного исследования их с помощью обычного микроскопа. На явлении рассеяния света основан ряд методов определения размера и формы частиц: с использованием ультрамикроскопа, фотоэлектроколориметра, нефелометра и поляриметра. В ультрамикроскопе каждая частица обнаруживается в отдельности в виде

светящейся точки или системы дифракционных колец. В остальных методах величина частицы оценивается на основании измерений интенсивности светового потока и степени поляризации в различных направлениях при рассеянии света в мутной среде. В совокупности эти методы дают возможность составить более или менее ясное представление и о форме частиц.

Распределение интенсивности рассеянного света в золях и суспензиях зависит от размера и формы частиц, длины волны падающего света и от показателей преломления частиц и среды.

Зависимость степени поляризации рассеянного света от направления рассеяния также определяется размером и формой частиц.

Впервые теоретическое объяснение рассеянию света сферическими непроводящими частицами было дано Рэлеем. Согласно теории Рэлея, интенсивность рассеяния естественного света описывается уравнением:

$$I = I_0 \cdot \frac{9\pi^2 V^2}{\lambda^4 a^2} \cdot \left[ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right]^2 \cdot \left( \frac{1 + \cos^2 \beta}{2} \right), \quad (1)$$

где  $I_0$  – исходная интенсивность света;

$V$  – объем частицы;

$a$  – расстояние от центра частицы до точки наблюдения;

$m$  – отношение показателя преломления частицы к показателю преломления среды;

$\lambda$  – длина волны света в среде:  $\lambda = \frac{\lambda_v}{n}$ , где  $\lambda_v$  – длина волны света в вакууме,  $n$  – показатель преломления среды;

$\beta = 180 - \theta$  ( $\theta$  – угол между направлением падающего луча и рассеянного в данном направлении – см. рис. 1).

Из формулы (1) следует, что интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны падающего луча. Этим объясняется тот факт, что рассеянный достаточно малыми частицами свет при наблюдении сбоку имеет голубоватый оттенок, а проходящий – приобретает красноватую окраску.

Интенсивности рассеяния света в плоскостях координат, при направлении падающего луча в отрицательном направлении оси  $OZ$  (рис. 1), будут подчиняться следующим зависимостям: в плоскости  $XOY$ , перпендикулярной направлению падающего луча ( $\beta=90^\circ$ ),  $I \approx \text{const}$ . Индикатрисса рассеяния будет представлять собой окружность (рис. 2). В плоскостях  $\bar{X}OZ$  и  $\bar{Y}OZ$ :  $i \approx i + \cos^2 \rho$ .

Таким образом, согласно теории Рэля, индикатрисса рассеяния естественного света симметрична в направлении распространения падающего луча и в направлении, ему перпендикулярном.

Для вычисления коэффициента рассеяния  $K_p$  необходимо, согласно определению, проинтегрировать индикатриссу рассеяния по всем направлениям и отнести полученную величину к единице интенсивности падающего потока.

Теория Рэля применима при следующих условиях:

а) должно соблюдаться определенное соотношение между размером частицы и длиной волны света, а именно – отношение периметра частицы к длине волны не должно превышать 0,3. Соотношение это обычно называется характеристическим параметром частицы и обозначается символом  $\rho$ :

$$\rho = \frac{2\pi \cdot r}{\lambda} = \frac{z}{4}, \text{ где } z = \frac{8\pi \cdot r}{\lambda} \quad (2)$$

б) частица не должна заметно поглощать свет. Вследствие этого условия теория приложима к золям диэлектриков и не может быть применима к золям металлов.

Когда величина  $\rho$  становится больше, чем 0,3, интенсивность рассеянного света перестает быть пропорциональной  $V^2$ . Зависимость интенсивности от  $1/\lambda^4$  переходит постепенно в зависимость  $1/\lambda^2$ . Вследствие этого свет, рассеянный такими золями в боковом направлении, теряет голубоватый оттенок и переходит в молочно-белый. Зависимость интенсивности рассеянного света от направления рассеяния приобретает более сложный характер.

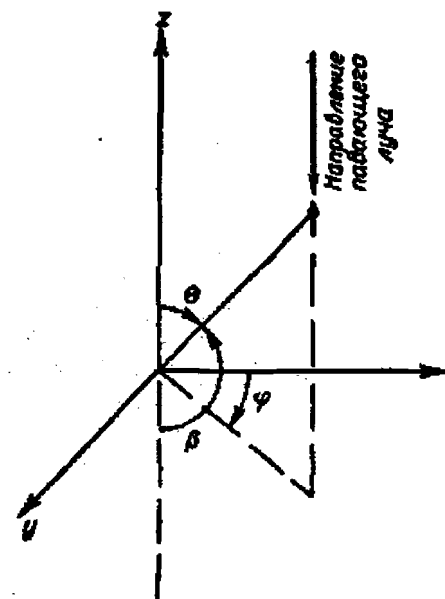


Рис. 1. Схема хода лучей

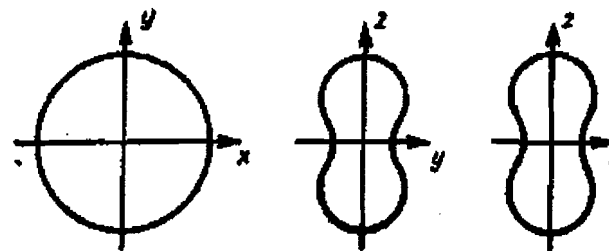


Рис. 2. Индикатриссы рассеяния естественного света малой сферической частицей

По мере укрупнения частиц индикатрисса рассеяния все больше теряет свою симметричность. Изменение индикатриссы рассеяния по мере увеличения  $\rho$  изображено на рис. 3. Впоследствии теория Рэля была распространена и на более крупные частицы.



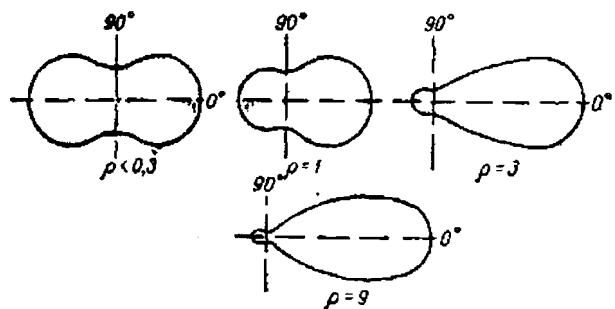


Рис. 3. Изменение формы индикатриссы рассеяния света сферической частицей в плоскостях  $yoz$  и  $xoz$  по мере ее укрупнения

Зависимость поляризации естественного света от направления также связана с размером частиц.

В случае достаточно малых частиц (применимость теории Рэлея) естественный свет будет полностью поляризован в направлении, перпендикулярном направлению падающего луча, а в направлении распространения луча останется неполяризованным. В промежуточных направлениях рассеянный свет частично поляризован. Зависимость степени поляризации от угла наблюдения в этом случае выражается кривой, изображенной на рис. 4.

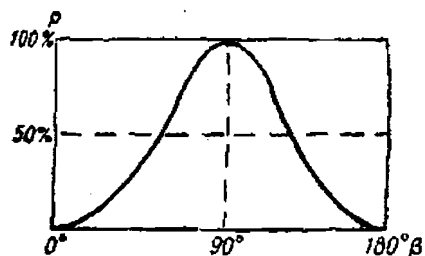


Рис. 4. Зависимость степени поляризации рассеянного света от угла наблюдения

При падении естественного света на систему, состоящую из более крупных частиц ( $\rho > 0,3$ ), полной поляризации не наблюдается вообще. Область максимальной поляризации смещается в сторону источника света.

Нарушение сферичности формы, в свою очередь, приводит к изменению зависимости как интенсивности рассеяния, так и степени поляризации от направления рассеяния. Суммарная световая энергия, рассеиваемая

стержневидной или дискообразной частицей, меньше, чем рассеиваемая малой сферической частицей того же объема.

Это отклонение от сферической формы, т. е. анизодиаметричность частицы, может быть оценено введением некоторой функции  $q$ , зависящей от соотношения осей частицы (анизодиаметрическая частица уподобляется эллипсоиду вращения). Индикатрисса рассеяния такой частицы отличается от индикатриссы сферических частиц. Большое значение при этом имеет направление, в котором послан падающий луч. Если падающий луч послан вдоль оси симметрии эллипсоида вращения частицы, то в случае малой частицы ( $\rho < 1$ ) индикатрисса делается более узкой, но не теряет симметричности. Для больших частиц в данных условиях индикатрисса вытягивается вперед (так же как при укрупнении сферических частиц). Если падающий свет направлен перпендикулярно оси симметрии, то индикатрисса рассеяния зависит по-иному от направления наблюдения. На рис. 5а указаны индикатриссы рассеяния частиц при направлении падающего луча вдоль оси симметрии эллипсоида, на рис. 5б – перпендикулярно оси симметрии в плоскости, включающей ось симметрии и направление падающего луча.

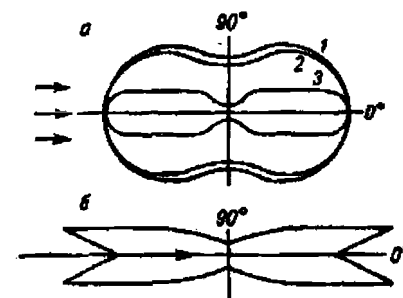


Рис. 5. Формы индикатриссы рассеяния света в зависимости от анизодиаметрии частиц и направления падения луча:

- а – луч послан вдоль оси симметрии частицы:
- 1 – частица сферическая; 2 – частица анизодиаметрическая (отношение осей 2:3); 3 – частица анизодиаметрическая (отношение осей 1:10);
- б – луч послан перпендикулярно оси симметрии частицы; частица анизодиаметрическая (отношение осей 1 : 10)

Величина анизодиаметрии может быть определена также на основании зависимости степени поляризации от угла рассеяния и сравнением поляризации

рассеянных под углом  $90^\circ$  естественного и линейно поляризованного падающих лучей.

Для определения индикатрисы рассеяния на практике обычно измеряют интенсивность рассеянного света при величине угла  $\beta = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$  и  $135^\circ$ .

Для характеристики природных вод применяют и другой показатель - *содержание взвешенных веществ*. Под *содержанием взвешенных веществ* понимается количество загрязнений, которое задерживается на бумажном фильтре при фильтрации пробы (при атмосферном давлении или слабом разрежении). Для фильтрования загрязненных вод используют обычный бумажный фильтр типа "белая лента", а при исследовании воды с загрязнением не более 25 мг/л – тонкие мембранные фильтры. Фильтр со взвешенными веществами высушивается при  $105^\circ\text{C}$  до постоянного веса, и по разности веса фильтра до и после фильтрации определяется количество взвешенных веществ в воде.

Между количеством взвешенных веществ и прозрачностью нет однозначной связи. Прозрачность определяется наличием не только взвешенных частиц, но и коллоидных примесей, которые не задерживаются бумажным фильтром, а поэтому не включаются в состав показателя взвешенных веществ. Кроме того, прозрачность зависит от формы и размеров частиц, что для показателя взвешенных веществ значения не имеет. Несмотря на эти различия, для ориентировочного определения (в целях упрощения эксплуатационного контроля) по результатам длительных наблюдений строят график зависимости прозрачности от количества взвешенных веществ, с помощью которого на основании быстро и легко выполняемого определения прозрачности можно с достаточной степенью точности установить содержание взвешенных веществ в воде.

Показатели качества сточных вод в большинстве случаев определяются аналогично показателям природных вод. Цветность сточных вод может быть различна. Бытовые сточные воды, как правило, окрашены слабо. Изменение окраски воды в речном створе может показывать наличие выпуска сточных вод, не прошедших качественную очистку, или свидетельствовать об аварии, экологическом преступлении и залповом сбросе стоков. Цветность определяется в фильтрованной пробе с учетом разбавления. Интенсивность окраски характеризуют степенью разбавления исследуемой воды дистиллированной, при

которой окраска исчезает. В этом случае результат записывают отношением, например, 1:500 (где 1 часть исследуемой пробы, 500 частей разбавляющей воды). Содержание взвешенных веществ – один из важнейших показателей состава сточных вод. Эта характеристика используется для расчета первичных отстойников и для определения количества образующихся осадков.

*Оседающие вещества* – часть взвешенных веществ, которые оседают на дно отстойного цилиндра за 0,5 часа отстаивания без перемешивания. В повседневной практике для определения оседающих веществ используют цилиндр, нижняя часть которого представляет собой пробирку с тонкой градуировкой до 0,1 мл. После 2 часов отстаивания верхнюю часть отстоявшейся жидкости сливают, а нижнюю, с осевшими веществами, переносят в стакан и определяют осевшие вещества по массе, так же как и взвешенные вещества. Таким образом, концентрация оседающих веществ выражается по объему (мл/л) и по массе (мг/л).

В практике водоподготовки под *сухим остатком* понимают общую сумму неорганических и органических соединений в растворенном и коллоидном состоянии. Сухой остаток определяют выпариванием предварительно профильтрованной пробы с последующим высушиванием при температуре  $105^\circ\text{C}$ . Потери при прокаливании определяют содержание в сухом остатке органических веществ. Остаток после прокаливания характеризует солесодержание воды. В отличие от анализа природных вод *сухой остаток* сточных вод определяют из натуральной (нефильтрованной) пробы, поэтому он является показателем суммарного содержания загрязнений во всех агрегатных состояниях.

*Плотный остаток* определяется из фильтрованной пробы и показывает содержание веществ в коллоидном и истинно растворенном состоянии.

Таким образом, следует помнить, что при определении цветности пробы не консервируют; определение проводят через 2 ч после отбора пробы. Чтобы не мешали оседающие вещества, цветность определяется в фильтрате после определения взвешенных веществ.

**2. Задача:** Определить цветность "природной" воды методом сравнения со стандартными растворами на фотоэлектроколориметре.

**Аппаратура:**

1. Колбы мерные емкостью 100 мл.
2. Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М ( светофильтр N 4 ).
3. Кюветы длиной 50 мм.

**Реактивы:**

1. Стандартный раствор, соответствующий содержанию 50 мг платины в 1.0 мл (цветность раствора 500° ПКШ) (раствор № 1).
2. Серная кислота, разбавленная (1:999) (раствор № 2).

**Ход работы:**

**1. Построение калибровочной кривой**

В ряд мерных колб последовательно отмеряют пипеткой 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 10; 12; 14; 16 мл стандартного раствора № 1 и доводят до 100 мл раствором № 2. Получают соответственно растворы 0; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 50; 60; 70; 80° цветности.

Для калибровки прибора в левую кювету наливают дистиллированную воду. В правую кювету последовательно наливают стандартные растворы различной концентрации. Для каждого стандартного раствора определяют оптическую плотность.

Откладывая по оси абсцисс цветность (Ц) каждого раствора в градусах, а по оси ординат – соответствующее ему значение оптической плотности (D), строят калибровочный график.

**2. Определение цветности модельной воды**

Аналогично проводят измерения оптической плотности для трех предложенных проб модельной воды. По калибровочной кривой определяют цветность, соответствующую полученным значениям оптической плотности (D). Если цветность исследуемой воды больше 80° ПКШ – определение следует проводить после разбавления пробы дистиллированной

водой. Значения цветности проб воды записывают в таблицу.

**3. Задача:** Определить мутность воды методом сравнения со стандартными суспензиями на нефелометре НФО.

**Аппаратура:**

1. Колбы мерные емкостью 100 мл.
2. Нефелометр фотоэлектрический НФО.
3. Кюветы цилиндрические.

**Реактивы:**

1. Стандартная суспензия SiO<sub>2</sub>, соответствующий содержанию SiO<sub>2</sub> 1,0 и 0,1 мг в 1.0 мл суспензии.

**Ход работы:**

**1. Построение калибровочной кривой**

В мерных колбах на 100 мл готовят разбавленные рабочие суспензии с различной концентрацией SiO<sub>2</sub> (1, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 50, 80, 100 мг/л) и определяют их коэффициент яркости (β) на нефелометре при угле 90°. По полученным результатам строят график зависимости β=f(CSiO<sub>2</sub>).

**2. Определение мутности пробы**

Аналогично проводят измерения коэффициента яркости (β) для трех предложенных проб модельной воды. По калибровочной кривой определяют мутность (мг/л), соответствующую полученным значениям β. Если мутность исследуемой воды больше 100 мг/л – определение следует проводить после разбавления пробы дистиллированной водой. Значения мутности проб воды записывают в таблицу.

## УСТРОЙСТВО И РАБОТА НЕФЕЛОМЕТРА

**Принцип действия**

Работа нефелометра основана на связи коэффициента яркости рассеивающего объекта или его оптической плотности с количеством рассеивающих частиц, присутствующих в исследуемом растворе

При работе в нефелометрическом режиме (на углах 45°, 90°, 135°)

рассеянный световой лоток проходит в приемную систему, попадает на фотоприемник и преобразуется им в электрический сигнал, который после усиления обрабатывается микро-ЭВМ нефелометра и выдается на цифровое табло в виде коэффициента яркости, отношения коэффициентов яркости и концентрации.

Коэффициент яркости, измеряемый на нефелометре, есть отношение яркости  $L$  измеряемого образца и яркости  $L_0$  идеального рассеивателя, находящегося в тех же условиях освещения, что и измеряемый объект.

#### Подготовка нефелометра к работе

Подсоединить нефелометр к сети 220 В, 50 Гц, тумблер **МОДУЛЯТОР** установить в положение **ВЫКЛ.**, ручку **СВЕТОФИЛЬТРЫ** – в положение **КОР**, включить тумблер **СЕТЬ**.

На цифровом табло должна появиться мигающая запятая, сигнализирующая о включении микро-ЭВМ. Если мигающая запятая не появилась – нажать клавишу **ПУСК**. Прогреть нефелометр в течение 30 минут.

Затем ввести поправочные коэффициенты на чувствительность на углах, приведенные в табл. 1, для чего нажатием клавиши "а" выбрать угол 45°, нажать два раза клавишу "Н". С помощью клавиатуры ввести поправочный коэффициент **Н2** (45) в память машины. Затем нажатием клавиши "а" выбрать угол 90°, нажать снова два раза клавишу "Н" и ввести поправочный коэффициент **Н2** (90) для данного угла. Аналогично ввести коэффициент **Н2** для угла 135°.

Таблица 1

#### Значения поправочных коэффициентов при разных углах

| Угол измерения           | 45°  | 90°  | 135° |
|--------------------------|------|------|------|
| Значение коэффициента Н2 | 1591 | 1591 | 1591 |

Далее проверить отсчет по ЦТ при перекрытом световом потоке, который должен быть не менее 30 мВ и не более 40 мВ. Для этого нажатием клавиши выбирают угол 0°, рукоятку **СВЕТОФИЛЬТРЫ** переводят в положение **КОР**, в кюветное отделение вводят 75 % светофильтр из комплекта нефелометра, нажимают клавишу **КОНТР** и, дождавшись отсчета на ЦТ, вынимают светофильтр из кюветного отделения.

Световой поток, падающий в кюветное отделение, перекрывают приспособлением для центровки лампы. Если отсчет выходит за допустимые

пределы, его устанавливают с помощью потенциометра **НУЛЬ**.

#### Порядок работы

#### Измерение коэффициентов яркости жидких рассеивающих образцов

Измерение коэффициента яркости исследуемой жидкости проводить в следующем порядке:

1. В кювету залить исследуемую жидкость;
2. Установить кювету в кюветное отделение в фиксированное положение;
3. Нажатием клавиши "а" выбрать угол, на котором будут проводиться измерения;
4. Нажать клавишу "Н", с помощью клавиатуры ввести коэффициент  $H_1$ , приведенный в табл. 2 для данной кюветы. Нажать клавишу "L<sub>1</sub>", с помощью клавиатуры ввести в память машины предварительно измеренную поправку на кювету. Затем нажать клавишу "P<sub>1</sub>", на цифровом табло высвечивается текущее значение измеренного коэффициента яркости раствора и цифра "1" – индикация режима "P<sub>1</sub>". Если на цифровом табло появился сигнал "П", данная рассеивающая жидкость не может быть измерена на нефелометре.

Если на индикации появляется сигнал "Г" – (грубо или пониженная точность), измерения проводятся без нормируемой погрешности.

Таблица 2

#### Значения коэффициента $H_1$ для воды ( $n=1,33$ ) и жидкости с показателем преломления $n=1,5$

| Кювета                          | Коэффициент $H_1$ при |         |
|---------------------------------|-----------------------|---------|
|                                 | $n=1,33$              | $n=1,5$ |
| Цилиндрическая кювета $d=25$ мм | 1,488                 | 1,695   |
| Микрокювета $d=18$ мм           | 1,630                 | 1,980   |
| Прямоугольная кювета 10x10 мм   | 1,661                 | 2,033   |

#### Определение поправки на кювету

Если при измерении коэффициента яркости измеряемой жидкости требуется исключить рассеяние в кювете, необходимо определить поправку для каждой конкретной кюветы на каждом углу.

Для определения поправки кювету необходимо залить дистиллированной водой, установить в кюветное отделение в фиксированное положение, ручку **СВЕТОФИЛЬТРЫ** установить в положение **КОР**, нажатием клавиши "а" выбрать угол 45° и нажать клавишу **ПОПР**.

На цифровом табло высвечивается величина сигнала, соответствующая поправке на кювету на данном угле. Измерения нажатием клавиши **ПОПР** провести три раза, вычислить среднее арифметическое из трех отсчетов и записать его в журнал для использования в дальнейшем. Аналогичные измерения провести на углах 90° и 135°. Каждый месяц величину поправки рекомендуется проверять, так как в процессе работы с кюветой на поверхности стекла могут появиться царапины, которые увеличат величину поправки.

### Вопросы для самоконтроля к коллоквиуму №1

1. Что такое цветность?
2. Что принято понимать под термином «мутность»?
3. Какая взаимосвязь между показателями: «мутность» и «прозрачность»; «мутность» и «цветность»; «мутность» и «взвешенные вещества». Сухой и плотный остаток, оседающие и взвешенные вещества.
4. Чем обусловлена цветность природных вод? Приведите примеры.
5. На чем основана методика определения цветности?
6. Принцип построения калибровочных графиков (шкал)?
7. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Влияние размера частиц дисперсной фазы на оптическую плотность системы.
8. Уравнение Релея. Зависимость интенсивности рассеянного света от размера частиц и длины волны.

### Лабораторная работа N 2

#### рН, кислотность, содержание свободного и агрессивного диоксида углерода

##### 1. Общие положения

В большинстве природных вод концентрация водородных ионов обусловлена лишь соотношением концентраций свободного диоксида углерода и бикарбонат-ионов. В этих случаях рН колеблется в пределах от 4.5 до 8.3. На величину рН может оказать влияние наличие в воде гуминовых веществ и основных карбонатов, возникающих вследствие поглощения  $\text{CO}_2$  в процессе фотосинтеза, а в отдельных случаях – также солей, подверженных гидролизу. В загрязненных поверхностных водах кроме того могут содержаться сильные кислоты и основания. Допустимая величина рН воды, сбрасываемой в водоем,

должна находиться в интервале 6.5 ÷ 8.5.

Величину рН обычно определяют потенциометрическим методом, измеряя ЭДС цепи, включающей в себя стеклянный и каломельный электроды. Допускается измерение с набором буферных смесей в качестве стандартных.

Учитывая, что рН воды с течением времени может меняться, рекомендуется производить определение немедленно после отбора пробы.

**Кислотностью называется содержание в воде веществ, вступающих в реакцию с сильными щелочами, т.е. с гидроксид-ионами.**

Кислотность природных вод с  $\text{pH} > 4.5$  зависит в основном от содержания свободного диоксида углерода и, в некоторых случаях, от присутствия гуминовых и других слабых органических кислот. Если  $\text{pH} < 4.5$ , то в ней содержатся также сильные кислоты или соли сильных кислот и катионы слабых оснований. Если рН анализируемой воды больше 8.3, то ее кислотность равна нулю.

Различают следующие виды кислотности:

- а) **общая кислотность ( $K_{об}$ )** - эквивалентна расходу сильного основания на реакцию с сильными и слабыми кислотами при доведении рН раствора до 8.3;
- б) **свободная кислотность ( $K_{св}$ )** - эквивалентна расходу сильного основания на реакцию только с сильными кислотами при доведении рН от рН < 4.5 до рН = 4.5; (при рН > 4.5 свободная кислотность равна нулю)
- в) **кислотность, зависящая от слабых нелетучих кислот (гуминовых и др.) ( $K_{сн}$ )**. Концентрация их эквивалентна расходу сильного основания на титрование пробы воды после удаления из нее свободного диоксида углерода от рН 4.5 до рН 8.3;
- г) **свободный диоксид углерода**, содержание его равно общей кислотности, за вычетом свободной кислотности и кислотности, зависящей от слабых гуминовых и других нелетучих кислот;
- д) **агрессивный диоксид углерода** – часть свободного диоксида углерода, способная растворять карбонат кальция.

Определение всех видов кислотности производят титрованием проб воды растворами сильных оснований.

Величина рН также является важным показателем при оценке стабильности воды, ее коррозионной агрессивности и пригодности для питьевых и хозяйственных целей.

Для прогноза **коррозионной активности** вод в настоящее время имеется несколько расчетных индексов и соответствующих им моделей состава стабильной и некоррозионной воды. Большинство из этих моделей предлагают осуществить прогноз поведения углекислых соединений воды в конкретных термодинамических условиях с помощью индивидуальных расчетных индексов: индекс Ланжелье, индекс Сноинка – Дженкинса, индекс мгновенного пересыщения, потенциал осаждения углекислого кальция и ряд производных от этих индексов оценочных критериев. Одной из наиболее распространенных методик определения стабильности является методика, согласно которой находят **индекс Ланжелье как разность между фактическим значением pH воды и гипотетической величиной pH<sub>s</sub>, отвечающей состоянию насыщения воды карбонатом кальция.** Последняя рассчитывается на основе совместного решения уравнений произведения растворимости карбоната кальция, второй степени диссоциации угольной кислоты, ионного произведения воды и электрической нейтральности водного раствора, в котором присутствуют соединения неорганического углерода. Решение этих уравнений автором методики осуществлено с рядом допущений, которые вызывают в настоящее время критические замечания. Тем не менее, этот индекс включен практически во все отечественные нормативные документы, касающиеся подготовки воды для хозяйственно-питьевых и технических нужд, в том числе СНиП 2.04.02.-84.

**Индекс Ланжелье равен десятичному логарифму отношения концентрации диоксида углерода, отвечающей стабильному состоянию воды, к фактической концентрации его в воде.**

Существуют границы применимости индекса Ланжелье. Он неприменим для определения агрессивности воды, контактирующей с пассивирующими металлами, скорость коррозии которых уменьшается с повышением концентрации кислорода на поверхности (алюминий, нержавеющая сталь). Если природные воды содержат кремнезем или органическую взвесь (например, водоросли), CaCO<sub>3</sub> может вместо металлической поверхности осажаться на коллоидных или органических частицах. В этом случае скорость коррозии будет высокой даже при положительном индексе.

**Индекс Сноинка–Дженкинса** также представляет собой разность между фактическим значением pH воды и гипотетической величиной pH<sub>sn</sub>, определяемой следующим образом. Сначала совместно решают уравнения

произведения растворимости карбоната кальция и второй степени диссоциации угольной кислоты относительно активной концентрации ионов водорода, которая обозначается как [H<sup>+</sup>]<sub>sn</sub>, г-ион/л:

$$[H^+]_{sn} = [Ca^{2+}][HCO_3^-]K_2 / PP_{CaCO_3}, \quad (3)$$

где [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] – активная концентрация бикарбоната, г-ион/л.

K<sub>2</sub> – вторая константа диссоциации угольной кислоты.

Комбинируя затем это уравнение с уравнением второй степени диссоциации угольной кислоты, ионного произведения воды и электрической нейтральности водного раствора, получим:

$$[H^+]_{sn} = [Ca^{2+}] \cdot \left( [Ш] - \frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] \right) \cdot \frac{K_2}{PP_{CaCO_3}} \cdot \frac{[H^+]}{2K_2 + [H^+]} \quad (4)$$

Индекс Сноинка–Дженкинса по сравнению с индексом Ланжелье является более предпочтительным, поскольку при расчете pH<sub>sn</sub> учитывается дополнительно исходная концентрация ионов водорода.

**Индекс агрессивности (ИА)** является производным от индекса Сноинка – Дженкинса. Логарифмируя (2) и заменяя в нем концентрацию бикарбонатов на щелочность для температуры 25<sup>0</sup>С ионной силы, равной 0.01, и с учетом (4), получим:

ИА = pH + lg(Ca'·Щ'), где Ca' и Щ' - исходная концентрация, соответственно ионов кальция и щелочности, мг/л.

Этот индекс включен в американский стандарт на водопроводные асбестоцементные трубы С402-77.

В отечественной практике стойкость бетонов нормальной плотности оценивается по СНиП 2.03.11-85 в зависимости от содержания в воде бикарбонатной щелочности.

## 2. Задача: Определить величину pH исследуемой воды.

### Аппаратура:

1. pH-метр pH-410. Для измерения величины pH используется электродная система со стеклянным электродом; в качестве вспомогательного электрода применяется проточный хлорсеребряный электрод.

**Ход работы:**

**ВНИМАНИЕ:** при работе с электродами допускается использовать только полиэтиленовые стаканчики

Погрузить электроды в исследуемый раствор, через 3 минуты произвести отсчет показаний прибора. Для получения точных значений рН необходимо перед каждым измерением тщательно промывать электроды дистиллированной водой и затем осушать их фильтровальной бумагой.

**По окончании работы с рН-метром электроды должны быть промыты и опущены в стакан с дистиллированной водой.**

**3. Задача : Определить свободную кислотность исследуемой воды.**

**Аппаратура:**

1. Колбы емкостью 50 мл для титрования.
2. Бюретка (пипетка) для титрованного раствора едкого натра.

**Реактивы:**

1. Метилловый оранжевый, 0.05% водный раствор.
2. Едкий натр, 0.1н раствор.

**Ход работы:**

К 25 мл исследуемой воды добавляют 2–3 капли раствора индикатора и при появлении красного окрашивания титруют 0.1н раствором NaOH до перехода окраски в золотисто-розовую. Титрование ведут на белом фоне. **Если при добавлении индикатора к воде раствор становится желтым –свободная кислотность равна нулю.**

Свободную кислотность  $K_{св}$  в мг-экв/л вычисляют по формуле:

$$K_{св} = 4 \times k \times a,$$

где  $k$  - поправочный коэффициент для приведения концентрации NaOH точно к 0.1н;

$a$  - расход 0.1н NaOH на титрование, мл.

**4. Задача: Определить кислотность воды, обусловленную слабыми нелетучими кислотами.**

**ПЕРЕД НАЧАЛОМ РАБОТЫ ВКЛЮЧИТЬ ЭЛЕКТРОПЛИТКУ**

**Аппаратура:**

1. Плитка электрическая.
2. Колба термостойкая.
3. Бюретка (пипетка) для титрованного раствора едкого натра.

**Реактивы:**

1. Фенолфталеин, 0.5%-ный спиртовой раствор.
2. Едкий натр, 0.1н раствор.

**Ход работы:**

Пробу воды объемом 25 мл нейтральную по метилоранжу, кипятят в течение 2 мин. для удаления свободного диоксида углерода, быстро охлаждают под струей воды. Затем добавляют 3 капли фенолфталеина и титруют 0.1н раствором NaOH до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 2-3 минут.

Кислотность, зависящую от присутствия в воде слабых нелетучих кислот,  $K_{сл}$  в мг-экв/л вычисляют по формуле:

$$K_{сл} = 4 \times k \times b,$$

где  $k$  - поправочный коэффициент для приведения концентрации NaOH точно к 0.1н;

$b$  - расход 0.1н NaOH на титрование, мл.

**5. Задача: Определить общую кислотность исследуемой воды.**

**Аппаратура:**

1. Колбы емкостью 50 мл для титрования.
2. Бюретка (пипетка) для титрованного раствора едкого натра.

**Реактивы:**

1. Фенолфталеин, 0.5%-ный спиртовой раствор.
2. Едкий натр, 0.1н раствор.

**Ход работы:**

К 25 мл исследуемой воды добавляют 2-3 капли раствора индикатора и титруют 0.1н раствором NaOH до перехода окраски в розовую. Титрование ведут на белом фоне.

Общую кислотность ( $K_{об}$ ) вычисляют по формуле:

$$K_{об} = 4 \times k \times c,$$

где k - поправочный коэффициент для приведения концентрации NaOH точно к 0.1н

c - расход 0.1н раствора NaOH на титрование, мл.

**6. Задача: Определить концентрации свободного и агрессивного диоксида углерода в воде по номограммам.**

Порядок определения см. в приложении 1.

**Вопросы для самоконтроля к коллоквиуму № 2:**

1. Что такое кислотность? В чем выражается кислотность? Чем обусловлена кислотность воды?
2. Разновидности кислотности природной воды.
3. Индикаторы для определения кислотности, диапазоны их работы и механизм действия.
4. Что такое рН системы? Как этот параметр может быть определен? Основные элементы измерительного прибора. Стекланный электрод.
5. Понятие агрессивности и коррозионной активности воды.
6. Индексы оценочных критериев стабильности.

**Лабораторная работа N 3. Щелочность и жесткость природных вод**

**1. Общие положения**

*Щелочностью называют содержание в воде веществ, вступающих в реакцию с сильными кислотами, т.е. с ионами водорода.*

Щелочность природных вод зависит, в основном, от содержания солей угольной кислоты. Под общей щелочностью понимают сумму содержащихся в воде гидроксид-ионов и анионов слабых кислот ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и др.), реагирующих с соляной или серной кислотами с образованием хлоридов или сульфатов.

При рН воды менее 8.3 основным компонентом щелочности природных вод являются анионы  $\text{HCO}_3^-$  (гидрокарбонатная щелочность), а при цветности более 40 – также анионы гуминовой и фульвокислот (так называемая "гуматная" щелочность).

При рН воды более 8.3 компонентами общей щелочности могут быть, в зависимости от величины рН, анионы  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ . Та часть общей щелочности, которая соответствует количеству кислоты, необходимому для понижения рН до 8.3, называется свободной щелочностью. Если рН воды меньше 4.5, то ее щелочность равна нулю.

Количественное соотношение между различными соединениями углекислоты определяется уравнениями диссоциации первой и второй ступени,  $K_1$  и  $K_2$  зависят от концентрации ионов водорода. Поэтому существование различных форм углекислоты в растворе определяется величиной рН. Диаграмма соотношений различных соединений угольной кислоты от рН

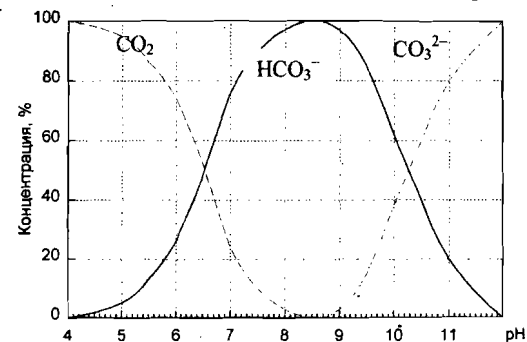


Рис.6. Соотношение  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в зависимости от рН воды



Из рисунка следует, что при  $pH < 4.0$  вся находящаяся в воде углекислота представлена только диоксидом углерода  $CO_2$ . По мере повышения  $pH$  доля  $CO_2$  уменьшается, а следовательно, возрастает доля гидрокарбонатов. При  $pH = 8.3 \div 8.4$  практически вся углекислота находится в виде гидрокарбонатов. При дальнейшем повышении  $pH$  (более 8.4) присутствуют только гидрокарбонат- и карбонат- ионы. При  $pH > 12$  в растворе находятся только карбонаты.

Экспериментально щелочность определяют титрованием проб воды раствором сильной кислоты в присутствии индикаторов. Компоненты общей щелочности (гидрокарбонатная, карбонатная и гидратная) рассчитываются по результатам определений общей и свободной щелочности.

При титровании с фенолфталеином до перехода окраски из розовой в бесцветную ( $pH 8.2 \div 8.4$ ) протекают реакции нейтрализации гидроксид-ионов и карбонат-ионов с образованием, соответственно, воды и гидрокарбонатов:



Следовательно, расход кислоты на титрование с фенолфталеином эквивалентен содержанию гидроксидов и половины карбонатов, т.к. последние нейтрализуются только наполовину, до  $HCO_3^-$ ,  $\Sigma_1 = [OH^-] + 0,5[CO_3^{2-}]$ , где  $\Sigma_1$  щелочность воды, мг-экв/л;  $[OH^-]$  и  $[CO_3^{2-}]$  – концентрации гидроксид-ионов и карбонат-ионов, мг-экв/л.

При дальнейшем титровании в присутствии метилоранжа ( $pH = 4.0 \div 4.5$ ) происходит реакция нейтрализации гидрокарбонатов:  $HCO_3^- + H^+ \Rightarrow CO_2 + H_2O$ .

Следовательно, весь расход кислоты от начала и до конца нейтрализации эквивалентен содержанию ионов  $\Sigma_{общ} = [OH^-] + [CO_3^{2-}]$ , а величина  $\Sigma_1$  является свободной щелочностью  $\Sigma_{св}$ , которая обусловлена наличием гидроксидов и половины карбонатов. Если  $pH$  воды ниже  $4.0 \div 4.3$ , то ее щелочность равна нулю. Вода рек средней полосы европейской части России имеет  $pH 7 \div 8$ , щелочность этой воды обычно составляет  $3 \div 4$  мг-экв/л.

Общая жесткость ( $J_0$ ) воды характеризует концентрацию в ней катионов двухвалентных щелочноземельных металлов, прежде всего кальция и магния. Эти элементы в природных условиях попадают в воду вследствие воздействия диоксида углерода на карбонатные минералы или за счет продуктов биохимических процессов, происходящих в увлажненных слоях почвы.

Общая жесткость может быть вычислена по формуле:

$$J_0 = \frac{[Ca^{2+}]}{20.04} + \frac{[Mg^{2+}]}{12.16},$$

где 20.04 и 12.16 – эквивалентные массы, соответственно, Ca и Mg.

Количество кальция и магния, эквивалентное количеству карбонатов и бикарбонатов, называется карбонатной (временной) жесткостью ( $J_k$ ). Некарбонатная (постоянная) жесткость ( $J_{нк}$ ) определяется как разность между общей и карбонатной жесткостью и показывает количество катионов щелочноземельных металлов, соответствующих анионам минеральных кислот: хлоридам, сульфатам и др.  $J_{нк} = J_0 - J_k$ . Если количество гидрокарбонатов в воде превышает содержание  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  ( $[HCO_3^-] > [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$ ), то карбонатная жесткость эквивалентна суммарному содержанию  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Если эквивалентная концентрация гидрокарбонатов равна сумме эквивалентных концентраций кальция и магния, то  $J_k$  равна  $J_0$ . Если же содержание ионов кальция и магния выше, чем количество гидрокарбонатов, то карбонатная жесткость равна концентрации  $[HCO_3^-]$ .

Для определения общей жесткости воды используется комплексонометрический метод, основанный на способности аминополикарбоновых кислот образовывать комплексные анионы с ионами щелочноземельных металлов. Для определения карбонатной и некарбонатной жесткости пользуются расчетом (см. Приложение).

## 2. Задача: определить величину $pH$ исследуемой воды .

Порядок определения смотри в п.2 лабораторной работы N2.

## 3. Задача: определить свободную щелочность ( $\Sigma_{св}$ ) воды.

### Аппаратура:

1. Колбы емкостью 200 мл для титрования.
2. Бюретка (пипетка) для титрованного раствора кислоты.

### Реактивы:

1. Соляная кислота, 0.1н раствор.
2. Фенолфталеин, 0.5 % спиртовой раствор.

**Ход работы:**

К 100 мл исследуемой воды, отмеренным пипеткой в коническую колбу, добавляют 2–3 капли индикатора и титруют 0.1н раствором кислоты до перехода окраски из красной в бесцветную.

1 мл 0.1н раствора HCl, пошедший на титрование 100 мл пробы, соответствует щелочности 1 мг-экв/л.

**4. Задача : Определить общую щелочность ( $\Sigma_{общ}$ ) воды.**

**Аппаратура:**

1. Колбы емкостью 200 мл для титрования.
2. Бюретки (пипетки) для титрованного раствора кислоты.

**Реактивы:**

1. Соляная кислота, 0.1н раствор.
2. Метиловый оранжевый, 0.1 % водный раствор.

**Ход работы:**

К 100 мл исследуемой воды, отмеренным пипеткой в коническую колбу, добавляют 3 капли индикатора и титруют 0.1н раствором кислоты до перехода окраски из желтой в золотисто-розовую.

1 мл 0.1н раствора HCl, пошедший на титрование 100 мл пробы, соответствует щелочности 1 мг-экв/л.

**5. Задача: рассчитать гидратную, карбонатную и гидрокарбонатную щелочность воды.**

Расчет основан на предположении, что щелочность вызывается только ионными формами  $\text{CO}_2$  и, в отдельных случаях, гидроксильными ионами. Эта предпосылка редко соответствует действительности, поэтому расчет дает всегда лишь приближенные результаты.

Формулы для расчета гидратной, карбонатной и гидрокарбонатной щелочности представлены в таблице 3.

Таблица 3

| Соотношение между $\Sigma_{общ}$ и $\Sigma_{св}$ | Вода содержит              | Формулы для расчета         |                               |                             |
|--|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
|  |                            | $\text{HCO}_3^-$            | $\text{CO}_3^{2-}$            | ОН <sup>-</sup>             |
| $\Sigma_{св}=0$                                  | гидрокарбонаты             | $\Sigma_{общ}$              | 0                             | 0                           |
| $2\Sigma_{св}<\Sigma_{общ}$                      | гидрокарбонаты и карбонаты | $\Sigma_{общ}-2\Sigma_{св}$ | $2\Sigma_{св}$                | 0                           |
| $2\Sigma_{св}=\Sigma_{общ}$                      | карбонаты                  | 0                           | $2\Sigma_{св}$                | 0                           |
| $2\Sigma_{св}>\Sigma_{общ}$                      | карбонаты и гидраты        | 0                           | $2(\Sigma_{св}-\Sigma_{общ})$ | $2\Sigma_{св}-\Sigma_{общ}$ |
| $\Sigma_{св}=\Sigma_{общ}$                       | гидраты                    | 0                           | 0                             | $\Sigma_{общ}$              |

**6. Задача: определить общую жесткость воды комплексометрическим методом, рассчитать карбонатную и некарбонатную жесткость воды.**

Для определения жесткости применяют титрование пробы воды раствором комплексона III (трилона Б) в присутствии индикатора эриохрома черного - Т. Когда в анализируемую пробу вводят эриохром черный - Т, он образует (при pH ≈ 10) с ионами кальция и магния вишнево-красное комплексное соединение. При последующем титровании трилоном Б последний, соединяясь с ионами кальция и затем с ионами магния, вытесняет индикатор, который в свободной форме имеет синюю окраску. Точность определения при титровании 100 мл пробы составляет 0.05 мг-экв/л.

**Аппаратура:**

1. Колбы для титрования.
2. Бюретки (пипетки) для титрования.

### Реактивы:

1. Едкий натр, 0.1 н раствор.
2. Эриохром черный-Т, смесь с хлоридом натрия. Смесь индикатора с хлоридом натрия готовят смешиванием и тщательным растиранием 0.5 г эриохрома черного - Т со 100 г хлорида натрия марки ч.д.а.
3. Трилон Б, 0.05 М раствор.
4. Соляная кислота, 0.1 н раствор.

### Ход работы:

К 50 ÷ 100 мл пробы воды приливают несколько капель раствора аммиака для создания рН около 10. После тщательного перемешивания прибавляют немного сухой смеси индикатора с NaCl. После перемешивания раствор титруют 0.05М раствором трилона Б до перехода красной окраски в фиолетовую. Затем по каплям при тщательном перемешивании постепенно доводят титрование до синей окраски исследуемого раствора. Изменение окраски подтверждают добавлением еще одной капли титрованного раствора. Титрование не должно продолжаться дольше 5 мин.

Общую жесткость ( $J_{\text{общ}}$ ) в мг-экв/л вычисляют по формуле:

$$J_{\text{общ}} = a \times k \times 100 / V,$$

где  $a$  - количество израсходованного 0.05М раствора трилона Б, мл;

$k$  - поправка молярности раствора трилона Б;

$V$  - количество взятой для титрования пробы, мл.

### 7. Задача: рассчитать карбонатную и некарбонатную жесткости.

Для вычисления карбонатной жесткости используют результаты определения щелочности. У проб, которые содержат большое количество катионов щелочных металлов, и у которых часть гидрокарбонатных и карбонатных ионов связаны с этими металлами, величина, вычисленная по щелочности, не отвечает карбонатной жесткости. В этих случаях имеется в виду только общая жесткость.

При анализе вод, щелочность которых вызвана не только ионными формами угольной кислоты, а также и анионами других слабодиссоциированных кислот, в результате расчета будет допущена ошибка, пропорциональная

концентрации этих кислот.

Карбонатная жесткость (в мг-экв/л) равна  $m$ , где  $m$  - общая щелочность в мг-экв/л.

Некарбонатная жесткость (в мг-экв/л) равна разнице между общей жесткостью и карбонатной жесткостью.

### Вопросы для контроля к коллоквиуму №3

1. Что такое щелочность? В каких единицах выражается? Чем она обусловлена?
2. Разновидности щелочности и способы ее определения.
3. Какие виды щелочности определяют при рН 6.5; 7.0; 8.3? Почему?
4. Что такое жесткость? Чем она обусловлена?
5. Понятие временной и постоянной жесткости. Особенности их определения.
6. Что такое карбонатная и некарбонатная жесткость? В каких случаях их определяют и как?

### Лабораторная работа N 4. Окисляемость и растворенный кислород

#### 1. Общие положения

В природных водах содержатся в тех или иных количествах вещества в коллоидном или истинно растворенном состоянии. Загрязнение воды этими веществами происходит за счет продуктов распада растительных и животных остатков, либо в результате сброса промышленных и бытовых сточных вод.

Предварительная обработка воды на водоочистных станциях только частично устраняет указанные загрязнения. Каждая вода содержит легко- и трудноокисляемые вещества, и, в зависимости от степени загрязнения, эти вещества могут быть окислены сильными окислителями – перманганатом, бихроматом калия и др.

*Количество кислорода, эквивалентное расходу окислителя, характеризует окисляемость воды.* По окисляемости можно приблизительно установить содержание органических веществ в воде.

*Окисляемость выражают обычно в миллиграммах кислорода, пошедшего на окисление примесей, содержащихся в одном литре воды.*

Различают *перманганатную* и *бихроматную окисляемость* в зависимости от используемого при определении окислителя. Окисляемость воды

перманганатом калия косвенно характеризует концентрацию относительно *легко окисляемых веществ*. Это могут быть органические и некоторые неорганические вещества (нитриты, сульфиты, железо (II) и др.).

Окисляемость чистых подпочвенных и родниковых вод обычно не превышает 1÷3 мг O<sub>2</sub>/л; в водах поверхностных источников окисляемость достигает 10÷12 мг O<sub>2</sub>/л. Более высокая окисляемость, достигающая 25÷30 мг O<sub>2</sub>/л, указывает на загрязнение воды. В торфяных и болотистых водах, содержащих гуминовые вещества, окисляемость может быть еще выше.

Для определения перманганатной окисляемости питьевых, поверхностных и малозагрязненных вод применяют метод Кубеля и метод Шульце, основанные на окислении веществ (органических и неорганических), присутствующих в пробе воды, кислородом, выделенным перманганатом калия при кипячении в сернокислой (метод Кубеля) или в щелочной (метод Шульце) среде.

Пробы до анализа консервируют добавлением 2 мл разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:2) на 100 мл пробы. Пробы питьевых вод консервируют, если они не анализируются в течение 48 ч; пробы поверхностных вод консервируют, если их не предполагается анализировать в течение суток; пробы сильно загрязненных поверхностных вод консервируют в том случае, если их не будут анализировать в тот же день.

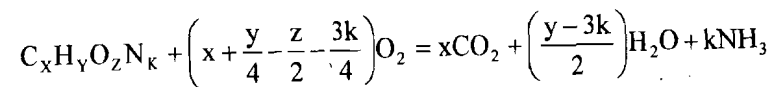
*Химическая окисляемость определяет общее содержание в воде восстановителей – органических и неорганических, реагирующих с окислителями.* Этот показатель применяется для более загрязненных природных и сточных вод. В сточных водах преобладают органические восстановители, поэтому, как правило, всю величину окисляемости относят к органическим примесям.

При определении химической окисляемости в качестве окислителей применяют бихромат калия K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (бихроматная окисляемость) или иодат калия KIO<sub>3</sub> (иодатная окисляемость). *Бихроматную и иодатную окисляемость иначе называют химической потребностью в кислороде или ХПК.* Это название точно отражает сущность определения окисляемости, так как оценивается количество кислорода, необходимое для окисления органических примесей воды, т.е. перевода углерода из соединений в CO<sub>2</sub>, водорода – в H<sub>2</sub>O, азота – в NH<sub>3</sub> и т.д.

Различают ХПК *теоретическую*, вычисляемую по стехиометрическому уравнению окисления (для чего должен быть известен химический состав

примесей), и *экспериментальную*, определяемую с использованием бихромата или иодата калия.

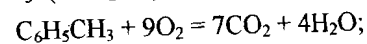
Теоретическая, или расчетная ХПК<sub>уд</sub> органического вещества C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>N<sub>k</sub> подсчитывается следующим образом: составляется уравнение окисления и затем рассчитывается количество кислорода, требуемое для окисления 1 мг вещества (мг O<sub>2</sub>/мг):



$$ХПК_{уд} = \frac{(x + y/4 - z/2 - 3k/4)32}{12x + 1y + 16z + 14k}, \quad (\text{мг O}_2/\text{мг})$$

Зная ХПК<sub>уд</sub> для данного вещества и его концентрацию, можно определить ХПК воды, содержащей это вещество.

Экспериментальная ХПК часто меньше теоретической, поскольку ряд органических веществ (красителей, СПАВ, сложные углеводороды и др.) либо вовсе не окисляются бихроматом и йодатом в условиях определения, либо окисляются не до конца. Например, расчетная ХПК толуола C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (мг O<sub>2</sub>/мг):



$$ХПК_{\text{толуола}} = (9 \cdot 32) / (12 \cdot 7 + 1 \cdot 8) = 3,14 \text{ мг O}_2/\text{мг}.$$

Экспериментальная ХПК толуола составляет 1,86 мг O<sub>2</sub>/мг. Расхождение объясняется тем, что в условиях определения толуол не окисляется до конца из-за высокой химической устойчивости бензольного кольца.

Таким образом, *ХПК характеризует наличие в воде всех и легко, и трудно окисляемых органических примесей и эквивалентна расходу бихромата калия на их окисление.*

*Биохимическая окисляемость* характеризует содержание в воде *легкоокисляемых органических* примесей (низкомолекулярных органических кислот, спиртов, альдегидов, кетонов и углеводов) *По аналогии с ХПК окисляемость с использованием окислительной способности бактерий называют биохимической потребностью в кислороде, или БПК.*

Значительное число бактерий – облигатных аэробов и факультативных анаэробов способны существовать за счет использования загрязнений (примесей) воды в качестве источника питания. При этом часть использованных

органических веществ расходуется на энергетические нужды, а другая часть – на синтез тела клетки. Часть вещества, расходуемая на энергетические потребности, окисляется клеткой до конца, т.е. до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ . Продукты окисления – метаболиты – выводятся из клетки во внешнюю среду. Реакции синтеза клеточного вещества идут также с участием кислорода. **Количество кислорода, требуемого микроорганизмам на весь цикл реакции синтеза и получения энергии, и есть БПК.**

В результате жизнедеятельности бактерий сточная вода очищается от исходных органических примесей, однако в ней остаются некоторые органические вещества, малодоступные или совсем недоступные бактериям для усвоения, и, кроме того, вода получает новые загрязнения – органические и неорганические – метаболиты.

Существует несколько способов аналитического измерения БПК – метод разведения, нитратный, хлораторный, респирометрический и др. На практике чаще всего применяют метод разведения: 1 часть сточной воды смешивают с  $n$  частями воды, смесь до предела насыщают растворенным кислородом путем продувки или встряхивания, разливают в инкубационные склянки и тщательно их герметизируют. Склянки оставляют в термостате при температуре  $20^\circ\text{C}$  на 5 суток или более. В склянке развивается сообщество микроорганизмов, величина уменьшения кислорода в склянке, умноженная на степень разведения, дает численную величину БПК.

Максимально возможное растворение кислорода в воде определяется в основном температурой. При температуре  $20^\circ\text{C}$  в дистиллированной воде растворяется  $9.17 \text{ мгO}_2/\text{л}$ .

Определение БПК считают правильным, если к концу периода в склянке остается  $3\div 5 \text{ мгO}_2/\text{л}$ . Если к концу инкубации поглощено меньше  $4 \text{ мгO}_2/\text{л}$ , то в последующих определениях разбавление уменьшают, если больше  $6 \text{ мгO}_2/\text{л}$  – увеличивают. Величина БПК указывается с индексом внизу, который означает длительность инкубации. Например,  $\text{БПК}_5$  – количество кислорода, потребленное за 5 суток инкубации;  $\text{БПК}_t$  – то же, за  $t$  суток.

Разбавляющую воду готовят на основе дистиллированной воды, в которую добавляют фосфорные и аммонийные соли, хлорное железо, хлористый кальций и сернокислый магний. В сумме все соли составляют устойчивую буферную систему, которая позволяет поддерживать постоянное значение pH в

течение любого периода инкубации, не изменяющееся от выделения  $\text{CO}_2$ . Фосфорные и аммонийные соли также являются питательными солями.

Существенный элемент разбавляющей воды – так называемая бактериальная затравка. Бактериальная затравка – это жидкость, содержащая культуру или смесь культур бактерий, способных разлагать органические вещества исследуемой воды. При анализе городских сточных вод затравки добавлять не надо, тогда как при анализе чисто производственных стоков и глубоко очищенных стоков внесение затравки или почвенной болтанки необходимо.

Важнейшая технологическая характеристика процесса биологической очистки воды в биоокислителях и экосистемах – величина  $\text{БПК}_{\text{полн}}$ .

Величина  $\text{БПК}_{\text{полн}}$  замечательна тем, что она практически полностью совпадает с истинным расходом кислорода на процесс очистки в действующих сооружениях и поверхностных водоемах.

***БПК<sub>полн</sub> характеризует наличие в воде легкоокисляемых органических веществ и эквивалентно количеству кислорода, необходимого аэробным гетеротрофам на окисление этих веществ до появления следов нитритов в пробе.***

Экспериментально  $\text{БПК}_{\text{полн}}$  определяют по появлению следов нитритов и нитратов. Для получения  $\text{БПК}_{\text{полн}}$  требуется длительный период инкубации, продолжительность которого зависит от характера исследуемых примесей, концентрации бактерий, степени их адаптации. Обычно он больше 5 суток и может доходить до  $30\div 40$  суток. Поскольку вести оперативный контроль за работой сооружений, получая результаты анализа через  $15\div 25$  суток, крайне неудобно, то выполняют определение  $\text{БПК}_5$ , которая принята в качестве стандартной характеристики практически во всем мире (в Финляндии  $\text{БПК}_7$ ). Следует помнить, что  $\text{БПК}_{\text{полн}}$  – объективная величина, характеризующая степень загрязнения воды. Продолжительность периода инкубации, обеспечивающего получение  $\text{БПК}_{\text{полн}}$ , зависит от условий инкубации, но сама величина  $\text{БПК}_{\text{полн}}$  от этих условий не зависит. В то же время,  $\text{БПК}_5$  – лишь некоторая неопределенная часть  $\text{БПК}_{\text{полн}}$ , зависящая от характера окисляемых веществ и условий инкубации пробы.

**Математическое описание процесса потребления кислорода при определении БПК.** Кривые зависимости БПК от времени инкубации имеют

сложный характер. Для удобства проведения технологического контроля используется наиболее простое математическое описание этой кривой (до начала нитрификации) по уравнению

$$БПК_t = БПК_{полн}(1 - 10^{-kt}), \quad (5)$$

где  $k$  – константа скорости реакции,  $сут^{-1}$ ,  $t$  – длительность инкубации, сут.

Это уравнение можно переписать относительно  $t$

$$t = \frac{1}{k} \cdot \lg \frac{БПК_{полн}}{БПК_{полн} - БПК_t} \quad (6)$$

Определим из последнего уравнения время достижения  $БПК_{полн}$  при условии  $БПК_t = БПК_{полн}$ :

$$t = \frac{1}{k} \cdot \lg \frac{БПК_{полн}}{0} \rightarrow \infty \quad (7)$$

Таким образом, невозможно получить  $БПК_{полн}$  за какое-то определенное время, это противоречит экспериментальным наблюдениям и является результатом недостаточно точного математического описания процесса. Для практического использования уравнений вводят ограничение, по которому за  $БПК_{полн}$  принимают 99 % ее величины. За время достижения  $БПК_{полн}$  принимается время, в течение которого процесс закончился на 99 % :  $БПК_t = 0,99 БПК_{полн}$ ;

$$t = 1/k \lg(БПК_{полн} / (БПК_{полн} - 0,99БПК_{полн})) = 2/k$$

Время достижения  $БПК_{полн}$  есть функция константы скорости процесса окисления; зависимость обратно пропорциональная и имеет вид гиперболы. Экспериментальные наблюдения показали, что  $k$  зависит от характера окисляемых веществ: для городских сточных вод она, как правило, изменяется от 0.15 до 0.25  $сут^{-1}$ , а для биологически очищенных – от 0.08 до 0.25  $сут^{-1}$ .

Время достижения  $БПК_{полн}$  в зависимости от величины имеет следующие значения:

| $k, \text{сут}^{-1}$                      | 0.05 | 0.1 | 0.15 | 0.2 | 0.25 | 0.3 | 0.4 |
|---|------|-----|------|-----|------|-----|-----|
| Время достижения $БПК_{полн}, \text{сут}$ | 40   | 20  | 13.3 | 10  | 8    | 6.7 | 5   |

В практике очистки сточных вод весьма прочно укоренилось неверное представление о том, что  $БПК_{полн}$  всегда равна  $БПК_{20}$ . Это справедливо лишь в

одном частном случае: при  $k = 0.1 \text{сут}^{-1}$ . Такое значение константы может иметь уже очищенная вода.

Если характер сточной воды изучен подробно и величина  $k$  известна из экспериментальных наблюдений, то можно вычислить коэффициент пересчета  $БПК_5$  в  $БПК_{полн}$ :

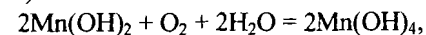
$$K = \frac{БПК_{полн}}{БПК_5} = \frac{1}{1 - 10^{-5k}} \quad (8)$$

Если принять для городских сточных вод  $k$  равной 0,17, а для очищенных сточных вод – 0,08, то коэффициент пересчета будет для городских сточных вод – 1,16, для очищенных сточных вод – 1,67.

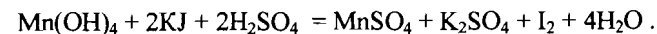
Важным показателем, характеризующим способность загрязнений сточных вод к биохимическому окислению, является отношение  $БПК_{полн}/ХПК$ . Чем выше это отношение, тем большая часть органических примесей воды может быть изъята в процессе биохимической очистки. Считается, что применение биологических методов целесообразно при  $БПК_{полн}/ХПК \geq 0,5$ .

Экспериментально величину  $БПК$  определяют по разности концентрации растворенного кислорода в пробе воды до и после инкубационного периода. Вода, соприкасающаяся с воздухом, содержит кислород в равновесной концентрации, зависящей от атмосферного давления, температуры и содержания растворенных в воде солей. Содержание кислорода имеет важное значение при оценке качества поверхностных и сточных вод.

Для определения растворенного кислорода используется иодометрический метод Винклера. Определение основано на реакции растворенного кислорода с гидроксидом марганца (II) в щелочной среде, в результате которой образуется гидроксид марганца (IV):

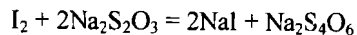


и на иодометрическом определении марганцеватистой кислоты, образовавшейся при воздействии серной кислоты на гидроксид марганца (IV):



Количество выделившегося йода при реакции иодистого калия с марганцеватистой кислотой в сильно кислой среде пропорционально содержанию растворенного кислорода в воде. Выделившийся йод оттитровывается раствором

тиосульфата натрия.

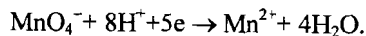


Пробы для определения кислорода отбирают в так называемые "кислородные" склянки. При отборе проб необходимо следить, чтобы в склянке не было пузырьков воздуха. Немедленно после отбора пробы кислород фиксируют.

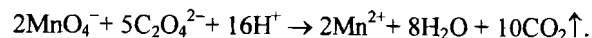
## 2. Задача: определить окисляемость воды по методу Кубеля.

Метод основан на окислении веществ, присутствующих в пробе воды, 0.01 н. раствором перманганата калия в сернокислой среде при кипячении. Без разбавления можно определять окисляемость до 10 мг  $O_2$ /л. Наивысшее допустимое разбавление пробы – десятикратное. Это означает, что метод можно использовать только для проб, окисляемость которых ниже 100 мг кислорода в 1 л.

Окисление перманганата калия в кислой среде протекает по уравнению:



После кипячения раствора в течение установленного времени к нему прибавляют щавелевую кислоту, восстанавливающую избыток перманганата калия:



Избыток прибавленной щавелевой кислоты затем оттитровывают раствором перманганата калия.

### Аппаратура:

1. Плитка электрическая.
2. Колбы термостойкие.
3. Бюретки (пипетки) для титрования.

### Реактивы:

1. Серная кислота, разбавленная 1:2.
2. Щавелевая кислота, 0.01н раствор.
3. Перманганат калия, 0.01н раствор.

### Ход работы:

Перед началом работы включи электроплитку

В коническую колбу емкостью 250 мл кладут для равномерного кипения стеклянные капилляры, наливают 100 мл пробы, приливают 5 мл разбавленной серной кислоты и 10 мл 0.01 н раствора перманганата калия. В колбу вставляют

воронку, нагревают жидкость до кипения (это время должно быть не более 5 мин) и с этого момента кипятят 10 мин. Снимают колбу с плитки, наливают в нее 10 мл 0.01н раствора щавелевой кислоты и горячую обесцвеченную жидкость титруют раствором перманганата до слабо-розового окрашивания. Если раствор при кипячении обесцветится или побуреет, а также если расход  $KMnO_4$  на титрование превышает 6 мл, определение нужно повторить с разбавленной пробой. При титровании разбавленных проб не должно быть израсходовано меньше 2 мл  $KMnO_4$ . Рекомендуется, минуя эксперимент с исходной пробой, сразу проводить опыт с разбавленной в 4÷5 раз исследуемой водой, т.е. на 25÷20 мл исследуемой воды взять 75÷80 мл дистиллированной воды, таким образом общий объем пробы составит 100 мл.

Для определения титра перманганата калия в ту же колбу после титрования к еще горячей жидкости приливают 10 мл 0.01н раствора щавелевой кислоты и снова оттитровывают перманганатом калия до слабо-розового окрашивания, сохраняющегося в течение 1 мин.

Разделив 10 на число миллилитров (b) раствора перманганата калия, израсходованного при втором титровании, получают поправку (k) для приведения раствора  $KMnO_4$  точно к 0.01н.

Аналогично определяют расход перманганата калия на окисление 100 мл дистиллированной воды, которая была применена для разбавления исследуемой воды.

Окисляемость (x), выраженную в мг  $O_2$ /л воды, вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(a-c) \cdot k \cdot 0.08 \cdot 1000}{V} = \frac{(a-c) \cdot k \cdot 80}{V},$$

где a – объем 0.01н раствора  $KMnO_4$ , израсходованного на титрование избытка щавелевой кислоты в пробе, мл;

c – объем раствора  $KMnO_4$ , требуемого для окисления 100 мл дистиллированной воды, мл;

k – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора  $KMnO_4$  точно к 0.01н;

V – объем анализируемой воды, взятой для определения, мл;

0.08 – эквивалент кислорода в мг на 1 мл 0.01н раствора  $KMnO_4$ .

**3. Задача: определить содержание растворенного кислорода в воде по методу Винклера.**

**Аппаратура:**

1. Кислородная склянка.
2. Бюретки (пипетки) для титрования.
3. Колбы для титрования.

**Реактивы:**

1. Серная кислота концентрированная (удельный вес 1.84).
2. Тиосульфат натрия, 0.01н раствор
3. Крахмал, 0.5 % раствор.
4. Хлорид марганца, раствор.
5. Иодид калия, щелочной раствор.

**Внимание:** для отбора реактивов необходимо использовать строго определенные пипетки и не допускать отбора разных растворов одной и той же мерной посудой!!!

**Ход работы :**

Анализируемую воду наливают в склянку, наполняют ее доверху и закрывают так, чтобы под пробкой не было пузырьков воздуха. Затем вынимают пробку и вливают сначала 1 мл раствора хлористого марганца, затем 1 мл щелочного раствора йодида калия. Так как оба реактива имеют больший удельный вес, чем вода, они опускаются на дно склянки. Закрывают склянку пробкой, при этом выливается 2 мл воды, т.е. ровно столько, сколько было добавлено реактивов. Закрытую склянку несколько раз переворачивают вверх дном для перемешивания содержимого.

Образовавшемуся осадку дают осесть на дно склянки, открывают пробку и вливают 1 мл серной кислоты, немедленно закрывают пробку, не обращая внимания на то, что при этом выливается 1 мл воды, и тщательно перемешивают содержимое склянки. Происходит растворение осадка и выделение йода.

100 мл пробы переносят пипеткой в коническую колбу и титруют иод раствором тиосульфата натрия, прибавляя к концу титрования 3–5 капель крахмала.

Содержание растворенного кислорода  $[O_2]$  в мг/л рассчитывается по

формуле:

$$[O_2] = \frac{a \cdot k \cdot N \cdot 8 \cdot 1000}{100 - 2},$$

где  $a$  – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл;

$k$  – поправочный коэффициент к нормальности титрованного раствора  $Na_2S_2O_3$ ;

$N$  – нормальность раствора тиосульфата натрия;

100 – объем пробы, взятой для анализа, мл;

2 – общий объем реактивов, прибавленных в кислородную склянку, мл;

8 – эквивалент кислорода.

**Вопросы для контроля к коллоквиуму №4**

1. Что понимают под окисляемостью воды?
2. Что такое общая окисляемость (ХПК)? На чем основан принцип определения (реакции)?
3. Что такое частичная окисляемость? Приведите основные окислительно-восстановительные реакции.
4. Наличие каких веществ обуславливает величину частичной окисляемости?
5. Что понимают под терминами "теоретическая" и "экспериментальная величина ХПК?" Что больше? Почему?
6. Что характеризуют величины БПК<sub>5</sub>, БПК<sub>полн.</sub>?
7. Механизм окисления при определении БПК. Чем он отличается от окисления при определении ХПК?
8. Что показывает отношение БПК/ХПК и разность (ХПК-БПК)? Где этими величинами и соотношениями оперируют на практике?



## КАРБОНАТЫ И ДИОКСИД УГЛЕРОДА

Диоксид углерода (в старых публикациях можно встретить термин "двуокись углерода") обычно присутствует во всех природных водах, он встречается в виде недиссоциированной формы, гидрокарбонат- и карбонат-ионов. Растворенный газообразный диоксид углерода  $\text{CO}_2$  в воде частично гидратируется, образуя очень мало диссоциированную угольную кислоту  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Растворенный и частично гидратированный  $\text{CO}_2$  называется свободным диоксидом углерода. Содержащиеся в гидрокарбонат- и карбонат-ионах ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) доли  $\text{CO}_2$  называются бикарбонатным (гидрокарбонатным) и карбонатным диоксидом углерода. Суммарное содержание всех трех форм  $\text{CO}_2$  называется "общим диоксидом углерода". Соотношение различных форм  $\text{CO}_2$  в воде находится в зависимости от pH.

Для практических целей можно считать, что pH 4.5 является пределом для существования гидрокарбонатного диоксида углерода, а значение pH 8.3 – границей существования свободного и карбонатного  $\text{CO}_2$ .

Обычно встречающиеся виды природных вод, кроме небольшого количества свободного  $\text{CO}_2$  атмосферного происхождения, содержат в основном только гидрокарбонат-ионы, находящиеся в равновесии с эквивалентным количеством ионов кальция и магния. Содержание свободного  $\text{CO}_2$  значительно колеблется под влиянием среды. Оно убывает вследствие интенсивно протекающего фотосинтеза и возрастает за счет биохимического разложения органических веществ, а избыточные количества исчезают при соприкосновении воды с атмосферой. В глубинных и минеральных водах концентрации свободного и гидрокарбонатного  $\text{CO}_2$  достигают исключительно высоких значений, причем в этих водах встречаются также и углекислые соли щелочных металлов. В загрязненных сточных водах равновесие форм  $\text{CO}_2$  обычно не соблюдается. В некоторых видах этих вод карбонаты гидрокарбонаты и растворенный  $\text{CO}_2$  присутствуют в значительных количествах, как загрязняющие вещества.

Высокое содержание свободного  $\text{CO}_2$  делает воду агрессивной по отношению к строительным материалам (особенно к бетону) и к металлам. Разрушающее действие такой воды заключается в образовании растворимых гидрокарбонатов, вследствие чего структура материала нарушается. Агрессивное действие воды зависит от содержания различных форм  $\text{CO}_2$ , а также других

веществ, присутствующих в воде, от температуры и т.п. Агрессивно воздействует не весь присутствующий в воде свободный  $\text{CO}_2$ , а лишь его определенная часть, величина которой зависит от содержания гидрокарбонатного  $\text{CO}_2$ , и называется "агрессивным диоксидом углерода". Учитывая сложность и разнообразие процессов коррозии металлов, под понятием "агрессивный  $\text{CO}_2$ " принято подразумевать  $\text{CO}_2$ , агрессивный не по отношению к металлам, а по отношению к карбонату кальция – главной составной части бетона.

Определение  $\text{CO}_2$  связано со многими трудностями. Правда, свободный  $\text{CO}_2$  легко определить ацидиметрическим, а ионные формы его алкалиметрическим методом, но определения неспецифичны, и возможность использования этих методов, а также надежность результатов ограничены многочисленными мешающими влияниями. Прямо и точно можно определить только общий  $\text{CO}_2$ , пользуясь одним из газометрических методов. По результатам этого определения и по величине pH можно вычислить относительное содержание отдельных форм  $\text{CO}_2$ . Этот порядок определения, однако, вследствие его большой сложности, нельзя принять в качестве унифицированного метода и для определения высоких концентраций свободной  $\text{CO}_2$  (например, в минеральных водах). Если такое определение необходимо, следует пользоваться каким-либо специальным методом. Для определения форм  $\text{CO}_2$  рекомендуется расчет, производимый на основании некоторых вспомогательных величин. Достоверность такого расчета, однако, ограничена. Когда приходится исследовать чистые воды, не содержащие помимо различных форм  $\text{CO}_2$  буферных веществ, свободных кислот и т.п., метод расчета надежен. В сомнительных случаях не рекомендуется использовать метод вычисления отдельных форм  $\text{CO}_2$ .

Если надо определить большие концентрации гидрокарбонат-ионов и карбонат-ионов, встречающихся в некоторых видах сточных вод, можно пользоваться приблизительным методом осаждения всех форм  $\text{CO}_2$  хлоридом кальция.

Агрессивный диоксид углерода следует определять особо: либо расчетом, либо по методу Гейера.

Результаты определения свободного, гидрокарбонатного, карбонатного и общего  $\text{CO}_2$ , а также агрессивного  $\text{CO}_2$  выражают в миллиграммах на 1л, результат определений гидрокарбонат- и карбонат-ионов также в миллиграммах или миллиграмм-эквивалентах  $\text{HCO}_3^-$  или  $\text{CO}_3^{2-}$  на 1л воды;

1 мг  $\text{HCO}_3^- = 0,0164$  мг-экв  $\text{HCO}_3^-$ ; 1 мг-экв  $\text{HCO}_3^- = 61,02$  мг  $\text{HCO}_3^-$ ;  
 1 мг-экв  $\text{CO}_3^{2-} = 30,00$  мг  $\text{CO}_3^{2-}$ .

### Определение содержания различных форм диоксида углерода с помощью номограмм

Данный метод можно применять в тех случаях, когда в воде, помимо угольной кислоты и ее солей, другие слабые кислоты и их соли содержатся в незначительных количествах.

Для расчетов по приведенным ниже номограммам необходимы следующие данные:

- а) температура воды (t), °C;
- б) общее содержание солей (P), мг/л;
- в) общая щелочность – определяется титрованием сильной кислотой по индикатору метиловому оранжевому (m), мг-экв/л;
- г) pH.

Для определения агрессивной угольной кислоты надо также знать содержание  $\text{Ca}^{2+}$ -ионов.

На рис. 1 Прил.1 приведена номограмма для определения содержания свободного диоксида углерода в воде.

**Пример 1.** Определить содержание  $[\text{CO}_2]_{\text{своб}}$  в воде следующего состава: общее содержание солей (P) – 300 мг/л; общая щелочность (m) – 2.8 мг-экв/л; pH=6.9;  $[\text{Ca}^{2+}]$  – 55 мг/л; температура (t) – +15°C.

Решение: а) соединить линейкой на шкалах 1 и 3 деления, соответствующие  $t=15^\circ\text{C}$  и  $P=300\text{мг/л}$ , и отметить точку пересечения со шкалой 2;

б) соединить эту точку на шкале 2 с делением на шкале 4, соответствующим  $m=2.8$  мг-экв/л, отметить точку пересечения со шкалой 3;

в) соединить полученную отметку на шкале 3 с делением на шкале 5, соответствующим pH=6.9, и на пересечении прямой со шкалой 6 прочесть концентрацию свободного диоксида углерода, т.е.  $[\text{CO}_2]_{\text{своб}}=38$  мг/л.

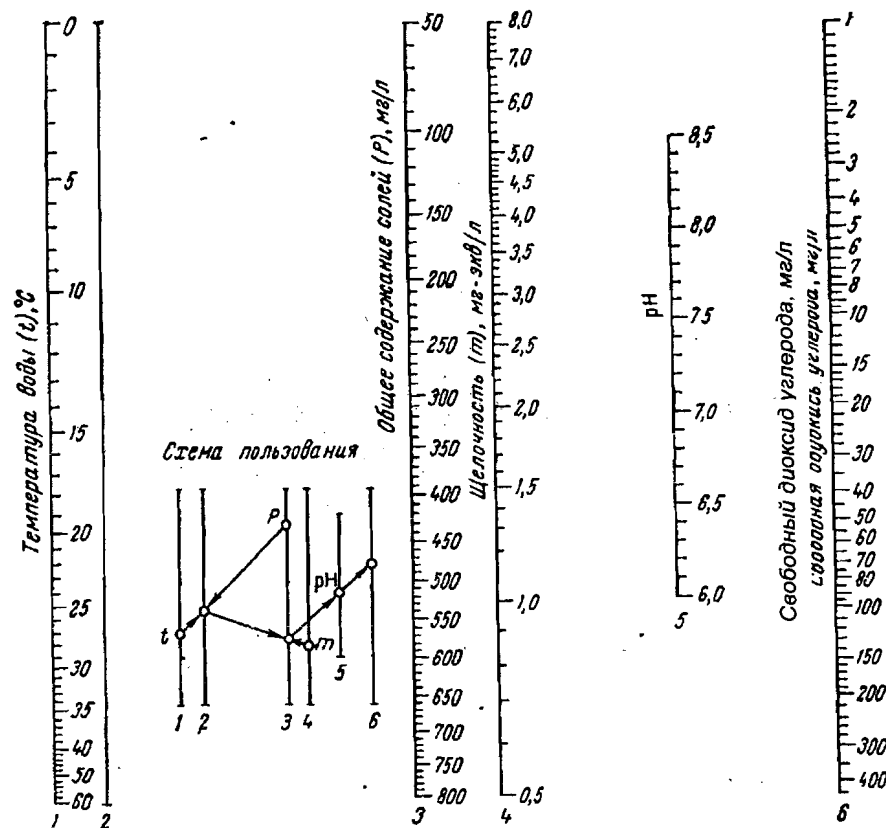


Рис. 1. Номограмма для определения содержания свободной  $\text{CO}_2$  в воде

Нередко возникает необходимость определить содержание в воде агрессивной  $\text{CO}_2$ . Для приближенного определения  $[\text{CO}_2]_{\text{агр}}$  служат соответствующие номограммы (рис. 2 и 3 Прил. 1). На номограмме, показанной на рис.2, определяют по величинам P, t и  $[\text{Ca}^{2+}]$  вспомогательную величину А. Для этого соединяют прямое значение P на шкале 1 и t - на шкале 5, отмечая точку на шкале 4. Затем эту точку соединяют с делением на шкале 2, отвечающим содержанию в воде ионов кальция, и читают на шкале 3 величину А.

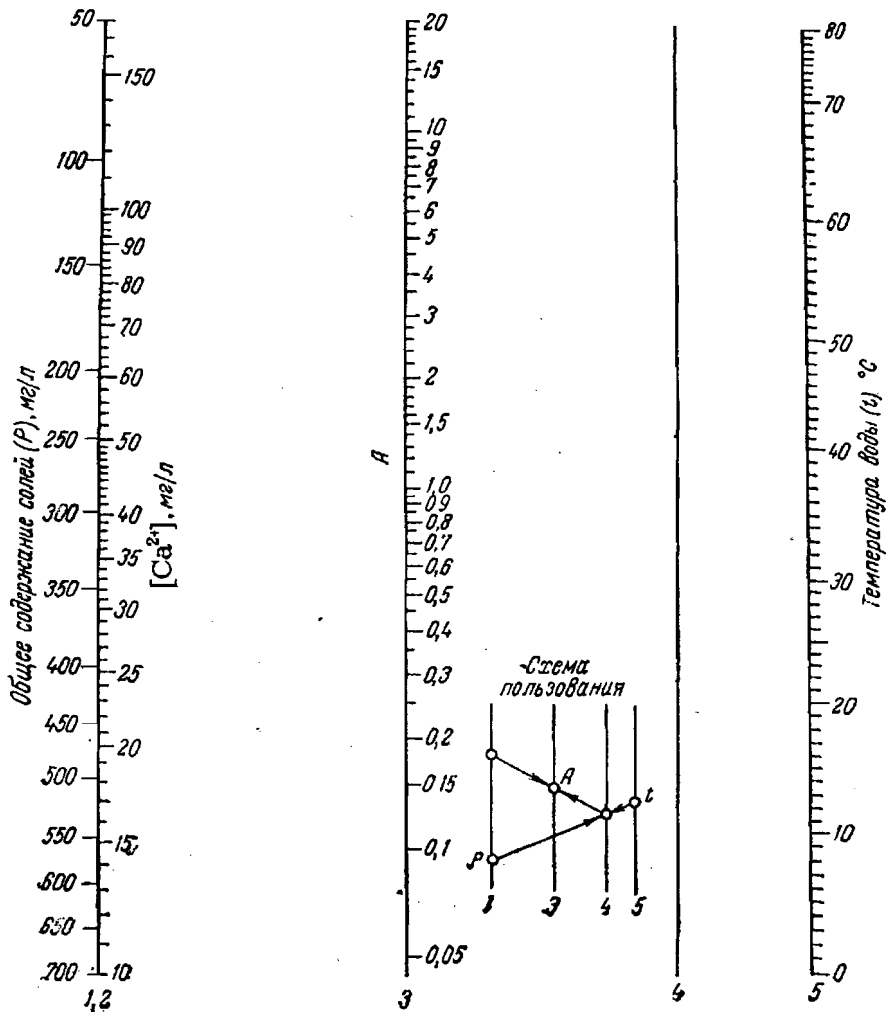


Рис. 2. Номограмма для определения вспомогательной величины А при определении агрессивного CO<sub>2</sub>

После этого переходят к определению  $[CO_2]_{agr}$  по номограмме, показанной на рис.3. На поле номограммы отмечают точку, соответствующую координатам  $[CO_2]_{своб}$  и  $m$ , и через эту точку проводят прямую, параллельную наклонным прямым номограммы, до пересечения с кривой, отвечающей ранее определенной величине А. Проводя горизонтальную прямую, читают на оси "свободный диоксид углерода" концентрацию "равновесного" диоксида

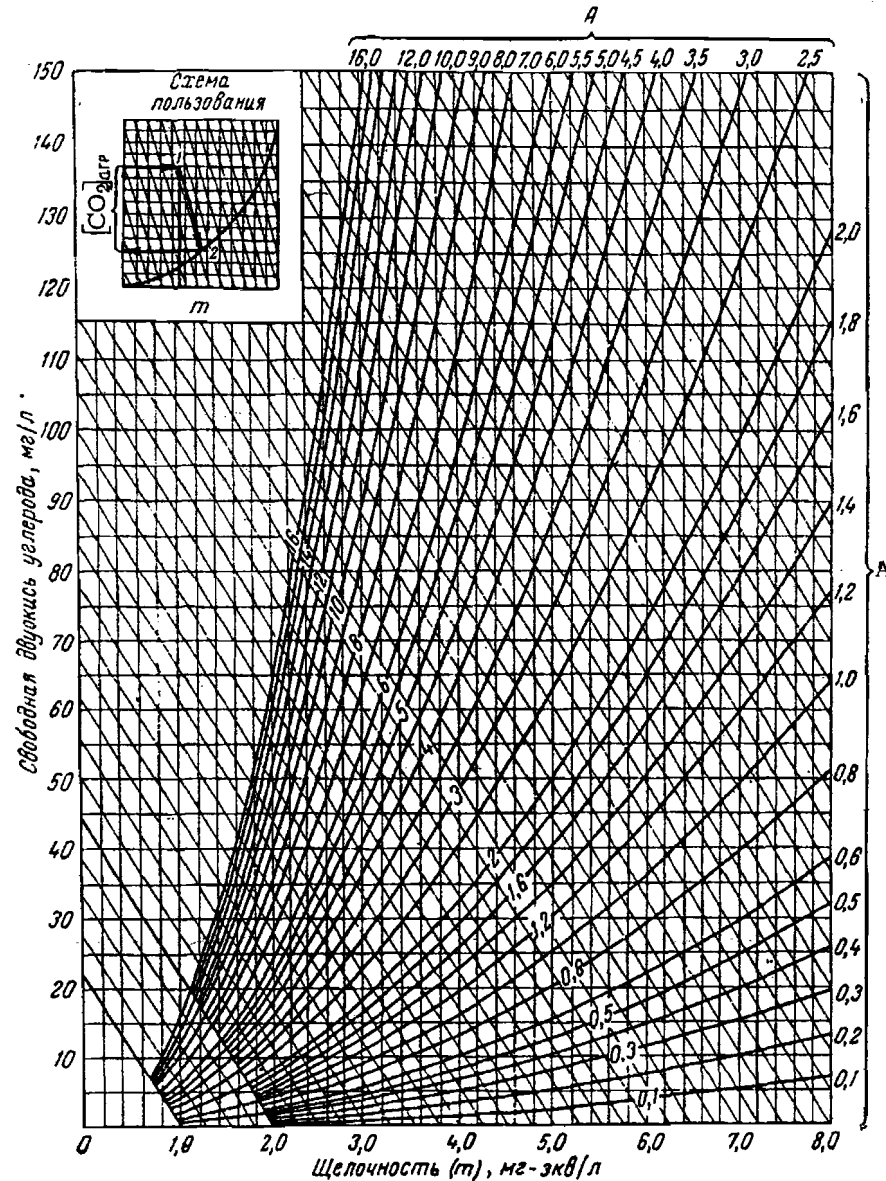


Рис. 3. Номограмма для определения агрессивного CO<sub>2</sub>

углерода  $[\text{CO}_2]_{\text{равн}}$ , после чего концентрацию агрессивной  $\text{CO}_2$  вычисляют по формуле

$$[\text{CO}_2]_{\text{агр}} = [\text{CO}_2]_{\text{своб}} - [\text{CO}_2]_{\text{равн}} \quad (7)$$

По этой номограмме (см. рис.3) можно получить приближенное значение содержания агрессивного  $\text{CO}_2$ , так как при ее построении учитывалось, что в процессе растворения  $\text{CaCO}_3$  увеличивается концентрация не только  $\text{HCO}_3^-$ , но и  $\text{Ca}^{2+}$ .

**Пример 2.** Для данных примера 1 определить концентрацию агрессивного  $\text{CO}_2$

Решение: а) определяем А по номограмме, показанной на рис.2 Прил. 1,  $A=0.6$ ;

б) определяем  $[\text{CO}_2]_{\text{равн}}$  по номограмме, показанной на рис.3 Прил. 1,  $[\text{CO}_2]_{\text{равн}} \approx 10$  мг/л;

в) определяем  $[\text{CO}_2]_{\text{агр}} = [\text{CO}_2]_{\text{своб}} - [\text{CO}_2]_{\text{равн}} = 40 - 10 = 30$  мг/л.

#### Расчет карбонатной и некарбонатной жесткости воды

Для вычисления карбонатной жесткости используют результаты определения щелочности. У проб, которые содержат большое количество катионов щелочных металлов и у которых часть гидрокарбонатных и карбонатных ионов связана с этими металлами, величина, вычисленная по щелочности, не отвечает карбонатной жесткости. В этих случаях имеется в виду только общая жесткость.

При анализе вод, щелочность которых вызвана не только ионными формами угольной кислоты, а также и анионами других слабодиссоциированных кислот, в результате расчета будет ошибка, пропорциональная концентрации этих веществ.

Карбонатная жесткость (в мг-экв/л) равна  $m$ , где  $m$  – общая щелочность в мг-экв/л. Некарбонатная жесткость (в мг-экв/л) равна разнице между общей жесткостью и карбонатной жесткостью.

#### Вычисление содержания агрессивного диоксида углерода с помощью таблицы

Анализом устанавливают количество свободного и связанного  $\text{CO}_2$  (если содержание гидрокарбонат-иона дано в мг-экв/л. то его нужно умножить на эквивалентную массу  $\text{CO}_2$  т.е. на 22).

Сумму свободной и связанной углекислоты находят в графе S (табл. Прил. 1), а в графе G – соответствующую ей сумму связанного и агрессивного диоксида углерода. Вычитая из последней величины найденное количество связанного  $\text{CO}_2$ , получают количество агрессивного  $\text{CO}_2$ , содержащегося в 1 л воды.

**Пример.** Экспериментально установлено, что артезианская вода из скважины содержит 4.7 мг-экв/л гидрокарбонат-иона и 50 мг/л  $\text{CO}_2$ . Определить количество агрессивного  $\text{CO}_2$ .

Решение : 1. Определим содержание в воде связанного  $\text{CO}_2$ :

$$4.7 \times 22 = 103.4 \text{ мг/л.}$$

2. Определим сумму свободного и связанного  $\text{CO}_2$  (S):

$$103.4 + 50 = 153.4 \text{ мг/л}$$

3. Находим в графе S цифру 153 и соответствующее ей значение суммы связанного и агрессивного  $\text{CO}_2$  в графе G – 114.7. Вычитая из последней величины количество связанного  $\text{CO}_2$ , получим количество агрессивного:  $\text{CO}_2 (\text{агр}) = 153.4 - 103.4 = 50$  мг/л.

#### Индекс насыщения воды карбонатом кальция

В практике водоснабжения характеристику стабильности воды определяют по индексу насыщения  $I$  ее карбонатом кальция. Для этого используются номограммы (рис. 4), по которым определяют значение функции от заданных величин.

При заданных концентрациях: иона кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ , мг/л), щелочности воды ( $\text{Щ}$ , мг-экв/л), общего соледержания ( $P$ , мг/л) и определенной температуре ( $t$ ) испытуемой воды — находят с помощью номограммы значение функции от этих аргументов и определяют расчетным путем значение  $\text{pH}_s$ , соответствующее равновесному состоянию системы в этих условиях по формуле:

$$\text{pH}_s = f_1(t) - f_2(\text{Ca}^{2+}) - f_3(\text{Щ}) + f_4(P).$$

Затем, производя сравнение опытного значения  $\text{pH}_0$  этой воды с расчетным  $\text{pH}_s$ , находят индекс насыщения:  $I = \text{pH}_0 - \text{pH}_s$ . Вода считается стабильной, если индекс насыщения  $I$  равен нулю. При положительном значении  $I$  вода склонна к отложению карбоната кальция на стенках аппаратуры. При отрицательном значении индекса насыщения вода агрессивна по отношению к металлу и бетону, поэтому ее подвергают дополнительной обработке – стабилизации.

### Вычисление агрессивного CO<sub>2</sub>

S — суммарное содержание свободного и связанного CO<sub>2</sub>, мг/л;

G — суммарное содержание связанного и агрессивного CO<sub>2</sub>, мг/л

| S  | G    | S  | G    | S   | G     | S   | G     | S   | G     |
|----|------|----|------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|
| 1  | 1    | 45 | 43,0 | 89  | 77,3  | 133 | 104,3 | 177 | 126,2 |
| 2  | 2    | 46 | 43,9 | 90  | 78,0  | 134 | 104,8 | 178 | 126,6 |
| 3  | 3    | 47 | 44,7 | 91  | 78,7  | 135 | 105,4 | 179 | 127,0 |
| 4  | 4    | 48 | 45,6 | 92  | 79,3  | 136 | 105,9 | 180 | 127,5 |
| 5  | 5    | 49 | 46,5 | 93  | 80,0  | 137 | 106,5 | 181 | 127,9 |
| 6  | 6    | 50 | 47,3 | 94  | 80,8  | 138 | 106,9 | 182 | 128,4 |
| 7  | 7    | 51 | 48,2 | 95  | 81,4  | 139 | 107,5 | 183 | 128,8 |
| 8  | 8    | 52 | 49,0 | 96  | 82,1  | 140 | 108,1 | 184 | 129,2 |
| 9  | 9    | 53 | 49,9 | 97  | 82,7  | 141 | 108,6 | 185 | 129,7 |
| 10 | 10   | 54 | 50,7 | 98  | 83,3  | 142 | 109,1 | 186 | 130,2 |
| 11 | 11   | 55 | 51,5 | 99  | 84,0  | 143 | 109,6 | 187 | 130,6 |
| 12 | 12   | 56 | 52,4 | 100 | 84,6  | 144 | 110,2 | 188 | 131,0 |
| 13 | 13   | 57 | 53,2 | 101 | 85,3  | 145 | 110,7 | 189 | 131,4 |
| 14 | 13,9 | 58 | 54,0 | 102 | 85,9  | 146 | 111,2 | 190 | 131,9 |
| 15 | 14,9 | 59 | 54,8 | 103 | 86,5  | 147 | 111,7 | 191 | 132,3 |
| 16 | 15,9 | 60 | 55,7 | 104 | 87,2  | 148 | 112,2 | 192 | 132,7 |
| 17 | 16,9 | 61 | 56,5 | 105 | 87,6  | 149 | 112,5 | 193 | 133,2 |
| 18 | 17,8 | 62 | 57,2 | 106 | 88,4  | 150 | 113,2 | 194 | 133,7 |
| 19 | 18,8 | 63 | 58,1 | 107 | 89,1  | 151 | 113,7 | 195 | 134,0 |
| 20 | 19,8 | 64 | 58,8 | 108 | 89,7  | 152 | 114,2 | 196 | 134,4 |
| 21 | 20,8 | 65 | 59,6 | 109 | 90,4  | 153 | 114,7 | 197 | 134,8 |
| 22 | 21,7 | 66 | 60,4 | 110 | 90,9  | 154 | 115,3 | 198 | 135,2 |
| 23 | 22,7 | 67 | 61,2 | 111 | 91,6  | 155 | 115,8 | 199 | 135,7 |
| 24 | 23,7 | 68 | 62,0 | 112 | 92,2  | 156 | 116,3 | 200 | 136,0 |
| 25 | 24,6 | 69 | 62,8 | 113 | 92,8  | 157 | 116,6 | 210 | 141,6 |
| 26 | 25,6 | 70 | 63,5 | 114 | 93,4  | 158 | 117,3 | 220 | 145,6 |
| 27 | 26,5 | 71 | 64,3 | 115 | 94,0  | 159 | 117,6 | 230 | 149,8 |
| 28 | 27,5 | 72 | 65,0 | 116 | 94,6  | 160 | 118,1 | 240 | 153,8 |
| 29 | 28,4 | 73 | 65,8 | 117 | 95,1  | 161 | 118,6 | 250 | 157,5 |
| 30 | 29,4 | 74 | 66,5 | 118 | 95,8  | 162 | 119,1 | 260 | 161,2 |
| 31 | 30,3 | 75 | 67,3 | 119 | 96,3  | 163 | 119,6 | 270 | 164,9 |
| 32 | 31,2 | 76 | 68,0 | 120 | 97,0  | 164 | 120,1 | 280 | 168,5 |
| 33 | 32,2 | 77 | 68,8 | 121 | 97,6  | 165 | 120,6 | 290 | 171,9 |
| 34 | 33,1 | 78 | 69,5 | 122 | 98,1  | 166 | 121,0 | 300 | 175,3 |
| 35 | 34,0 | 79 | 70,3 | 123 | 98,6  | 167 | 121,5 | 310 | 178,8 |
| 36 | 34,9 | 80 | 71,0 | 124 | 99,2  | 168 | 122,0 | 320 | 182,1 |
| 37 | 35,9 | 81 | 71,7 | 125 | 99,8  | 169 | 122,5 | 330 | 185,0 |
| 38 | 36,8 | 82 | 72,4 | 126 | 100,4 | 170 | 123,0 | 340 | 188,3 |
| 39 | 37,7 | 83 | 73,1 | 127 | 100,9 | 171 | 123,4 | 350 | 191,3 |
| 40 | 38,6 | 84 | 73,8 | 128 | 101,5 | 172 | 123,9 | 360 | 194,2 |
| 41 | 39,5 | 85 | 74,5 | 129 | 102,1 | 173 | 124,3 | 370 | 197,3 |
| 42 | 40,3 | 86 | 75,2 | 130 | 102,6 | 174 | 124,7 | 380 | 199,9 |
| 43 | 41,2 | 87 | 75,9 | 131 | 103,2 | 175 | 125,2 | 390 | 202,8 |
| 44 | 42,1 | 88 | 76,5 | 132 | 103,7 | 176 | 125,7 | 400 | 205,7 |

**Пример.** Установлено, что в воде при  $t=10^{\circ}\text{C}$  и  $\text{pH}=7$  содержится 50 мг/л иона кальция, 300 мг/л солей, а щелочность воды 2 мг-экв/л. Рассчитать индекс насыщения.

**Решение.** По номограмме находим значение функций заданных величин и рассчитываем  $\text{pH}_s=2,35 - 1,7 - 1,3+8,81=8,16$ . Тогда  $I=\text{pH}_0 - \text{pH}_s=7,0 - 8,16=-1,16$ . Вода агрессивна, в ней количество свободного CO<sub>2</sub> превышает равновесное. Требуется проводить стабилизацию воды.

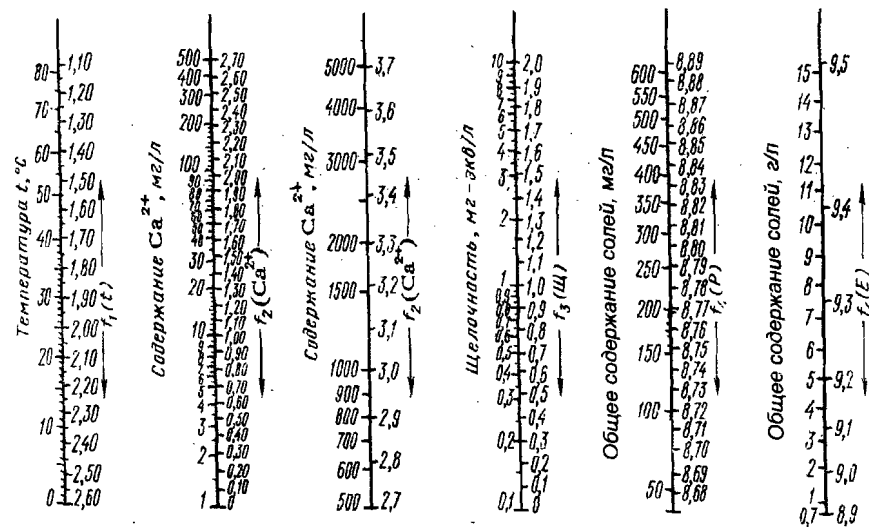


Рис. 4. Номограмма для определения вспомогательных величин индекса насыщения воды карбонатом кальция

Приложение 2

ОТЧЕТ ПО ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ  
ПО КУРСУ "ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ"

Ф.И.О. студента \_\_\_\_\_  
№ группы \_\_\_\_\_

Лабораторная работа № 1. Цветность и мутность воды

Краткое описание хода работы.

Построение калибровочной кривой для определения цветности

Таблица 1а

| Количество станд. раствора, мл    | 0,0 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 | 6,0 | 8,0 | 10,0 | 12,0 | 14,0 | 16,0 |
|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|
| Цветность пробы, град. (Ц)        |     |     |     |     |     |     |     |     |      |      |      |      |
| Значение оптической плотности (D) |     |     |     |     |     |     |     |     |      |      |      |      |

Построение калибровочной кривой для определения мутности

Таблица 1б

| Количество станд. раствора, мл                             |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Концентрация SiO <sub>2</sub> в стандартном растворе, мг/л |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Мутность, мг/л   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Значение β   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

График зависимости  $D=f(C)$   
График зависимости  $\beta=f(M)$

Результаты определения цветности и мутности предложенных моделей воды

Таблица 2

| Номер модели                      | 1 | 2 | 3 |
|-----------------------------------|---|---|---|
| Значение оптической плотности (D) |   |   |   |
| Значение β                        |   |   |   |
| Значение цветности, град.         |   |   |   |
| Значение мутности, мг/л           |   |   |   |

Лабораторная работа № 2. pH, кислотность, содержание свободного и агрессивного диоксида углерода

Краткое описание хода работы

Таблица 3

Результаты проведенных исследований

| pH | a, мл | K <sub>св.</sub> , мг-экв/л | b, мл | K <sub>сл.</sub> , мг-экв/л | c, мл | K <sub>об.</sub> , мг-экв/л | [CO <sub>2</sub> ] <sub>св.</sub> , мг/л | [CO <sub>2</sub> ] <sub>агр.</sub> , мг-экв/л |
|----|-------|-----------------------------|-------|-----------------------------|-------|-----------------------------|--|---|
|    |       |                             |       |                             |       |                             |  |   |

Лабораторная работа № 3. Щелочность и жесткость природных вод

Краткое описание хода работы.

Таблица 4.

Результаты проведенных исследований

| pH | Щ <sub>св.</sub> , мг-экв/л | Щ <sub>об.</sub> , мг-экв/л | Вода содержит                 |                               |                 | Ж <sub>об.</sub> , мг-экв/л | Ж <sub>к.</sub> , мг-экв/л | Ж <sub>н.</sub> , мг-экв/л |
|----|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|    |                             |                             | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | OH <sup>-</sup> |                             |                            |                            |
|    |                             |                             |                               |                               |                 |                             |                            |                            |

Лабораторная работа № 4. Окисляемость и растворенный кислород

Краткое описание хода работы.

Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, на которых основано определение перманганатной окисляемости воды по методу Кубеля и растворенного кислорода по методу Винклера.

Таблица 5

Определение перманганатной окисляемости воды

| a, мл | b, мл | c, мл | k | V, мл | x, мг O <sub>2</sub> /л |
|-------|-------|-------|---|-------|-------------------------|
|       |       |       |   |       |                         |

Таблица 6

Определение содержания растворенного кислорода

| a, мл | k | N | [O <sub>2</sub> ], мг/л |
|-------|---|---|-------------------------|
|       |   |   |                         |

### Библиографический список

- Алексеев Л.С., Гладков В.А. Улучшение качества мягких вод. – М.: Стройиздат, 1994. –149с.
- Богдановский Г.А. Химическая экология. – М.: Изд-во МГУ, 1994.– 236 с.
- Возная Н.Ф. Химия воды и микробиология. –М.: Высшая школа, 1979.–341 с.
- Карюхина Т.А., Чурбанова И.Н. Химия воды и микробиология. – М.: Стройиздат, 1995. –148 с.
- Григоров О.Н., Карпова И.Ф., Козьмина З.П. и др. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. – М.,Л.: Химия, 1964.–332 с.
- Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 657 с.
- Мазур И.И., Молданов О.И., Шишов В.Н. Инженерная экология. – М.: Высшая школа, 1996. – 345 с.

### СОДЕРЖАНИЕ

|  |    |
|--|----|
| Введение .....   | 3  |
| Лабораторная работа N 1.Определение органолептических свойств воды. Цветность и мутность воды. ....    | 5  |
| Лабораторная работа N 2. рН, кислотность, содержание свободного и агрессивного диоксида углерода. .... | 22 |
| Лабораторная работа N 3. Щелочность и жесткость природных вод. ....                                    | 29 |
| Лабораторная работа N 4 . Окисляемость и растворенный кислород. ....                                   | 35 |
| Приложение 1. Карбонаты и диоксид углерода. ....   | 46 |
| Приложение 2. Отчет по лабораторным работам по курсу "Химия окружающей среды" .....                    | 56 |
| Библиографический список.....  | 58 |

Учебное издание

Дягилева Алла Борисовна  
Лоренцсон Александр Валентинович  
Чернобережский Юрий Митрофанович

# ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Учебно-методическое пособие

Редакторы В.А. Басова, Н.П. Новикова  
Техн. редактор Л.Я. Титова

Подп. к печати 28.12.2009 г. Формат 60×84/16. Бумага тип №1.  
Печать офсетная. Объем 3,75 печ. л.; 3,75 уч.- издл. Тираж 100 экз.  
Изд № 134. Цена "С". Заказ 2235

Ризограф ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров», 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.