

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ АГРОНОМИИ И ЭКОЛОГИИ**

С.Г. Харина, Т.Е. Абросимова

ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

**Учебное пособие
для выполнения лабораторных работ**

Издание 2-е, исправленное и дополненное

**Благовещенск
Издательство ДальГАУ
2013**

УДК 54-1 (027)

Химия окружающей среды: учебное пособие / сост. д-р биол.наук С.Г. Харинной, канд.с.-х.наук Т.Е. Абросимовой. – изд. 2-е, испр. и доп. – Благовещенск: ДальГАУ, 2013. – 108 с.

Учебное пособие составлено в соответствии с действующей программой по курсу "Химия окружающей среды" для направлений подготовки 110100.62 «Агрохимия и почвоведение» профиль агроэкология, 110400.62 «Агрономия». В них содержится краткое описание теоретических вопросов, порядок выполнения лабораторных работ, приведены расчетные формулы, таблицы, контрольные вопросы, тесты, список рекомендуемой по темам литературы.

Для студентов факультета агрономии и экологии. Может использоваться для проведения учебно-исследовательской работы студентов.

Рецензент – Ж.А. Димиденко, канд.биол.наук, доцент, кафедры общей химии Дальневосточного государственного аграрного университета

Рекомендовано к изданию методическим советом факультета агрономии и экологии Дальневосточного государственного аграрного университета (Протокол №6 от 26 марта 2013 года).

Благовещенск
Издательство ДальГАУ
2013

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время деятельность человека вторгается в биосферные процессы на всех уровнях. Влияние человека на природу, прямое или косвенное, наносит ей не только непосредственный ущерб, но и вызывает ряд новых процессов, влияющих тем либо иным образом на всю окружающую среду. Это относится к большому количеству химических реакций, протекающих в атмосфере, гидросфере и литосфере и вызванных продуктами антропогенной деятельности. Некоторые из этих процессов характеризуются образованием токсичных продуктов, но в ряде случаев, напротив, происходит распад или обезвреживание загрязняющих природу веществ.

Курс "Химия окружающей среды" предназначен для обучения будущих специалистов направлений: 110100.62 «Агрохимия и агропочвоведение» и 110400.62 «Агрономия». Они должны получить знания об элементном, вещественном и фазовом составе атмосферы, гидросферы, литосферы и почвы, а также о химических и физико-химических процессах, обуславливающих накопление, миграцию и трансформацию различных соединений природного и техногенного происхождения в этих природных средах.

Для успешного освоения курса химии окружающей среды необходимо глубокое изучение фундаментальных химических закономерностей и фактологического материала, изучаемых в курсах общей, органической, физической и коллоидной химии, биохимии, а также принципов и методов химического анализа, объектов окружающей среды и сельскохозяйственной продукции.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

1 Цель и задачи дисциплины

Целями освоения дисциплины химия окружающей среды являются: формирование у студентов системы знаний, позволяющих решать задачи, связанные с химическими физико-химическими процессами, протекающими с участием абиотических факторов в различных геосферах, а также о проблемах окружающей среды; изучение процессов миграции и трансформации химических соединений природного и антропогенного происхождения в атмосфере, литосфере и гидросфере.

В процессе освоения данной дисциплины у студентов формируются следующие компетенции:

- владение культурой мышления, способностью к обобщению, анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору путей ее достижения (ОК-1);
- умение использовать нормативные правовые документы в своей деятельности (ОК-5);
- способность представлять современную картину мира на основе естественнонаучных математических знаний, ориентироваться в ценностях бытия, жизни, культуры (ОК-11);
- способность использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ПК-1).

Содержание дисциплины: химия атмосферы, химия гидросферы, химия литосферы. Комплексный анализ окружающей среды. Фоновое регио-

нальное и локальное загрязнение природной среды. Круговорот веществ и прогноз.

В настоящее время актуальна проблема организации исследовательской деятельности студентов (УИРС) в учебном процессе. Это способствует более глубокому усвоению программного материала, развитию интеллектуальных способностей, инициативы учащихся. Навыки исследовательской и аналитической работы приобретаются при выполнении приведенных в пособии лабораторных работ.

Задачами дисциплины является изучение:

- элементного, вещественного и фазового состава атмосферы, гидросферы и верхней части земной коры;
- химических и физико-химических процессов образования, накопления, миграции и трансформации соединений биогенных и токсичных элементов, протекающих в атмосфере, гидросфере и верхней части земной коры и оказывающих существенное воздействие на живое вещество планеты;
- химических основ методов контроля за состоянием окружающей среды.

В результате изучения дисциплины студент должен:

- знать предмет и задачи химии окружающей среды, химию атмосферы, литосферы и гидросферы; химический состав биосферы и его изменения в результате антропогенного воздействия; круговорот веществ; источники загрязнения окружающей среды, фоновое, региональное и локальное загрязнение природной среды; комплексный анализ окружающей среды;
- уметь прогнозировать последствия изменений химического состава атмосферы, гидросферы и литосферы для живого вещества биосферы; выбирать необходимый метод анализа того или иного природного объекта; владеть методами контроля качества окружающей среды.

Лабораторная работа №1.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА
ДИОКСИДОМ АЗОТА

Цель работы: изучить антропогенные загрязнители атмосферы, научиться определять содержание диоксида азота в воздухе.

Оборудование

Спектрофотометр и фотоэлектроколориметр, поглотительный прибор с пористой стеклянной пластиной, мерные колбы на 25 мл с притертыми пробками.

Реактивы

Дистиллированная вода, свободная от нитритов, которую используют для приготовления всех растворов, перечисленных ниже. Ее готовят из дистиллированной воды повторной дистилляцией в стеклянном дистилляторе после добавления кристаллика перманганата калия и гидроокиси бария.

Основной водный 0,1% раствор н-(1-нафтил) - этилендиаминдигидрохлорида сохраняется несколько месяцев в холодильнике в хорошо закупоренной темной склянке с притертой пробкой.

Поглотительный раствор

В мерную колбу с меткой на 1 л помещают 5 г безводной сульфаниловой кислоты (или 5,5 г $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$), добавляют 140 мл ледяной уксусной кислоты и помешивают до полного растворения; для ускорения процесса растворения допустимо легкое подогревание. К охлажденной смеси добавляют 20 мл основного 0,1 % раствора н-(1-нафтил) - этилендиаминдигидрохлорида и доводят объем раствора до метки (следует избегать длительного контакта раствора с воздухом, как во время приготовления, так и при использовании). Раствор можно хранить в темной закупоренной склянке в холодильнике в продолжение нескольких месяцев. Перед употреблением его нужно нагреть до комнатной температуры.

Основной стандартный раствор нитрита натрия (NaNO_2). 1,08 г растворяют в 1 л воды (из расчета, что 0,72 моля NaNO_2 соответствует при данной реакции 1 молю NO_2). 1 мл раствора содержит 1 мг NO_2 . Его можно хранить в темной склянке в холодильнике продолжительное время.

Рабочий стандартный раствор с содержанием в 1 мл 5 мкг NO_2 , готовят перед употреблением соответствующим разбавлением при комнатной температуре основного стандартного раствора.

Теоретические сведения

Воздух приземного слоя атмосферы (тропосферы), занимавший в средних широтах земли слой высотой 10-12 км, представляет собой смесь различных газов. Основные - азот, занимает объем 78,09%, кислород - 20,95%, двуокись углерода - 0,03%, неон - 0,0018% и т.д. Помимо этих постоянных компонентов воздуха, важным компонентом является также водяной пар, содержание которого меняется от 0 об.% в сухом воздухе до ~ 4 об.% во влажном воздухе. Основная масса водяных паров содержится в нижних слоях (до 6 км) атмосферы, в стратосфере они практически отсутствуют. Все остальные имеющиеся в атмосфере газы содержатся лишь в следовых количествах, составляющих в сумме 0,02 об.%. Количество инертных газов (неона, гелия, криптона, ксенона) в воздухе колеблется от тысячных до миллионных долей процента. В атмосферном воздухе содержится также незначительное количество водорода.

Взвешенные частицы природного происхождения, находящиеся в атмосферном воздухе состоят из солевых частиц морской воды, различных типов ядер конденсации взвешенных в воздухе частиц почвы и растений, метеоритной пыли. Самым мощным геохимическим источником служат переносимая ветром пыль и морские брызги, поставляющие огромные количества твердых веществ в атмосферу. Пыль — это в основном почва аридных регионов Земли. Если эта пыль достаточно тонка, то она может распространяться на большие площади и играть важную роль в перераспределении материала.

Однако чисто химическое влияние пыли в атмосфере не столь очевидно из-за ее слабой химической активности.

Переносимые ветром в виде частиц соли морские брызги, наоборот более реакционноспособны в атмосфере. Частицы соли из океанов гигроскопичны, и во влажных условиях эти крошечные кристаллы NaCl притягивают воду и образуют концентрированный капельный раствор или аэрозоль. В результате этот процесс принимает участие в образовании облаков. Капельки могут быть также местом протекания важных химических реакций в атмосфере.

Наземные вулканы представляют наибольший источник пыли, который может выноситься и в стратосферу. Вулканические частицы могут влиять на глобальную температуру, задерживая солнечный свет. Они также могут нарушать химические процессы на больших высотах. Вулканы служат огромным источником таких газов, как диоксид серы (SO_2), углекислый газ (CO_2), фтористый водород (HF). Эти газы вступают в реакции в стратосфере, давая начало другим частицам, из которых важнейшей является серная кислота (H_2SO_4), вырабатываемая косвенным путем из вулканических источников.

Озон образуется в чистой атмосфере в результате фотохимических процессов и при электрических разрядах. Природный атмосферный озон представляется в виде окружающего землю слоя толщиной примерно 0,3 см на высоте 25-30 км.

Источниками загрязнения атмосферы являются:

Природные (естественные загрязнители минерального, растительного или микробиологического происхождения), к которым относят извержения вулканов, лесные и степные пожары, пыль, пыльцу растений, выделения животных и др.

Искусственные (антропогенные), которые можно разделить на несколько групп:

Транспортные - загрязнители, образующиеся при работе автомобильного, железнодорожного, воздушного, морского и речного транспорта.

Производственные - загрязнители, образующиеся как выбросы при технологических процессах, отоплении.

Бытовые - загрязнители, обусловленные сжиганием топлива в жилом секторе и переработкой бытовых отходов.

По составу антропогенные источники загрязнения атмосферы также можно разделить на несколько групп:

- механические загрязнители - пыль цементных заводов, пыль от сгорания угля в котельных, топках и печах, сажа от сгорания нефти и мазута, истирающиеся автопокрышки и т.д.

- химические загрязнители - пылевидные или газообразные вещества способные вступать в химические реакции.

- радиоактивные загрязнители.

Примесями атмосферного воздуха природного происхождения, образующимися в результате химических и биологических процессов, являются оксиды азота, образующиеся в воздухе при электрических разрядах во время грозы. Аммиак может поступать в атмосферу в результате процессов распада органических азотсодержащих веществ. В результате брожения углеродистых веществ выделяется метан. Сернистый газ, фтористый водород и хлористый водород могут попадать в атмосферу при вулканических извержениях.

В результате жизнедеятельности человека в атмосферу поступает огромное количество загрязняющих веществ. При сжигании твердого топлива, (уголь, дрова, торф), в атмосферу выделяется углекислый газ, водяные пары, окислы серы, спирты, альдегиды, кетоны, фенолы, эфиры, углеводороды. Источником загрязнения атмосферы приземного слоя сельских населенных мест являются средства защиты растений, удобрения, попадающие в атмосферу при обработке полей.

В выбросах различных промышленных предприятий содержатся такие атмосферные загрязнители как: оксиды серы (SO_2 , SO_5), азота (NO , NO_2), углерода (CO , CO_2), металлов, аммиак, различные органические вещества.

Соединения серы

Диоксид серы (SO_2) (сернистый ангидрид) - бесцветный газ с резким запахом. Образуется в процессе сгорания серосодержащих ископаемых видов топлива, в основном угля, а также при переработке сернистых руд. Он, в первую очередь, участвует в формировании кислотных дождей. Общемировой выброс SO_2 оценивается в 190 млн тонн в год. Длительное воздействие диоксида серы на человека приводит вначале к потере вкусовых ощущений, стесненному дыханию, а затем - к воспалению или отеку лёгких, перебоям в сердечной деятельности, нарушению кровообращения и остановке дыхания.

Серный ангидрид (SO_3). Образуется при окислении сернистого ангидрида. Конечным продуктом реакции является аэрозоль или раствор серной кислоты в дождевой воде, который подкисляет почву, обостряет заболевания дыхательных путей человека.

Сероводород (H_2S) и сероуглерод (CS_2). Поступают в атмосферу раздельно или вместе с другими соединениями серы. Основными источниками выброса являются предприятия по изготовлению искусственного волокна, сахара, коксохимические, нефтеперерабатывающие, а также нефтепромыслы. В атмосфере при взаимодействии с другими загрязнителями подвергаются медленному окислению до серного ангидрида.

Соединения углерода

Оксид углерода (CO) - бесцветный газ, не имеющий запаха, известен также под названием «угарный газ». Образуется в результате неполного сгорания ископаемого топлива (угля, газа, нефти) в условиях недостатка кислорода и при низкой температуре. При этом 65 % от всех выбросов приходится на транспорт, 21 % — на мелких потребителей и бытовой сектор, а 14 % - на промышленность. При вдыхании угарный газ за счёт имеющейся в его моле-

куле двойной связи образует прочные комплексные соединения с гемоглобином крови человека и тем самым блокирует поступление кислорода в кровь.

Двуокись углерода (CO_2) - или углекислый газ, - бесцветный газ с кисловатым запахом и вкусом, продукт полного окисления углерода. Является одним из парниковых газов.

Соединения азота

В биосфере азот присутствует в газообразной форме (N_2 , NH_3 , NO , NO_2). В виде соединений азотной и азотистой кислот (нитраты и нитриты), солей аммония, а также входит в состав разнообразных органических соединений. Газообразная двуокись азота красно-коричневого цвета конденсируется в желтую жидкость при температуре $21,15^\circ\text{C}$. Максимальная разовая и среднесуточная ПДК $0,085 \text{ мг/м}^3$.

Оксид азота NO и диоксид азота NO_2 - газообразные вещества, объединяются одной общей формулой NO_x . Оксиды азота антропогенного происхождения в большинстве случаев попадают в атмосферу в виде оксида азота (II). Затем происходят реакции превращения NO в NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 .

Чем выше температура сгорания, тем интенсивнее идет образование окислов азота. Другим источником окислов азота являются предприятия, производящие азотные удобрения, азотную кислоту и нитраты, анилиновые красители, нитросоединения. Количество окислов азота, поступающих в атмосферу, составляет 65 млн. тонн в год. От общего количества выбрасываемых в атмосферу оксидов азота на транспорт приходится 55 %, на энергетику 28 %, на промышленные предприятия 14 %, на мелких потребителей и бытовой сектор 3 %. В атмосфере встречаются вместе, поэтому чаще всего оценивают их совместное воздействие на организм человека. Только вблизи от источника выбросов отмечается высокая концентрация NO . При сгорании топлива в автомобилях и в тепловых электростанциях примерно 90% оксидов азота образуется в форме монооксида азота. Оставшиеся 10% приходятся на

диоксид азота. Однако в ходе химических реакций значительная часть NO превращается в NO_2 - гораздо более опасное соединение.

Техногенные выбросы азота в воздушную среду в основном включают оксид азота NO и его диоксид NO_2 . Мировое количество этих выбросов приближается к 37 млн. т в год без учета отходящих газов нефтепереработки, причем около 97% этого количества приходится на северное полушарие. Максимальное количество оксидов азота дают промышленно развитые страны. Однако в небольших концентрациях NO_2 обнаруживается на значительных расстояниях от источников выбросов – над Тихим океаном, в Северной Атлантике, на Гавайях.

Оксид азота(1), (оксид диазота) N_2O , образующийся главным образом естественным путем, безвреден для человека. Он представляет собой бесцветный газ со слабым запахом и сладковатым вкусом. Вдыхание небольших количеств N_2O приводит к притуплению болевой чувствительности, вследствие чего этот газ иногда в смеси с кислородом применяют для наркоза. В малых количествах N_2O вызывает чувство опьянения (отсюда название «веселящий газ»). Вдыхание чистого N_2O быстро вызывает наркотическое состояние и удушье.

Монооксид азота NO представляет собой бесцветный газ. Он не раздражает дыхательные пути, и поэтому человек может его не почувствовать. При вдыхании NO , как и CO , связывается с гемоглобином. При этом образуется нестойкое нитрозосоединение, которое быстро переходит в метгемоглобин, при этом Fe^{2+} переходит в Fe^{3+} . Ион Fe^{3+} не может обратимо связывать O_2 и таким образом выходит из процесса переноса кислорода. Концентрация метгемоглобина в крови 60—70% считается летальной. Но такое предельное значение может возникнуть только в закрытых помещениях, на открытом воздухе это невозможно.

Уникальность азота среди других биогенных элементов заключается в том, что источником его является биосфера, а его преобразования и перенос в

экосистемах обусловлены почти исключительно круговоротом воды и биологическими процессами. Азот может поступать в экосистемы в различных формах:

1. С жидкими осадками (выпадениями) в форме аммония (NH_4^+), нитратов (NO_3^-) и азота органических соединений;

2. В виде «сухих» аэрозолей, содержащих выше перечисленные соединения и пары азотной кислоты (HNO_3), аммиак NH_3 , и газообразные оксиды азота NO_2 ;

3. В виде биологического фиксированного газообразного азота N_2

Поступление азота в экосистему из атмосферы начинается с его контакта с растительностью, где он может потребляться как непосредственно растениями, так и населяющими живыми организмами. Растения, организмы – деструкторы, или нитрификаторы, превращают NH_4^+ в NO_3^- .

В конце XX в. природные циклы азота претерпели существенные изменения. С одной стороны, интенсификация земледелия привела к быстрому снижению запасов гумуса и азота в почвах, с другой - резко возросло поступление в окружающую среду оксидов азота в результате развития транспорта, авиации, теплоцентралей. И, наконец, наряду с биогенной фиксацией азота возник и развивается антропогенный промышленный механизм фиксации азота в виде десятков миллионов тонн азотных удобрений, ассортимент которых в нашей стране и за рубежом постоянно расширяется. В современную эпоху заметно усилился процесс обогащения окружающей среды соединениями азота.

Оксиды азота активно участвуют в фотохимических реакциях, продуцируя озон и азотную кислоту. Однако из-за относительно невысоких концентраций NO и NO_2 в воздухе в настоящее время серьезную проблему представляет не глобальное, а региональное и локальное загрязнение воздуха оксидами азота.

О значительном загрязнении соединениями азота свидетельствует повышение уровня концентрации нитратов в природных водах в 2-4 раза и более. Большую проблему представляет нарушение толщины озонового слоя, на который могут оказывать влияние неполные оксиды азота, вступающие в реакцию окисления N_2O до NO_2 и использующие кислород озонового слоя.

Способы отбора проб атмосферного воздуха

Отбор проб атмосферного воздуха производится преимущественно аспирационным способом и реже в сосуды ограниченной емкости.

1. Аспирационный способ отбора проб

Этот способ основан на извлечении атмосферного загрязнения из анализируемого воздуха путем просасывания воздуха с определенной скоростью через поглотительную среду (жидкую или твердую), в которой вещество удерживается и накапливается в количестве, необходимом для его достоверного определения.

2. Улавливание анализируемых веществ в поглотительные растворы

При просасывании исследуемой пробы воздуха через поглотительный раствор, помещенный в соответствующий поглотительный прибор, анализируемое вещество растворяется или химически реагирует с ним; в этих случаях эффективность поглощения вещества зависит в основном от степени контакта с поглотительным раствором. Степень контакта может быть повышена за счет увеличения поверхности поглощающего раствора, что достигается удлинением пути прохождения газовой воздушной смеси через раствор, или распылением раствора.

3. Улавливание атмосферных загрязнений на твердую поглощающую среду

Для улавливания летучих газо- и парообразных загрязнений из анализируемого воздуха используются, кроме поглотительных растворов, также и твердые зернистые сорбенты с большой поглощающей поверхностью, такие, как силикагель, алюмогель, активированный уголь.

Силикагель, или обезвоженный гель кремниевой кислоты, является одним из наиболее важных и широко используемых в промышленности адсорбентов. По химической природе силикагель представляет собой двуокись кремния, содержащую некоторое количество воды. Улавливание загрязнений из анализируемого воздуха осуществляется просасыванием пробы через неподвижный или подвижный (кипящий) слой силикагеля.

Ход работы

Принцип метода. Метод определения диоксида азота в атмосферном воздухе основан на образовании соединения красно-фиолетового цвета при взаимодействии двуокиси азота с сульфаниловой кислотой и *n*-(1-нафтил) - этилендиаминдигидрохлоридом в уксусно-кислотной среде. Оптическая плотность (*A*) раствора при длине волны 550 нм пропорциональна концентрации азота.

Предел обнаружения: 0,2 мкг в пробе (0,033 мг/м³).

Отбор пробы

Исследуемый воздух просасывают со скоростью 0,1-0,2 л/мин. в течение 20-30 мин. через поглотительный прибор, заполненный 10 мл поглотительного раствора, до появления отчетливой красно-фиолетовой окраски, которая устойчива в течение рабочего дня при хранении раствора в затемненном месте.

Объем раствора в поглотителе при необходимости доводят дистиллированной водой до первоначального и измеряют оптическую плотность в 20 мм кювете относительно контрольного (поглотительного) раствора спектрофотометром при длине волны 550 нм или фотоэлектроколориметром с зеленым светофильтром. По оптической плотности на калибровочном графике находят концентрацию двуокиси азота (мкг) в пробе.

Калибровочный график

В ряд мерных колб на 25 мл наливают рабочий стандартный раствор (5 мкг/мл NO₂) точно отмеренного объема (табл. 1).

Таблица 1

Приготовление шкалы для определения двуокиси азота

Номер колбы	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего стандартного раствора, мл	0,1	0,25	0,5	1,0	2,0	2,5
Содержание NO ₂ , мкг	0,5	1,25	2,5	5,0	10,0	12,5

Объем раствора в каждой колбе доводят поглотительным раствором до метки. Максимальная интенсивность красно-фиолетовой окраски растворов при комнатной температуре получается через 15 минут. Оптическую плотность окрашенных растворов измеряют так же, как в пробе. По значениям оптической плотности строят калибровочный график зависимости $A_{550} = f(C)$, где C - концентрация NO₂ (мкг) в объеме стандартных растворов. Расчет анализа по формуле (1):

$$X = C / V_0, \quad (1)$$

где X - концентраций анализируемого вещества, мг/м³;

C - концентрация вещества в анализируемой пробе воздуха, мкг;

V_0 - объем анализируемого воздуха, приведенный к стандартным условиям.

При расчете учитывают коэффициент 0,4, так как для построения калибровочного графика используют шкалу стандартных растворов объемом 25 мл каждый, а объем анализируемого раствора пробы равен 10 мл.

Приведение объема пробы анализируемого воздуха к стандартным (нормальным) условиям.

Объем отбираемой пробы воздуха для анализа не постоянен. Он зависит от температуры и давления приземного слоя атмосферы в пункте отбора. Для получения сопоставимых результатов анализа проб воздуха, отбираемых при переменной температуре и давлении, объем (V) каждой пробы воздуха

расчетным путем приводят к определенным стандартным условиям к температуре (Т) 0°C, давлению 101325 Па (760 мм рт.ст.).

Расчет проводят согласно газовым законам Бойля-Мариотта и Гей-Люссака по формуле (2):

$$V_0 = \frac{V_1 \cdot 273 \cdot p}{(273 + t^\circ) \cdot (760)}, \quad (2)$$

где V_1 - объем воздуха (л) при (t° C) в момент отбора пробы;
 p - атмосферное давление в момент отбора пробы (мм рт.ст.).

Контрольные вопросы

1. Укажите источники антропогенного загрязнения атмосферы.
2. Какие соединения азота присутствуют в атмосфере?
3. Способы отбора проб атмосферного воздуха.

Литература

1. Голдовская, Л.Ф. Химия окружающей среды [Текст] / Л.Ф. Голдовская. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 295 с.
2. Ложниченко, О.В. Экологическая химия [Текст] /О.В. Ложниченко, И.В. Волкова, В.Ф.Зайцев. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 272 с.
3. Орлов, Д.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении [Текст] / Д.С Орлов., Л.К. Садовникова, И.Н. Лозановская.- М.:Высш. шк., 2002.- С. 66-74.
4. Манита, М.Д. Современные методы определения атмосферных загрязнений населенных мест [Текст] / М.Д. Манита, Р.М-Ф. Салихджанова, С.Ф. Яворовская – М.: Медицина, 1980. - 254 с.
5. Википедия - версия энциклопедии на русском языке [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ru.wikipedia>

Лабораторная работа №2.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В СМЫВАХ
СО СТЕН И ОБОРУДОВАНИЯ

Цель работы: научиться определять свинец, который может осаждаться на открытых поверхностях

Оборудование: шаблон для отбора проб (рамка 10x10 см), флакончики емкостью 15 мл с резиновой пробкой, колбы, цилиндры мерные 10, 50, 100 мл, пипетки емкостью 1, 5, 10 мл, пробирки колориметрические с внутренним диаметром 15 мм, фотоэлектроколориметр.

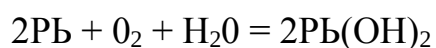
Материал: смыв со стен и оборудования.

Реактивы: свинец азотнокислый (х.ч.); уксусная кислота (х.ч.); стандартный раствор №1 с содержанием свинца 1 мг/мл: готовят растворением 0,1598 г нитрата свинца в 100 мл дистиллированной воды; стандартный раствор № 2, содержащий 100 мкг/мл свинца: готовят разбавлением стандартного раствора №1 в 10 раз 2% уксусной кислотой; калий хромовокислый, ч.д.а.

Теоретические сведения

Свинец - токсический металл, широко применяемый в промышленности. Он находится в 4 группе периодической системы. Порядковый номер 82, атомный вес - 207,2. Пластичный мягкий металл хорошо режется ножом, поддается литью, ковке, пайке и прокатке. Температура плавления +327,4°C, температура кипения +1725°C, плотность - 11,34 г/см³, цвет синева-серый. Наиболее важная руда, из которой добывается свинец - свинцовый блеск PbS.

На воздухе свинец быстро покрывается тонким слоем оксида, защищающего его от дальнейшего окисления. Вода сама по себе не взаимодействует со свинцом, но в присутствии воздуха свинец постепенно разрушается водой с образованием гидроксида свинца .



Разбавленная соляная и серная кислоты почти не действуют на свинец. В концентрированной серной кислоте, особенно при нагревании, свинец интенсивно растворяется с образованием растворимой кислой соли $Pb(HSO_4)_2$. В азотной кислоте свинец растворяется легко, причем в кислоте невысокой концентрации быстрее, чем в концентрированной. Это объясняется тем, что растворимость продукта коррозии, нитрата свинца, падает с увеличением концентрации кислоты. В щелочах свинец также растворяется, хотя с не большой скоростью, более интенсивно растворение идет в горячих разбавленных растворах. Все растворимые соединения свинца ядовиты.

Свинец широко используется в технике. Наибольшее его количество расходуется на изготовление оболочек кабелей и пластин аккумуляторов. На сернокислотных заводах из свинца изготавливают кожухи башен, змеевики холодильников и другие ответственные части аппаратуры. Свинец идет на изготовление боеприпасов и на выделку дроби. Он входит в состав многих сплавов, например сплавов для подшипников, типографского сплава (гарта), припоев. Некоторое количество свинца расходуется на производство тетраэтилсвинца. Мировое производство и применение свинца занимает четвертое место после алюминия, меди, и цинка.

К числу наиболее важных техногенных источников свинца относятся выбросы продуктов, образующихся при высокотемпературных технологических процессах (предприятия металлургической, урановой промышленности, тепловые электростанции), сточные воды. На передвижные источники загрязнения приходится свыше 70% суммарных выбросов свинца. Свинец попадает в двигатели внутреннего сгорания и рассеивается автомобилями вдоль автомагистралей. Свинцовые аккумуляторы также являются загрязнителями окружающей среды. Опасность для человека возникает преимущественно на этапе утилизации отработавших аккумуляторов.

Свинец выделяется в воздух рабочего помещения в процессах пайки, в любом сварочно-монтажном производстве при котором используют

ся сплавы ПОС-40, ПОС-61 (припой оловянно-свинцовый с содержанием свинца 40- 61%). При конденсации пары свинца сорбируются на стенах помещения и на оборудовании. Свинец способен накапливаться в организме человека, вызывая нарушение работы сердечно-сосудистой системы, нервной, эндокринной, желудочно-кишечной.

Ход работы

Данный метод определения свинца основан на измерении степени помутнения раствора, образующегося при взаимодействии иона свинца с хроматом калия. Чувствительность определения 5 мкг свинца в анализируемом объеме раствора. Предельно допустимая концентрация свинца в смывах со стен не установлена.

В местах, где на поверхностях возможна конденсация паров свинца (на стенах гаражей, около автобусных остановок и т.д.) ватным тампоном, смоченным 2% раствором уксусной кислоты, по приложенному шаблону производят смыв с площади 100 см². Тампон помещают во флакончик, заливают 10 мл 2% уксусной кислоты и хорошо встряхивают. Оставляют стоять на 3-4 часа. Для анализа берется весь раствор или его часть.

Пробу фильтруют через бумажный фильтр. К 5 мл фильтрата приливают 0,1 мл 5% раствора хромата калия и перемешивают. Через 15-20 минут сравнивают визуально степень помутнения пробы со шкалой (на черном фоне). Шкалу стандартов строят в соответствии с таблицей 2:

Таблица 2

Приготовление шкалы стандартов

№ стандарта	Стандартный раствор №2, мл	2% раствор уксусной кислоты, мл	Содержание свинца, мкг
1	0,05	4,95	5
2	0,1	4,9	10
3	0,15	4,85	15
4	0,2	4,8	20
5	0,4	4,6	40
6	0,6	4,4	60
7	0,8	4,2	80
8	1,0	4,0	100

Концентрация свинца в мг/дм вычисляется по формуле (3):

$$X = a \cdot V / (C \cdot 1000) \quad (3)$$

где X - содержание свинца в смыве, мг/дм²; a - количество свинца, найденное в анализируемом объеме пробы, мкг; V - объем жидкости во всей пробе, мл; C - объем жидкости, взятой для анализа, мл; 1000 - коэффициент для перевода мкг в мг.

Контрольные вопросы:

1. Назовите техногенные источники свинца в окружающей среде.
2. Укажите пути попадания свинца в атмосферу.
3. В чем заключается воздействие свинца на организмы?

Литература:

1. Федорова А.Н. Практикум по экологии и охране окружающей среды: Учеб. Пособие для студ. высших учеб. Заведений [Текст] /А.И. Федорова, А.Н. Никольская. – М.: Гуманит. Изд. Центр ВЛАДОС, 2003. – 288 с.

Лабораторно-практическая работа №3.

ХИМИЯ ВОДЫ

Цель работы: ознакомиться с химическим составом воды и его изменением при антропогенном воздействии

Теоретические сведения

Континентальные воды очень важны для человека, поскольку они являются единственным надежным источником питьевой воды. Химический состав рек, озер и грунтовых вод сильно варьирует и контролируется преимущественно тремя факторами: химией элементов, режимами выветривания и биологическими процессами. Кроме того, сильное влияние на некоторые системы питьевой воды может оказать воздействие человека.

Средний глобальный химический состав речных вод показывает три особенности:

1. В растворенном состоянии в химическом составе пресной воды преобладают четыре металла, присутствующие в виде простых катионов (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ и Mg^{2+});

2. Концентрация ионов в растворе низка;

3. Ионный состав растворенных веществ в пресной воде принципиально отличается от континентальной коры несмотря на то, что все катионы в речной воде, за исключением некоторого количества натрия и хлора, являются результатом процессов выветривания.

Состав растворенных ионов в пресных водах зависит от варьирующего состава дождевых осадков и сухих атмосферных выпадений, реакций выветривания и разложения органического вещества в почвах и породах. Там, где присутствуют кристаллические породы или сильно выветренные тропические почвы (т.е. в тех местах, где вклад от выветривания низок или исчерпан), химия растворенных веществ в пресных водах в основном зависит от природных поступлений в атмосферу, например, морских брызг и пыли, а также антропогенных газов, например SO_2 .

Поступления морской соли, обычно называемые цикличной солью, характерны для прибрежных областей. Небольшие количества морской соли, однако, присутствуют также в речной воде центральных континентальных областей, удаленных на тысячи километров от моря. Поступления морской соли в целом имеют сходный, в основном натрий хлоридный (NaCl) химический состав с той морской водой, из которой они происходят. Таким образом, ионы натрия и хлора могут быть использованы в качестве меры поступления морских солей в речные воды.

Если существенны процессы выветривания, основными растворенными ионами будут те растворимые элементы, которые поступают из местной породы и почвы. Наиболее легко выветриваемыми породами являются извест-

няки (CaCO_3). Ион кальция, высвобождаемый в процессе растворения известняка, выступает в качестве индикатора такого процесса выветривания. Отсюда отношение $\text{Na}^+ : (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ можно использовать для разграничения источников ионов для пресной воды – дождевого и процессов выветривания. Когда доминирующим катионом является натрий (существен вклад морской соли), значения $\text{Na}^+ : (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ приближаются к 1. Когда преобладает кальций (существен вклад процессов выветривания), значения $\text{Na}^+ : (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ приближаются к 0. Состав растворенных ионов в речной воде можно классифицировать, сравнивая значения отношения $\text{Na}^+ : (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ с общим количеством ионов, присутствующих в растворе.

Качество воды, используемой для бытовых и технических целей, определяется соответствующими физическими и химическими показателями, которые показывают наличие или отсутствие тех или иных примесей в воде. Главные химические характеристики: жесткость, окисляемость, содержание хлорид-иона, оксида углерода (IV) и растворенного кислорода. Важной физической характеристикой является содержание взвешенных веществ в воде.

Под окисляемостью воды понимают массу кислорода в мг, идущую на окисление органических веществ, растворенных в 1 л воды при определенных условиях окисления. Следовательно, окисляемость - один из показателей степени загрязнения воды органическими примесями.

Хлориды в природных водах занимают первое место среди анионов. Содержание их колеблется от десятых долей до тысячи и более мг/л. В результате человеческой деятельности поток переносимого рекой Cl^- иона может увеличиться более чем на 40%, а поток SO_4^{2-} удвоиться в основном из-за сжигания ископаемого топлива и окисления сероводорода (H_2S), возникшего в результате загрязнения.

В бытовых сточных водах особенно много хлоридов. Резкое увеличение концентрации хлорид-ионов в воде указывает на загрязнение водоема сточными водами. При концентрации хлоридов больше 300 мг/л вода приоб-

ретает солоноватый привкус. Кроме того, хлориды усиливают коррозию железа, в воде вследствие образования хорошо растворимого хлорида железа. Часто хлориды содержатся в сточных водах некоторых производств.

Оксид углерода (IV), сероводород, оксид серы (IV) и кислород, наиболее часто присутствующие в воде, вредные коррозионноспособные газы. Поэтому воду анализируют на их содержание. Оксид углерода (IV) всегда присутствует в воде.

Определение растворенного кислорода в воде - важная составная часть химического анализа воды. Недостаточное содержание его или полное отсутствие, указывает на наличие загрязнений, поглощающих из воды растворенный в ней кислород. Определение следует делать сразу после отбора пробы воды. Источником кислорода в воде является атмосферный воздух и фитопланктон. Глубокие грунтовые воды, как правило, не содержат, растворенного кислорода, они поглощают его при соприкосновении с воздухом.

Амурская область обладает значительными ресурсами поверхностных и подземных вод. По территории области протекает 2628 рек протяженностью более 10 км, в том числе 31 из них – протяженностью более 200 км и более 41 тыс. рек и ручьев протяженностью до 10 км.

Малые водоемы имеют важное экологическое значение, являясь критериями устойчивости экосистем и неотъемлемой частью окружающей природной среды. Малые реки Зейско-Буреинской равнины являются основой водосбора реки Амур. На малых реках в 80-е годы прошлого столетия создан каскад водохранилищ, которые используются для рекреации, рыболовства, водопоя крупного рогатого скота. Основные малые реки находятся в агроландшафте, контуры полей, пастбищ подходят к водоемам, водоохранные зоны не соблюдаются. Снижение качества воды в водохранилищах и малых реках может отрицательно влиять на экосистемы реки Амур.

В 2003-2009 гг. проводили мониторинг состояния воды в водоемах Зейско-Буреинской равнины. По данным С.Г. Хариной (2012), активная реакция

воды в водоемах Зейско-Буреинской равнины находилась в пределах нормы и изменялась в зависимости от количества выпавших осадков и времени отбора проб в пределах рН 6,4-8,2.

Определение рН воды имеет большое значение при оценке качества природных вод. Постоянство рН природных вод влияет на протекание в них биологических и физико-химических процессов и обеспечивается наличием буферных систем. Вода обладает довольно сильными буферными свойствами, которые стабилизируют рН в пределах допустимых значений. В водоемах у сел Дроново, Козьмодемьяновка, рядом с которыми находится пастбище и происходит водопой скота, колебания рН 6,7-10,4. Здесь наблюдалась тенденция к гипертрофированию. В водоеме Прядчино, который находится в лесном районе рН 6,6-7,5.

Кислородный режим в значительной степени определяет химико-биологическое состояние водоемов, способность к самоочищению. Содержание растворенного кислорода в летний период в водоемах в пределах 3,5-6,5 мг O_2 /л. Для всех водоемов была характерна недонасыщенность воды кислородом на 51-60%, причиной которой могут являться процессы окисления органических веществ автохтонного и аллохтонного происхождения (аллохтонные вещества поступают с площади водосбора, автохтонные, образуются в самой водной экосистеме). Наибольшую массу органического вещества создают фитопланктон и макрофиты в процессе фотосинтеза. Повышенная температура воздуха и небольшая сумма осадков также могут способствовать снижению количества кислорода в воде. В целом минимальное содержание растворенного кислорода зафиксировано в начале лета, а высокие концентрации обнаружены в августовских пробах, когда в водоемах интенсивно протекают процессы фотосинтеза.

Наиболее полно отражают сезонную динамику поступления и содержания органических веществ перманганатная окисляемость (ПО) и химическое потребление кислорода (ХПК). Величина ПО превышала норматив для водо-

емов культурно-бытового назначения и изменялась от 6,3 до 68,9 мг O_2 /л. Максимальные значения зафиксированы в водохранилищах сел Дроново 8-10 ПДК, Козьмодемьяновка 9,9 ПДК, Тамбовка 4,8 ПДК.

Химическое потребление кислорода (ХПК) дает оценку практически всему растворенному органическому веществу. ХПК превышало рыбохозяйственный норматив в июле, августе в воде всех водоемов. В водоеме с. Волково 2 ПДК, с. Козьмодемьяновка 62-76 мг O_2 /л (5 ПДК), с. Николо-Александровка 2,7 ПДК, с. Тамбовка 38-76 мг O_2 /л (2-5 ПДК).

Превышение рыбохозяйственного норматива по биохимическому потреблению кислорода (БПК₅) отмечено в воде водохранилищ у села Тамбовка 4,2-7,0 мг O_2 /л, у села Козьмодемьяновка 4,0-9,3 мг O_2 /л, у села Дроново до 18 мг O_2 /л, что в 4 раза выше ПДК. В целом прослеживается увеличение БПК к концу вегетационного сезона. По степени загрязнения биохимически окисляемыми веществами водоемы характеризуются как загрязненные и грязные.

Исследования показали, что поверхностные воды искусственных водоемов рек Большой Алим и Малый Алим у сел Волково и Садовое относятся к классу – умеренно-загрязненные, воды водоемов с. Грибское, с. Дроново, к классу – загрязненные, с. Николо-Александровка, с. Тамбовка, с. Козьмодемьяновка к классу грязные и очень грязные. Вода водоема Прядчино, которое находится в лесной зоне и не подвергается антропогенной нагрузке, во все годы исследования по всем показателям относилась к классу чистая.

В результате привноса разнообразных соединений - почвенного гумуса, растительных остатков с пастбищ и полей, расположенных вокруг водохранилищ, стоков с близлежащих сел, в водоемах агроландшафта Амурской области наблюдается систематическое нарушение нормативов по содержанию растворенного кислорода и перманганатной окисляемости (ПО), предельно допустимых концентраций по биохимическому (БПК₅) и химическому (ХПК) потреблению кислорода.

Контрольные вопросы

1. Перечислите особенности химического состава речных вод.
2. Какие факторы оказывают влияние на химический состав воды?
3. Какие показатели определяют качество воды?
4. Какие показатели воды изменяются под влиянием антропогенной деятельности?
5. Как изменяется рН воды в водоемах Амурской области?

Литература

1. Харина С.Г. Мониторинг экологического состояния водных объектов агроландшафта Зейско-Буреинской равнины [Текст] /С.Г. Харина, Ж.А. Димиденко, Т.П. Колесникова, М.Ф. Царькова. – Вестник Башкирского государственного аграрного университета. – 2012 №3 (23). – С.69-73.

Лабораторная работа № 4.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Цель работы: научиться определять физические и органолептические показатели воды

Оборудование: термометр, стакан 500 мл, коническая колба 250 мл с притертой пробкой, готовая шкала цветности воды.

Теоретические сведения

Качество - это характеристика состава и свойств воды, определяющая ее пригодность для конкретных видов водопользования.

Показатели качества - это перечень свойств воды, численные значения которых сравнивают с нормами качества воды.

Нормы качества - это установленные значения показателей качества воды для конкретных видов водопользования. Показатели качества и нормы качества воды не являются жестко установленными и неизменными. С ухудшением состояния окружающей среды в результате ее загрязнения, установлением причинно-следственной связи между количественной и качественной характеристиками загрязнения и негативными изменениями, изменяются показатели и нормы качества. Как правило, они становятся более жесткими. В то же время на эти показатели и нормы непосредственное влияние оказывает экономическая целесообразность. Можно научно обосновать высокие нормы качества питьевой воды, но высокая стоимость производства воды такого качества не позволит обеспечить массовый ее сбыт.

Дефицит пресной воды приводит к необходимости использования для питьевых целей очищенных сточных вод, которые в основном и пополняют запасы грунтовой воды. Загрязненность источников водоснабжения привела к необходимости введения предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ. Таким образом, заранее была признана экономическая нецелесообразность полной очистки воды с доведением показателей ее качества до качества воды лучших природных источников.

В нашей стране до последнего времени гигиенические требования к качеству воды определялись ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая». В соответствии с этим документом, показатели качества воды подразделялись на микробиологические, токсикологические и органолептические.

С 1996 г. гигиенические требования к качеству питьевой воды централизованных систем водоснабжения определяются санитарными правилами и нормами СанПиН 2.1.4.559-96 «Питьевая вода». В этом документе показатели качества воды подразделяются на:

1. *Эпидемические.* Вода является идеальной средой для развития многочисленных форм бактерий, простейших и высших организмов. Некоторые из развивающихся в воде микробов являются распространителями «водных ин-

фекций», к числу которых относят возбудителей брюшного тифа, паратифов, холеры, дизентерии и т. д. Вода может быть переносчиком различного рода зародышей глистов (аскарид, карликового цепня и др.) и простейших (амеб, лямблий и др.). В связи с обильным содержанием патогенных организмов, анализ воды проводят по «показательным» микробам (к примеру, кишечной палочке). По требованию СанПиН - в 100 мл воды не должно быть кишечной палочки, количество бактерий в 1 мл воды не должно превышать 50.

2. *Органолептические.* К числу органолептических показателей относятся цветность и мутность воды, запах, привкус (вкус).

3. *Радиологические.* Источниками поступления радиоактивных веществ в водные объекты являются минеральные и геотермальные воды, которые формируются в непосредственной близости от природных залежей радиоактивных руд, жидкие и твердые радиоактивные отходы, радиоактивные материалы, нарушения условий их переработки и хранения, а также выбросы и аварии на радиационных объектах.

4. *Химические.* К химическим показателям воды относятся водородный показатель pH, общая минерализация (сухой остаток), жесткость, щелочность, окисляемость - так называемые обобщенные, а также концентрация растворенных органических и неорганических веществ - нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ (ПАУ) и др.

Ход работы

Определение температуры воды

Температура воды поверхностных источников зависит от местоположения источника, времени года, от температуры воздуха, его влажности, скорости и характера движения воды, температуры тех грунтов, с которыми она соприкасается и ряда других факторов. Она может изменяться в значительных пределах от 0 до 30°C. Температура воды подземных источников относительно постоянна и составляет обычно 8-12°C. Наиболее благоприятная

температура питьевой воды находится в интервале 7-12°C. Вода, с такой температурой, имеет наиболее приятный и освежающий вкус. Вода с высокой температурой содержит в себе мало растворенных газов, поэтому она плохо утоляет жажду и неприятна на вкус.

Температура измеряется в градусах Цельсия и определяется исключительно в момент отбора проб. В водопроводах температуру определяют, погружая термометр под струю воды. При отдельных определениях термометр помещают на 3-5 мин. в сосуд с водой.

Определение цветности воды

Оценивая качество воды, в первую очередь, учитывают физические показатели. Чистая вода, взятая в малом объеме, бесцветна. В толстом слое она имеет голубовато-зеленый оттенок. Другие оттенки свидетельствуют о наличии в ней различных растворенных и взвешенных примесей. Цветность природных вод обусловлена присутствием, прежде всего, гуматов железа. Повышенной цветностью обладают воды рек, имеющих болотный тип питания (реки северных областей). При цветении водоемов, в зависимости от вида организмов, вода приобретает окраску: светло-зеленую (при массовом развитии водорослей из группы протококковых), зеленовато-бурую (при развитии диатомовых), темно-бурую (при развитии пиридиниевых), или изумрудно-зеленую (при развитии сине-зеленых водорослей).

Качественную оценку цветности производят сравнивая ее с дистиллированной водой. Количественно цветность определяют по платиново-кобальтовой или бихромат-кобальтовой шкале. Согласно СанПиН 2.1.4.1074-2001, цветность не должна быть более 20°. Мутную воду предварительно фильтруют. При визуальном определении в цилиндр Несслера наливают 100 мл исследуемой, при необходимости профильтрованной, воды и, просматривая сверху на белом фоне, подбирают раствор шкалы с тождественной окраской.

Определение мутности воды

Мутность воды зависит от тонкодисперсных примесей, обусловленных нерастворимыми или коллоидными неорганическими и органическими веществами различного происхождения. Наибольшая мутность наблюдается в период паводка. Мутность (прозрачность) воды зависит от наличия в ней взвешенных частиц и определяется непосредственно весовым методом или косвенно - по шрифту или кресту. Весовым методом мутность определяют, взвешивая на лабораторных весах отфильтрованную часть механических примесей. Мутность питьевой воды не должна превышать 1,5 мг/л. Использование мутной воды для питьевого водоснабжения недопустимо.

При косвенном методе оценкой мутности является высота столба воды в цилиндре, через который можно отчетливо рассмотреть специальный шрифт или грани креста. Эта высота должна составлять не менее 30 см при определении мутности по шрифту и не менее 300 см - при определении по кресту.

Для определения мутности воды в полевых условиях применяют метод с использованием диска Секки (рис. 1).

Прибор для определения мутности представляет собой диск, отлитый из бронзы, покрытый белым пластиком и прикрепленный к цепи или стержню. Используемая обычно конструкция представляет собой диск диаметром 200 мм с шестью отверстиями, каждое диаметром 55 мм, расположенными по кругу диаметром 120 мм.

Опускают диск на цепи ли стержне в воду, чтобы он был едва заметен. Измеряют максимальную длину погружения цепи или стержня, при которой заметен диск. Измерение следует повторить несколько раз – должно быть гарантировано отсутствие мешающего влияния отражения света от водной поверхности.



Рис. 1. Диск Секки для определения мутности воды.

(www.anchem.ru/literature/books)

Для выражения результатов приводят данные максимальной глубины погружения диска. Для значений меньших, чем 1 м, результат приводят с точностью 10 мм; для значений больших, чем 1 м - с точностью до 0,1 м.

Определение запаха воды

Запах воды водоемов не должен превышать 2 баллов, обнаруживаемых непосредственно в воде или (для водоемов хозяйственно-питьевого назначения) после ее хлорирования.

По характеру запахи делятся на 2 группы:

1. Запахи естественного происхождения находят по классификации, приведенной в таблице 3.

Таблица 3

Естественные запахи воды (Федорова А.И., 2003)

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

Причиной запахов естественного происхождения могут быть химический состав примесей воды, живущие и отмершие в воде организмы, загни-

вающие растительные остатки, специфические соединения, выделяемые некоторыми водорослями и микроорганизмами. Например, причиной часто наблюдающегося землистого запаха воды служат плесени и актиномицеты. Последние широко распространены в почвах, откуда продукты их жизнедеятельности, обладающие запахом и сами микроорганизмы вымываются в водоемы. Степень вымывания зависит от адсорбционной способности почвы. Песчаные грунты не поглощают пахнущие вещества, илистые задерживают их распространение.

Наличие в воде запахов естественного происхождения периодически наблюдается в реках и каналах. В водохранилищах запахи часто появляются в период массового развития водорослей, во время так называемого цветения воды.

2. Запахи искусственного происхождения (от промышленных сбросов, для питьевой воды – от обработки воды реагентами на водопроводных сооружениях) называют соответствующими веществами: хлорфенольный, камфорный, бензиновый, хлорный и т.д. Силу запаха оценивают по пятибалльной шкале (табл. 4).

Таблица 4

Интенсивность запаха воды (ГОСТ 3351-74)

Балл	Интенсивность запаха	Качественная характеристика
0	Никакой	Отсутствие ощутимого запаха
1	Очень слабая	Обнаруживается опытным исследователем
2	Слабая	Обнаруживается потребителем в том случае, если обратить на него внимание
3	Заметная	Легко обнаруживается потребителем
4	Отчетливая	Вода непригодна для питья
5	Очень сильная	Вода непригодна для питья

В колбу с притертой пробкой налить исследуемую воду (2/3 объема) и сильно встряхнуть в закрытом состоянии. Затем открыть и сразу же определить характер и интенсивность запаха. Согласно ГОСТ 3351-74 интенсивность запаха при 20°C не должна превышать 2 баллов.

Определение вкуса и привкуса воды

Привкус и вкус воды, обнаруживаемый в воде или после хлорирования, не должен превышать 2 баллов. Вкус и привкус оценивают как качественно, так и количественно по интенсивности в баллах. Различают четыре вида вкуса: соленый, горький, кислый и сладкий. Остальные вкусовые ощущения называются привкусами: хлорный, рыбный, металлический и другие. Интенсивность вкуса оценивают по 5-балльной шкале, так же как и запах.

Вкус и привкус в воде определяют при комнатной температуре и при 60° С. В воде водоемов, сомнительных в санитарном отношении, вкус воды устанавливают после ее кипячения. При исследовании в рот набирают 10 – 15 мл воды, держат несколько секунд, не проглатывая, и определяют характер и интенсивность вкуса и привкуса.

Оборудование: термометр, конические колбы на 250 мл с притертыми пробками.

Контрольные вопросы

1. Определите температуру, запах и вкус водопроводной воды, результаты исследований занесите в таблицу.

Показатели водопроводной воды

Температура,	Запах, баллы	Привкус, баллы

2. Что такое «показатели» и «нормы качества» воды?
3. Какие показатели относятся к органолептическим?
4. Чем обусловлены вкус, цвет и запах воды?
5. В каких единицах измеряются органолептические показатели?

Литература

1. Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсам: «Промышленная экология» и «Основы охраны окружающей среды».

Экологический мониторинг» Часть 1. Вода. Физико-химический контроль качества [Текст]. Под ред. Л.А.Чурмасовой Изд. М.:1999. – 56 с.

2. Государственный контроль качества воды [Текст]. – 2-е изд., перераб. И доп. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 776 с.

3. СанПиН 2.1.4.1074-2001 Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества [Текст]. – М.: Минздрав, 2002.

4. ГОСТ 3351-74.Государственный контроль качества воды. – 2-е изд., перераб. [Текст] И доп. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 776 с.

5. Федорова А.И., Практикум по экологии и охране окружающей среды [Текст] /А.И.Федорова, А.Н.Никольская: Учеб. Пособие для студ. высш. учеб. заведений. – М.: Гуманит. Изд. Центр ВЛАДОС, 2003. – 288 с.

3. Качество питьевой воды [Электронный ресурс]. - Режим доступа: e-flash.narod.ru/likbez

4. Справочная литература по аналитической химии [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.anchem.ru/literature/books

Лабораторная работа № 5.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТНОСТИ ВОДЫ МЕТОДОМ ФОТОМЕТРИИ

Цель: определить фотометрическим методом ГОСТ(3351-74) цветность водопроводной и бутилированной воды (или речной воды) и сравнить их между собой.

Оборудование: фотоэлектроколориметр (ФЭК), кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 30 см, колбы мерные на 100 мл; пипетки мерные вместимостью 1, 5, 10 см³ с делениями на 0,1 см³.

Реактивы:

1.Основные стандартные растворы:

раствор №1 (0,0875 г двуххромовокислого калия, 2,0 сернокислого кобальта растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л . Раствор соответствует цветности 500°;

раствор №2 (1 см³ концентрированной серной кислоты, плотностью 1,84 г/см³ , доводят дистиллированной водой до 1 л.

Ход работы

Цветность воды определяют на фотоэлектроколориметре – путём сравнения проб испытуемой жидкости (водопроводной, бутилированной воды или речной воды), с растворами, имитирующими цвет природной воды.

Приготовление шкалы цветности. Для этого в колбах на 100 см³ смешивают раствор №1 и №2 в соотношении, указанном на шкале цветности (табл. 5)

Таблица 5

Шкала цветности

Раствор №1, см ³	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14
Раствор №2, см ³	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	85
Градусы цветности	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70

При определении цветности воды с помощью фотоколориметра используют кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 30 см, синий светофильтр, длина волны 413 нм. Контрольной жидкостью служит дистиллированная вода.

В мерные колбы вместимостью 100 мл вносят исследуемые образцы воды. Измеряют оптическую плотность растворов шкалы и исследуемых образцов (водопроводной и бутилированной воды). Цветность определяют по градуировочному графику и выражают в градусах цветности. По СанПИН 2.1.4.559-96 цветность водопроводной воды по хромово-кобальтовой шкале не должна превышать 20 градусов.

Контрольные вопросы

1. Каким методом определяли цветность воды?
2. Сравните результаты исследований и сделайте выводы о соответствии цветности воды требованиям.

Литература

1. Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсам: «Промышленная экология» и «Основы охраны окружающей среды. Экологический мониторинг» Часть 1. Вода. Физико-химический контроль качества [Текст]. Под ред. Л.А.Чурмасовой. Изд. М.:1999. – 56 с.
2. ГОСТ 3351-74. Государственный контроль качества воды. – 2-е изд., перераб. и доп. [Текст]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 776 с.
3. СанПИН 2.1.4.559-96. Государственный контроль качества воды. – 2-е изд., перераб. и доп.[Текст]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 776 с.

Лабораторная работа № 6.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОЙ РЕАКЦИИ ВОДЫ pH

Цель работы: выяснить значение pH воды в природе, определить pH воды потенциометрическим методом.

Оборудование: pH метр, стандарты для pH метрии, стаканы на 100 мл

Теоретические сведения

Активная реакция среды, т.е. степень ее кислотности или щелочности, относится к химическим показателям воды, количественно характеризуется концентрацией ионов водорода.

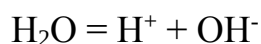
Это понятие было введено в 1909 году датским химиком Сёренсеном. Показатель называется pH, по первым буквам латинских слов *potentia hydrogeni* — сила водорода, или *pondus hydrogenii* — вес водорода.

Водородный показатель рН –это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода в воде при 22°C, выраженный в молях на литр.

$$pH = - \lg [H^+]$$

Например, при концентрации ионов водорода в воде равной 10^{-5} моль/л, значение $pH = - \lg 10^{-5} = - (-5) = 5$

Вода является слабым электролитом; она слабо диссоциирует, при этом образуются ионы водорода и гидроксильной группы:



Константа диссоциации воды (K) равна (4):

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (4)$$

Так как концентрация недиссоциированных молекул воды величина постоянная, то ее можно возвести в константу:

$$K_d[H_2O] = K_w = [H^+][OH^-]$$

Т.е. произведение концентраций ионов водорода и гидроксидов является величиной постоянной при постоянной температуре и обозначается K_w . Экспериментально установлено, что при $t = 24^\circ C$

$$K_w = 10^{-14} \text{ г ион/дм}^3$$

Так как в нейтральном растворе концентрации ионов H^+ и OH^- равны то: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ г ион/л}$.

При $[H^+] > 10^{-7}$ раствор имеет кислую реакцию, при $[H^+] < 10^{-7}$ щелочную. рН нейтральных растворов = 7, кислых < 7, щелочных > 7.

Активная реакция большинства природных вод близка к нейтральной (рН = 6,8-7,3). Величина концентрации ионов водорода в речных водах обычно колеблется в пределах 6,5-8,5; атмосферных осадках 4,6 - 6,1; болотах 5,5 - 6,0; океане 7,9 - 8,3. рН воды шахт и рудников достигает иногда единицы, а содовых озер и термальных источников десяти. Концентрация ионов водорода подвержена сезонным колебаниям. Зимой величина рН для большинства речных систем составляет 6,8 - 7,4; летом 7,4 - 8,2.

Роль рН исключительно велика как в природе, так и в технике, поскольку многие процессы в живых организмах и промышленном производстве протекают при строго определенных значениях рН (таблица 6). Боль-

шинство пресноводных рыб выдерживают pH от 5 до 9, при pH <5 наблюдается массовая гибель рыб, а при > 10, погибают практически все рыбы и многие другие животные (рисунок 2).

Определение величины pH воды имеет большое значение при оценке качества природных вод, коррозионных свойств воды в системах питьевого и промышленного водоснабжения. Этот показатель также важен при обработке питьевой воды, подготовке воды для промышленных установок, при утилизации бытовых и заводских стоков.

Постоянство pH природных вод

Водоемы (в частности, пруды) представляют собой сложную экологическую систему, которая создавалась в течение длительного времени. В них непрерывно протекает процесс изменения состава примесей, приближающийся к состоянию равновесия. Постоянство pH природных вод имеет большое значение для нормального протекания в них различных биологических и физико-химических процессов и обеспечивается наличием буферной системы

Таблица 6

Значение pH различных веществ (сред) (<http://ru.wikipedia>)

Вещество	pH	Вещество	pH
Электролит в свинцовых аккумуляторах	<1,0	Пиво	4,5
Лимонный сок (5% р-р лимонной кислоты)	1,0-2,0	Кофе	5,0
Отбеливатель (хлорная известь)	12,5	Чай	5,5
Мыло (жировое) для рук	9,0-10,0	Кислотный дождь	< 5,6
Пищевой уксус	2,4	Желудочный сок	2,0±0,3
Нашатырный спирт	11,5	Слюна	6,35-6,85
Концентрированные растворы щелочей	>13	Кровь	7,36-7,44
Кока-кола	3,0±0,3	Молоко	6,6-6,9

Буферная система воды это:

- 1) способность природной воды (водоёма) сохранять активную реакцию среды (рН) при действии кислот и щелочей;
- 2) способность воды к самоочищению от загрязнителей.

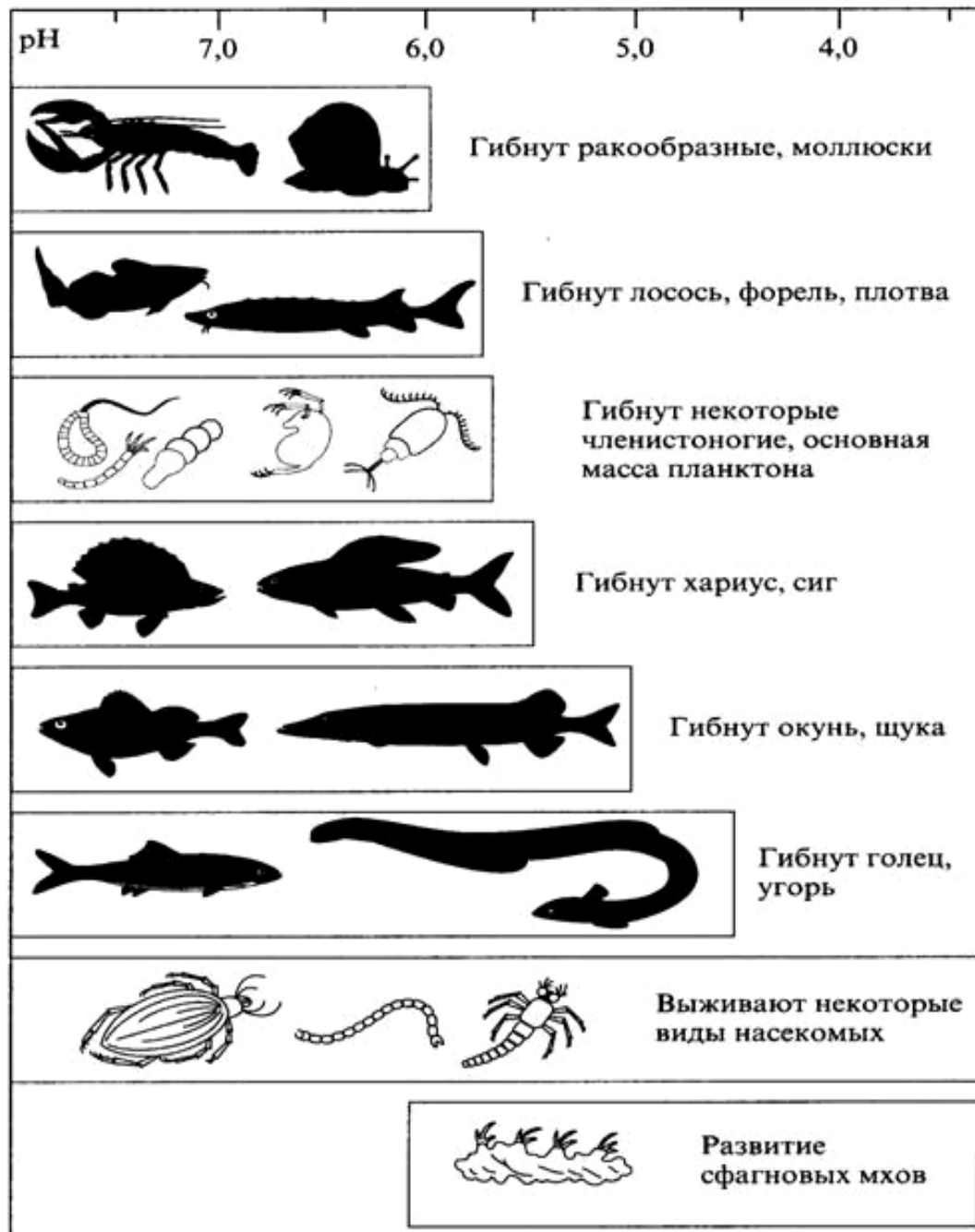
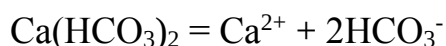


Рис. 2. Предельные значения водородного показателя для гидробионтов (Вронский В.А., 1996).

В буферную систему водоемов входят растворенная в воде угольная кислота H_2CO_3 и гидрокарбонат-ионы HCO_3^- . Эта буферная система образуется благодаря диссоциации угольной кислоты и гидрокарбоната кальция, всегда содержащихся в природных водах:



Концентрация ионов водорода в такой системе мало изменяется с разбавлением, поскольку ее рН определяется не концентрацией кислоты и ее соли, а соотношением этих концентраций (5):

$$[\text{H}^+] = K_{\text{д}} \text{H}_2\text{CO}_3 \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}. \quad (5)$$

Прибавление к воде небольших количеств кислоты или щелочи также незначительно изменяет её рН. Это объясняется тем, что при прибавлении к воде щелочи часть ионов H^+ , образовавшихся при диссоциации угольной кислоты, связывается в малодиссоциирующие молекулы воды, что вызывает диссоциацию новых количеств кислоты и восстановление первоначальной концентрации ионов H^+ .

При прибавлении к воде кислоты избыточные ионы водорода связываются ионами HCO_3^- в малодиссоциирующие молекулы угольной кислоты и концентрация ионов H^+ остается практически неизменной.

Емкость углекислотной буферной системы в природной воде не велика, но все же позволяет поддерживать рН воды почти неизменным при различных процессах ее обработки: хлорировании, коагулировании, известковании. Поддержание рН воды близким к нейтральному необходимо для обеспечения нормального протекания некоторых процессов очистки воды при использовании ее в быту и промышленности.

Изменение рН воды свидетельствует о загрязнении ее продуктами распада органических соединений, сточными водами химических заводов и другими веществами.

Значительные отклонения от состояния равновесия могут привести к гибели популяций водных организмов, т. е. к невозможности возврата к состоянию равновесия, а это приводит к гибели экосистемы. Процессы, связанные с возвращением экосистемы к первоначальному состоянию, называются процессами самоочищения.

К важнейшим из них относятся:

- нейтрализация кислот и оснований за счет буферной емкости воды;
- осаждение грубодисперсных и коагуляция коллоидных примесей;
- окисление (минерализация) органических примесей;
- окисление минеральных примесей кислородом.

Способы измерения pH

Для определения величины pH существуют два основных метода: колориметрический и потенциометрический.

Колориметрический метод основан на изменении окраски индикатора, добавленного к исследуемому раствору, в зависимости от величины pH. Этот метод недостаточно точен, требует введения солевых и температурных поправок, дает значительную погрешность при очень малой минерализации исследуемой воды (менее 30 мг/л) и при определении pH окрашенных и мутных вод. Метод нельзя применять для вод, содержащих сильные окислители или восстановители. Используется обычно в экспедиционных условиях и для ориентировочных определений.

Потенциометрический метод намного точнее, лишен в значительной мере всех перечисленных недостатков, но требует оборудования лабораторий специальными приборами - pH-метрами.

Устройство и принципы работы приборов для измерения pH

Принцип работы приборов для измерения pH основан на измерении электродвижущей силы элемента, состоящего из электрода сравнения с из-

вестной величиной потенциала и индикаторного электрода, потенциал которого обусловлен концентрацией ионов водорода в испытуемом растворе.

Для измерения рН существуют приборы: рН-метр 340, ионометр ЭВ-74, иономер-130, портативные рН-метры, цифровые рН-метры и др. Все приборы для измерения рН состоят из двух основных элементов - измерительного прибора, шкала которого градуирована в единицах рН, с устройством для автоматической компенсации температуры и устройством для настройки и калибровки прибора по буферным растворам; а также штатива с укрепленными электродами. В современных портативных, цифровых рН-метрах вместо системы электродов используется один специальный ионоселективный электрод.

Прибор включают в сеть и прогревают не менее 30 мин. Перед проведением испытаний осуществляют проверку прибора по стандартным буферным растворам с рН 3,57; 4,01; 6,86; при температуре 20°C по прилагаемым к приборам инструкциям. После проверки электроды тщательно промывают дистиллированной водой.

Затем концы электродов погружают в предварительно подготовленный испытуемый раствор, и после того, как показания прибора примут установившееся значение, отсчитывают величину рН по шкале прибора.

Если прибор имеет несколько диапазонов измерения, то показания на широком диапазоне измерений рН (от -1,0 до 19,0) отсчитывают по нижней шкале прибора, а показания на узких диапазонах рН (-1-4; 4-9; 9-14; 14-19; -1-19) отсчитывают по верхней шкале. После каждого измерения электроды тщательно промывают дистиллированной водой.

Для измерения рН существуют стационарные приборы, портативные и карманные рН - метры. Внешний вид стационарного рН-метра показан на рисунке 3. Это самая популярная модель в ряду Hanna Instruments, рН-метр, милливольтметр, мультипараметровый, стационарный, термометр.

pH-метр состоит из измерительного преобразователя, комбинированного pH-электрода и датчика температуры. Для измерения температуры и автоматической температурной компенсации изменений показаний прибора от температуры анализируемой среды служит датчик температуры, сопротивление которого меняется в зависимости от температуры измеряемой среды. Преобразователь измеряет сопротивление, рассчитывает температуру среды, выводит на цифровой дисплей и учитывает при измерении pH.

pH метр снабжен функцией автоматической термокомпенсации, а также автоматической калибровкой канала pH по 2 из 5 записанным в память буферным раствором. В комплекте с соответствующими электродами можно измерять ЭДС и концентрацию ионов (выполняет функцию иономера).

Потенциал с комбинированного pH электрода подается на измерительный преобразователь, где усиливается, фильтруется, преобразуется в цифровой код, обрабатывается и в виде значения pH выводится на цифровой дисплей.

Портативный и карманный pH метры представлены на рисунках 4а и 4б.



Рис. 3. pH-метр pH 211 (HANNA, Германия) <http://ru.znaytovar.ru/new139.html>



Рис. 4а. HI 8314 портативный многоцелевой прибор для точного измерения pH, мВ и температуры



Рис. 4б. pH-метр карманный

Портативный многоцелевой прибор для точного измерения pH, мВ и температуры, с автоматической термокомпенсацией, удобной в работе мембранной клавиатурой и большим ЖК дисплеем. Прибор укомплектован термодатчиком и комбинированным гелевым электродом усовершенствованной конструкции, обеспечивающими высокую точность и надежность измерений во всем рабочем диапазоне pH и температур. Карманные pH метры широко применяются в передвижных и полевых лабораториях.

Оборудование: pH-метр, стаканы на 50-100 мл, образцы водопроводной, минеральной воды, осадков.

Ход работы

Электроды перед погружением в раствор тщательно промывают дистиллированной водой и просушивают фильтровальной бумагой. Прежде чем приступить к определению рН исследуемого раствора, проверяют правильность настройки рН-метра по раствору с известным рН. Для этой цели используют буферные растворы (4,01; 6,86)

Если значение рН на шкале прибора соответствует заданному значению рН (буферного раствора), то можно приступить к измерению рН исследуемого раствора. Определите рН водопроводной, минеральной воды, осадков, воды из какого-либо источника (реки, озера). Сравните эти показания.

Контрольные вопросы

1. Заполните таблицу:

№	Название источника вода	рН
1	Водопроводная вода	
2	...	

2. Чем обусловлена активная реакция воды (рН)?
3. Какие значения рН воды выдерживают живые организмы?
4. Что такое буферность воды?
5. Какие процессы относятся к процессам самоочищения?
6. Расскажите о принципе работы рН-метра.

Литература

1. Кульский Л.А., Химия и микробиология воды [Текст]/ Л.А. Кульский, Т.М Левченко, М.В. Петрова - Киев: Вища школа, 1987. - 176с.
2. Устройство и принцип работы приборов для измерения рН [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://ru.znaytovar.ru/new139.html>
3. Википедия - версия энциклопедии на русском языке [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ru.wikipedia>

Лабораторная работа № 7.**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТНОЙ ОКИСЛЯЕМОСТИ
ВОДЫ В КИСЛОТНОЙ СРЕДЕ**

Цель работы: определить перманганатную окисляемость водопроводной и бутилированной воды (или речной воды) и сравнить их между собой.

Оборудование: колбы конические термостойкие на 250 мл (2 шт.); пипетки на 100 мл (2 шт.); бюретки градуированные (2 шт.); штативы; зажимы.

Реактивы: KMnO_4 0,01н.; $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 0,01 н; H_2SO_4 (1:3).

Теоретические сведения

Предельную нагрузку на очистные сооружения можно ориентировочно рассчитать по данным анализа сточной воды. При этом определяющая роль принадлежит органическим загрязнителям. Сами они непосредственно не определяются, а для характеристики загрязнения применяются косвенные показатели: окисляемость воды и биохимическое потребление кислорода.

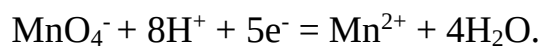
Окисляемость воды обусловлена наличием в ней органических веществ и легко окисляющихся неорганических соединений (Fe^{2+} , сульфитов, нитритов, сероводорода и др.) и выражается массой кислорода, потраченного на окисление органических веществ, содержащихся в 1 л воды ($\text{мг O}_2 / \text{л}$). При ее определении в качестве окислителя органических веществ применяют KMnO_4 (перманганатная окисляемость).

Перманганатная окисляемость является мерой загрязнения воды органическими и окисляемыми неорганическими веществами. Этот метод предназначен для оценки качества водопроводной и природных вод, включая поверхностные воды. Восстанавливающие соединения, такие, как соли железа (II), нитриты и сероводород, в определенной степени могут влиять на значение перманганатной окисляемости.

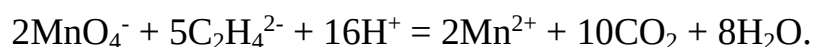
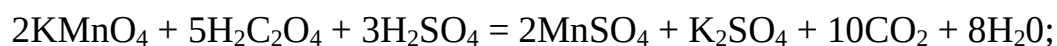
Метод в основном предназначен для исследования вод, используемых в быту: питьевой воды, минеральной воды, воды из колодцев и источников, а также воды для плавательных бассейнов.

Повышенная окисляемость может указывать на загрязнение воды. Наименьшую окисляемость (до 1–2 мг O_2 /л) имеют глубокие подземные воды, относящиеся к первому классу. Окисляемость подземных вод 2-го и 3-го классов может составлять от 5 до 15 мг O_2 /л соответственно. В грунтовых водах окисляемость обычно составляет от 2 до 4 мг O_2 /л, причем тем больше, чем выше цветность воды. Поэтому высокая окисляемость при низкой цветности указывает на загрязнение воды. В воде открытых водоемов окисляемость повышается до 5–6 мг O_2 /л в реках и до 6–8 мг O_2 /л в водохранилищах, достигая еще больших величин в болотах. Вода считается пригодной для хозяйственных и питьевых целей, если перманганатная окисляемость не превышает 3,0 мг O_2 /л.

Определение проводят окислением примесей исследуемой воды перманганатом калия, который является сильным окислителем, и поэтому реагирует с содержащимися в воде восстановителями. Степень окисления марганца при этом изменяется с +7 до +2 (марганец восстанавливается). Реакция, протекает в кислой среде:



Избыток перманганата калия взаимодействует с вводимой в раствор щавелевой кислотой:



Щавелевую кислоту, не вступившую в реакцию, оттитровывают перманганатом калия. Перманганатную окисляемость воды можно определять при нагревании, что обычно и используют в практике водоснабжения, а также без нагревания.

Ход работы

100 мл. исследуемой воды отмеряют пипеткой, вносят в коническую колбу на 250 мл., добавляют 5 мл раствора серной кислоты (1:3), приливают точно 10 мл 0,01 н. раствора перманганата калия и, накрыв колбу часовым

стеклом или воронкой, нагревают смесь до кипения и кипятят в течение 10 мин. Время кипения, установленное ГОСТом, должно соблюдаться точно, так как продолжительность нагревания воды с перманганатом калия сильно влияет на его окисляющее действие.

Часть прибавленного раствора перманганата калия расходуется при кипячении на окисление органических примесей воды. Окраска раствора светлеет. Затем колбу снимают с нагревательного прибора, вносят в нее точно 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты и смесь хорошо взбалтывают. Раствор обесцвечивается за счет того, что щавелевая кислота взаимодействует с избытком перманганата калия, не израсходованного на окисление органических примесей воды. Обесцвеченный горячий раствор титруют 0,01 н. раствором перманганата калия до появления светло-розовой окраски.

Таким образом, раствор перманганата калия прибавляют к исследуемой воде два раза - в начале и в конце опыта. Общее количество раствора перманганата калия расходуется на окисление органических примесей воды и на окисление 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты.

При определении перманганатной окисляемости надо учитывать расход раствора перманганата калия на окисление только органических примесей воды.

Определение титра раствора перманганата калия

Необходимость такой проверки при каждом определении окисляемости объясняется тем, что 0,01н. раствор перманганата калия не стойкий и концентрация его со временем. Для этого нагревают до кипения 100 мл дистиллированной воды, подкисленной 5 мл серной кислоты (1:3), снимают колбу с нагревательного прибора, добавляют 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты и титруют раствором перманганата калия до появления светло-розового цвета.

При расчете нормальности раствора перманганата калия исходят из следующих соображений. Если нормальность N - число миллиграмм-

эквивалентов вещества в 1 мл раствора, а V - объем раствора в миллилитрах, то произведение $V \cdot N$ - это число миллиграмм-эквивалентов вещества, содержащегося в V мл.

Число миллиграмм-эквивалентов щавелевой кислоты в 10 мл 0,01н. раствора, взятого для определения, равно числу миллиграмм-эквивалентов прореагировавшего с ней перманганата калия. Следовательно, нормальность KMnO_4 (6),

$$V \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot N \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = V \text{ KMnO}_4 \cdot N \text{ KMnO}_4,$$

$$N \text{ KMnO}_4 = \frac{V \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot N \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{V \text{ KMnO}_4} = \frac{10 \cdot 0,01}{V}, \quad (6)$$

где V - объем раствора перманганата калия, израсходованного на титрование 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты.

Перманганатную окисляемость воды X рассчитывают по формуле (7):

$$X = \frac{(V_1 - V) \cdot 8 \cdot 1000}{V_2}, \quad (7)$$

где V_1 - общий, объем 0,01н.раствора перманганата калия, добавленного в пробу, воды при определении, мл.;

V – объем 0,01н. раствора перманганата калия, израсходованного на окисление 10 мл 0,01н. раствора щавелевой кислоты;

N - нормальность раствора перманганата калия;

8 - миллиграмм-эквивалент кислорода;

V_2 - объем исследуемой воды взятой для определения, мл.

Контрольные вопросы

1. Что понимают под окисляемостью воды.
2. Что характеризует показатель «перманганатная окисляемость».
3. На какие классы делятся воды по окисляемости.

Литература

1. Кульский Л.А., Химия и микробиология воды [Текст]/ Л.А. Кульский, Т.М. Левченко, М.В. Петрова. - Киев: Вища школа, 1987. - 176с.
2. Питьева К.Е., Гидрогеохимия [Текст]/ К.Е. Питьева – М.: Из-во МГУ, 1988. - 318 с.
3. Бобренко И.А., Химия окружающей среды: Учеб.-метод. пособие [Текст]/ И.А. Бобренко, Е.Г. Бобренко. – Омск: Изд-во ФГОУ ВПО ОмГАУ, 2005. – 96 с.

Лабораторная работа № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ И АКТИВНОГО ХЛОРА В ВОДЕ

Цель работы: научиться определять содержание хлоридов и активный хлор в воде.

Оборудование: конические колбы на 250 мл (2шт.); пипетка на 100 мл; градуированная бюретка.

Реактивы:

1. 0,02 М раствор нитрата серебра (2,4 г химически чистого AgNO_3 растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л)
2. Приготовление 10 % раствора бихромата калия, 100 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды, затем доводят объем раствора до 1 л.
3. Приготовление титрованного раствора NaCl . 0,8245 г химически чистого NaCl , высушенного при 105°C растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л.

Теоретические сведения

Хлориды относятся к главным ионам, содержание которых в речных и озерных водах колеблется от доли миллиграммов до граммов в литре; в мор-

ских и подземных водах концентрация хлоридов выше – до перенасыщенных растворов и рассолов.

Основными источниками поступления хлоридов в водные объекты является соленосные отложения, магматические породы, в состав которых входят хлорсодержащие минералы (хлорапатит, содалит и др.), вулканические выбросы, засоленные почвы, из которых они вымываются атмосферными осадками. Гораздо большее количество хлоридов попадает в воду с промышленными и хозяйственными сточными водами.

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

В подземные воды большая часть хлоридов поступает из следующих четырех источников:

- 1) из древних морских вод, захороненных в осадочных породах;
- 2) из растворов галита и связанных с ним минералов эвапоритовых отложений;
- 3) в результате концентрации при испарении атмосферных осадков;
- 4) от растворения солевой пыли, осаждающейся из атмосферы, особенно в аридных районах.

Большая концентрация хлоридов отмечена в водах термальных источников. В количественном отношении наиболее важным источником хлоридов для неглубоко залегающих подземных вод служат хлориды, переносимые в атмосфере и доставляемые к поверхности земли атмосферными осадками. Содержание хлоридов в большинстве атмосферных осадков прибрежных областей составляет 3—6 ч. на 1 млн. Эта концентрация быстро уменьшается до 1 ч. на 1 млн. и менее на расстоянии 100 миль от берега океана и до 0,3 ч. на 1 млн. и менее в 500 милях в глубь материка (1 миля = 1,609344 км).

Таким образом, большая часть хлоридов прибрежных областей имеет своим источником океан. Водяные пары конденсируются вокруг мельчайших сухих частиц, постоянно выбрасываемых в воздух с брызгами океанской воды в беспокойных участках поверхности океана. По направлению в глубь материка ядрами конденсации преимущественно служат частицы пыли континентального происхождения, и соотношение хлоридных и других ионов в дождевых водах соответственно уменьшается. Но если пыль богата хлоридами, например, вблизи временных водоемов пустыни или в районе городов, где соль используется для борьбы со снегом и льдом на дорогах, то высокое содержание хлоридов в атмосферных осадках может быть и в глубине континента.

Все хлористые соли сильно растворимы, поэтому хлориды редко выпадают в осадок. Осаждение хлоридов в воде возможно только при замерзании и испарении. Хлориды относительно слабо подвержены ионному обмену, адсорбции и воздействию биологических факторов (практически не накапливаются водными организмами).

Таким образом, если в водном растворе оказался хлорид, естественные процессы с трудом выводят его из раствора.

Повышенные содержания хлоридов ухудшают вкусовые качества воды, делают ее малопригодной для питьевого водоснабжения и ограничивают применение для многих технических и хозяйственных целей, а также для орошения сельскохозяйственных угодий.

Для водных объектов рыбохозяйственного назначения предельно допустимая концентрация (ПДК) хлоридов – 300 мг/дм^3 , для объектов хозяйственно-питьевого и культурно бытового назначения ПДК – 350 мг/дм^3 .

Ход работы

1. Определение хлоридов в воде

Реактивы: 0,02 М раствор нитрата серебра, 10 % раствор бихромата калия.

Оборудование: конические колбы на 250 мл (2шт.), пипетка на 100 мл; градуированная бюретка.

Метод основан на осаждении хлоридов в нейтральной или слабощелочной среде нитратом серебра в присутствии бихромата калия в качестве индикатора. Изменение окраски индикатора от лимонно-желтой до оранжево-желтой свидетельствует о выделении хлорида серебра и образовании хромата серебра. (Титрование рекомендуется вести в присутствии "свидетелей" недотитрованной и перетитрованной пробы).

*Установка поправочного коэффициента
к раствору азотнокислого серебра*

В коническую колбу вносят пипеткой 10 мл раствора NaCl, 90 мл дистиллированной воды, добавляют 1 мл раствора 10% раствора бихромата калия и титруют раствором азотнокислого серебра до перехода окраски мутного раствора в оранжево-желтую, не исчезающую в течение 15—20 сек. Полученный результат считают ориентировочным, пробе прибавляют 1—2 капли раствора хлористого натрия до получения желтой окраски. Эта проба является контрольной.

Поправочный коэффициент (К) рассчитывают по формуле (8):

$$K = 10/V \quad (8)$$

где V – количество азотнокислого серебра, израсходованного на титрование, мл.

Ход работы

В две колбы отмеривают пипеткой по 100 мл исследуемой воды, pH которой должен быть в пределах 6-10. В пробы добавляют по 1 мл раствора дихромата калия и титруют раствором нитрата серебра до появления оранжево-желтого оттенка.

Содержание хлор-иона вычисляют по формуле (9):

$$m(\text{Cl}^-) = \frac{V_1 \cdot C \cdot M \cdot 1000}{V_2}, \quad (9)$$

где $m(\text{Cl}^-)$ - содержание хлор-иона, мг/л;

V_1 - объем нитрата серебра, израсходованного на титрование, мл;

C - концентрация раствора нитрата серебра, моль/л;

V_2 - объем воды, взятой на анализ, мл;

M - молярная масса хлор-иона, г/моль.

2. Определение активного хлора

Оборудование: пробирка вместимостью 20 мл; пипетка на 5 мл.

Реактивы:

1. 10 %-ный раствор KJ (10 г KJ, не содержащего свободного иона, растворяют в 100 мл прокипяченной и охлажденной дистиллированной воды)

2. 0,5 %-ный раствор крахмала (0,5 г крахмала заваривают в 100 мл дистиллированной воды).

Активный хлор может появиться в воде водоема при сбросе сточной жидкости химических заводов и как остаточный хлор при сбросе в водоем хлорированных сточных вод. При определении активного хлора необходимо иметь ввиду его нестойкость вследствие окисления органических и минеральных веществ и разложения под влиянием солнечного света. Поэтому определение активного хлора в воде необходимо производить немедленно после отбора пробы.

а. Качественное определение активного хлора

Ход работы

Исследуемую пробу наливают в пробирку так, чтобы высота слоя воды в ней составляла 10 см. Затем в пробирку прибавляют 5 мл 10 %-ного раствора йодистого калия (KJ) и 1 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Путем встряхивания перемешивают содержимое пробирки и наблюдают степень окрашивания (смотрят сквозь слой жидкости сверху на фоне белого листа бумаги). Содержание хлора (приблизительно) находят по таблице 7.

Таблица 7

Визуальная оценка концентрации активного хлора в среде
(Методические указания..., 1999)

Окраска при наблюдении сверху	Количество активного хлора, мг/л
Едва заметная синева	0,05
Слегка синеватая	0,10
Светло-синяя	0,20
Синяя	0,30
Густая синяя	0,50
Сине-черная (дна не видно)	1,00

б. Количественное определение активного хлора йодометрическим методом

Оборудование: коническая колба вместимостью 250 мл; мерный цилиндр вместимостью 100 мл, бюретка для титрования, объемом 25 мл.

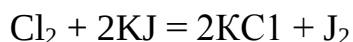
Реактивы:

1. Йодистый калий - кристаллический, х.ч.;
2. Буферный раствор pH = 4,6

102 мл 1 м раствора уксусной кислоты (60 г 100 %-ной кислоты в 1 л дистиллированной воды) и 98 мл 1 М раствора уксуснокислого натрия (136,1 г соли в 1л дистиллированной воды) вносят в мерную колбу на 1 л и доводят объем до метки прокипяченной дистиллированной водой;

3. 0,005 н раствор тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$);
4. 0,5% раствор крахмала.

Йодометрический метод является основным при определении активного хлора, в основе его лежит реакция выделения активным хлором йода из раствора йодистого калия по уравнению:



Определению мешают нитриты и соли оксида железа. При подкислении буферным раствором смеси уксусной кислоты и уксуснокислого натрия (рН - 4,6) указанное влияние устраняется; При величине рН раствора около 5, нитриты и оксидное железо в концентрации до 5 мг/л не мешают определению

Ход работы

В коническую колбу вносят 0,5 г йодистого калия, растворяют в 5 мл дистиллированной воды, затем вносят буферный раствор в количестве 6-10 мл и приливают 100 мл исследуемой пробы. Выделяющийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия до слабо желтого окрашивания, после чего вносят 1 мл раствора крахмала и смесь дотитровывают до исчезновения синей окраски.

mC - содержание активного хлора (мг/л) вычисляют по формуле (10)

$$m C = n \frac{0.177}{V} \frac{1000}{V}$$

$$V \quad (10)$$

где n - количество 0,005 н раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование пробы, мл;

V - объем пробы воды, взятой для определения, мл.

Примечание: При малом содержании активного хлора берут для титрования более 100 мл воды (500 мл, 1000 мл).

Контрольные вопросы

1. Перечислите источники поступления хлоридов в поверхностные и подземные воды
2. В чем заключается особенность растворенных хлоридов.
3. Назовите ПДК хлоридов в воде.
4. Какими методами определяют хлориды и активный хлор в воде.

Литература

1. Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсам: «Промышленная экология» и «Основы охраны окружающей среды. Экологический мониторинг» Часть 1. Вода. Физико-химический контроль качества [Текст]. Под ред. Л.А.Чурмасовой Изд. М.:1999. – 56 с.

2. Государственный контроль качества воды. – 2-е изд., перераб. И доп. [Текст] – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 776 с.

Лабораторная работа №9.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА (IV) В ВОДЕ.

Цель работы: научиться определять содержание углекислого газа в воде.

Оборудование: колбы на 250 мл (2 шт.), градуированная бюретка на 25 мл.

Реактивы: раствор гидроксида натрия (0,1 моль/л), раствор фенолфталеина (1%-ный), эталонный раствор.

Содержание оксида углерода (IV) определяют титрованием щелочью в присутствии индикатора - фенолфталеина до появления окраски эталонного раствора (розовой окраски).

Ход работы

В коническую колбу отмеривают 200 мл исследуемой воды, прибавляют 0,2 мл раствора фенолфталеина и перемешивают. Сравнивают полученную окраску с контрольным раствором. Если она более интенсивна, то вода не содержит оксида углерода (IV). Если вода не окрасилась или окраска слабее эталона, то раствор титруют раствором гидроксида натрия до окраски контрольного раствора. Содержание оксида углерода (IV) рассчитывают по формуле (11) :

$$m(\text{CO}_2) = \frac{V \cdot C \cdot M \cdot 1000}{}, \quad (11)$$

$$V_1$$

где $m(\text{CO}_2)$ - содержание оксида углерода (IV), мг/л;

V - объем раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование пробы, мл;

V_1 - объем воды взятой на анализ, мл;

C - концентрация гидроксида натрия, моль/л;

M - молярная масса оксида углерода (IV) г/моль.

Контрольные вопросы

1. Как влияет на качество воды содержание CO_2 ?
2. Каким методом определяют содержание CO_2 ?

Литература

1. Андруз ДЖ., Введение в химию окружающей среды [Текст]/ ДЖ. Андруз, П. Бримблекумб, Т. Джикелз, П. Лисс.-М.: Мир, 1999.- С.119-138.
2. Питьева К.Е. Гидрогеохимия[Текст]/ К.Е Питьева. – М.: Из-во МГУ, 1988. - 318 с.

Лабораторная работа № 10.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Цель работы: научиться определять общую щелочность, карбонатную, общую и магниевую жесткость.

Оборудование: колбы конические на 250 мл, бюретка, капельницы, штатив, зажимы.

Реактивы для определения общей щелочности: растворы фенолфталеина, соляной кислоты (0,1 н.), метилового оранжевого.

Реактивы для определения общей жесткости: аммиачный буферный раствор ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$), эриохром черный Т (сухая смесь с NaCl), трилон Б 0,05 н. раствор.

Реактивы для определения кальциевой жесткости: индикатор мурексид (сухая смесь с NaCl), 0,05 н. раствор трилона Б, 2 н раствор NaOH

Приготовление аммиачного буферного раствора.

К 20 г хлорида аммония добавляют 100 мл 20 %-го раствора аммиака и доводят общий объем раствора дистиллированной водой до 1 л.

Приготовление 0,05 н раствора трилона Б

9,31 г трилона Б растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 дм³

Оборудование: колбы коническая (250 мл), бюретка, капельница, штатив.

Теоретические сведения

Жесткость воды обусловлена наличием в ней растворимых кальциевых и магниевых солей угольной, серной, соляной, азотной, фосфорной и кремниевой кислот. Различают общую, карбонатную (временная), некарбонатная (постоянную) жесткость.

Общая жесткость - это природное свойство воды, обусловленное наличием так называемых солей жесткости, т.е. всех солей кальция и магния в сырой воде (сульфатов, хлоридов, карбонатов, гидрокарбонатов и др.).

Карбонатная жесткость обусловлена наличием в воде гидрокарбонатов кальция и магния и называется временной, поскольку ее почти полностью можно устранить кипячением. Гидрокарбонаты при этом разлагаются с выделением оксида углерода (IV) и осадка карбонатов.

Некарбонатная жесткость воды обусловлена наличием кальциевых и магниевых солей серной, соляной, азотной, фосфорной и кремниевой кислот, которые при кипячении воды остаются в растворе. Такая жесткость называется постоянной.

Кроме того, различают кальциевую и магниевую жесткость воды.

В настоящее время общую жесткость воды выражают в единицах СИ - мг-экв/л. В России для измерения жёсткости чаще используется нормальная концентрация ионов кальция и магния, выраженная в миллиграмм-эквивалентах на литр (мг-экв/л). Один мг-экв/л соответствует содержанию в литре воды 20,04 миллиграмм Ca^{2+} или 12,16 миллиграмм Mg^{2+} (атомная масса делённая на валентность).

В прошлом пользовались градусами жесткости или "немецкими" градусами ($^{\circ}\text{H}$). Было принято, что 1 $^{\circ}\text{H}$ жесткости отвечает 10 мг СаО в 1 л воды.

По жесткости воду разделяют на: очень мягкую (содержит 0 - 1,5 мг-экв/л солей жесткости), мягкую (1,5 - 3), средней жесткости (3 - 4,5), довольно жесткую (4,5 - 6,5), жесткую (6,5 - 11) и очень жесткую (> 11 мг-экв/л).

Допустимая жесткость воды для хозяйственно-питьевого водоснабжения должна составлять не более 7 мг-экв/л. Впервые норматив общей жесткости воды был предложен в 1874 г. в Германии в качестве средней величины жесткости воды водоемов Саксон-Веймарского герцогства. Этот норматив составлял 18-20 $^{\circ}$, или приблизительно 7 мг-экв/л.

Обосновывая норматив общей жесткости питьевой водопроводной воды, прежде всего необходимо учитывать ее влияние на органолептические свойства. Известно, что значительное содержание солей жесткости, особенно магния сульфата, придает воде горький вкус. Потребители ощущают этот

вкус, если общая жесткость воды превышает 7 мг-экв/л. При этом они отказываются от употребления такой воды и ищут альтернативные источники водоснабжения, вода которых может оказаться небезопасной в эпидемиологическом или токсикологическом отношении.

Со временем было доказано, что в зависимости от жесткости, вода по-разному влияет на здоровье людей. Резкий переход при пользовании от мягкой воды к жесткой, а иногда и наоборот, может вызвать у людей диспепсию (нарушение пищеварения), обусловленную, прежде всего наличием в воде магния сульфата.

В районах с жарким климатом пользование водой с высокой жесткостью приводит к ухудшению течения мочекаменной болезни. Опыты на животных подтвердили, что электролиты, обуславливающие жесткость воды, могут быть одними из этиологических факторов развития уролитиаза (мочекаменная болезнь). Соли жесткости нарушают всасывание жиров вследствие их омыления и образования в кишечнике нерастворимых кальциево-магниевых мыл. При этом ограничивается поступление в организм человека эссенциальных веществ - полиненасыщенных жирных кислот, жирорастворимых витаминов, некоторых микроэлементов. В частности, вода с жесткостью свыше 10 мг-экв/л в регионах, эндемичных в отношении гипомикроэлементоза (меньше нормы) йода (организм человека нуждается как минимум в 120 мкг йода в сутки, оптимально - 200 мкг), повышает риск заболевания эндемическим зобом. Вода с высокой жесткостью способствует развитию дерматита. Механизм этого явления состоит в омылении солями жесткости жиров с образованием нерастворимых в воде кальциево-магниевых мыл, обладающих раздражающим действием. К тому же надо учитывать, что с повышением жесткости воды усложняется кулинарная обработка пищевых продуктов, а именно: хуже развариваются мясо и бобовые, плохо заваривается чай, образуется накипь на стенках посуды. Кроме того, повышаются расходы мыла,

волосы после мытья становятся жесткими, кожа грубеет, ткани желтеют, теряют мягкость, упругость из-за импрегнации кальциево-магниевых мыл.

Однако и очень мягкая вода может отрицательно влиять на организм вследствие уменьшения поступления прежде всего кальция. Известно, что кальций выполняет в организме множество функций, в том числе пластическую (в костях содержится 99% кальция): он крайне необходим для остеогенеза (развитие костной ткани), принимает участие в образовании дентина. Кальций необходим для поддержания нервно-мышечного возбуждения, участвует в процессах свертывания крови, влияет на проницаемость биологических мембран. Суточная потребность взрослого человека в кальции колеблется от 800 до 1100 мг (от 1000 мг/сут. в возрасте до 7 лет и почти 1400 мг - в возрасте 14-18 лет). Во время беременности потребность в нем повышается до 1500 мг/сут., во время грудного вскармливания - до 1800-2000 мг/сут.

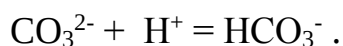
Потребность человека в кальции удовлетворяется главным образом за счет молока и молочных продуктов. С водой средней жесткости (3,5-7 мг-экв/л, или 10-20°) кальций поступает в организм в количестве, равном приблизительно 15-25% физиологической суточной потребности. Дефицит кальция в организме развивается очень быстро, поскольку выведение его является постоянным и не зависит от поступления. Поэтому длительное пользование мягкой водой, обедненной кальцием, может привести к дефициту его в организме. Установлено, что у детей, которые проживают в районах с мягкой водой (до 3,5 мг-экв/л), на зубной эмали образуются лиловые пятна, которые являются следствием декальцинации дентина.

1. Определение общей щелочности и карбонатной жесткости воды.

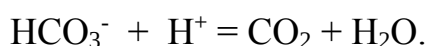
Определение общей щелочности воды основано на реакции образования нейтральных солей при титровании воды соляной кислотой. Общая щелочность воды обусловлена наличием ионов OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- .

Ионы OH^- и CO_3^{2-} титруются соляной кислотой в присутствии индикатора фенолфталеина (при $\text{pH} = 8,3$) и обуславливают щелочность воды по фенолфталеину.

При титровании протекают реакции:



Ионы HCO_3^- титруются соляной кислотой в присутствии индикатора метилового оранжевого (при $\text{pH} = 3,6$):



В подавляющем большинстве природных вод ионы HCO_3^- связаны только с ионами кальция и магния. Поэтому в тех случаях, когда щелочность воды по фенолфталеину равна нулю, можно считать, что общая щелочность воды равна ее карбонатной жесткости.

Ход работы

К 100 мл исследуемой воды, отмеренной пипеткой в коническую колбу на 250 мл, добавляют 2-3 капли раствора фенолфталеина. Если появится розовая окраска, воду титруют 0,1н. раствором соляной кислоты до обесцвечивания. Затем в ту же колбу добавляют 2-3 капли раствора метилового оранжевого и продолжают титрование 0,1 н. раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски в розовую. Записывают объем 0,1н. раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование воды с фенолфталеином, и общий объем 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование. Общую щелочность (Щ об.) воды вычисляют по формуле (12):

$$\text{Щ об.} = \frac{V \cdot N \cdot 1000}{V_1}, \quad (12)$$

где V - общий объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование исследуемой воды, мл;

V_1 - объем воды, взятой для исследования, мл;

N - нормальность раствора соляной кислоты.

Для вычисления некарбонатной (постоянной) жесткости воды дополнительно определяют ее щелочность по фенолфталеину (Щф.) по формуле (13):

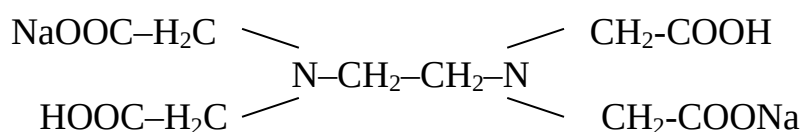
$$\text{Щф.} = \frac{V_2 \cdot N \cdot 1000}{V_1}, \quad (13)$$

где V_2 - объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, мл

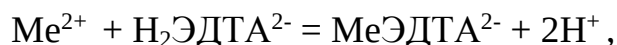
Если щелочность воды по фенолфталеину, равна нулю, то общая ее щелочность равна карбонатной жесткости. Поэтому некарбонатную жесткость воды можно определить как разницу между общей и карбонатной жесткостью.

2. Определение общей жесткости воды комплексометрическим методом

Комплексометрический метод определения общей жесткости воды основан на способности трилона Б (этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{H}_2\text{ЭДТАNa}_2$).



связывать ионы кальция и магния в комплексные соединения. При этом протекает реакция:



где Me^{2+} - ионы кальция и магния.

Поскольку ионы кальция и магния образуют с трилоном Б нестойкие комплексные соединения, то титрование ведут в щелочной среде (гидроксид и хлорид аммония).

Ход работы

К 100 мл исследуемой воды, отмеренной пипеткой в коническую колбу на 250 мл, приливают 5 мл аммиачного буферного раствора ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$), добавляют 6-7 капель раствора индикатора эриохрома черного Т (или 10-15 г сухой смеси), который с ионами кальция и магния образует комплексы малиново-красного цвета.

При наличии ионов кальция и магния раствор окрашивается в малиново-красный цвет. Полученный раствор медленно титруют 0,05 н. раствором трилона Б до изменения окраски на синевато-серую. При этом все ионы кальция и магния будут связаны трилоном Б.

Общую жесткость раствора ($J_{\text{об.}}$) рассчитывают по формуле [14]:

$$J_{\text{об.}} = \frac{V_1 \cdot N \cdot 1000}{V}, \text{ где} \quad [14]$$

V_1 - объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование исследуемой воды, мл;

N - нормальность раствора трилона Б;

V - объем исследуемой воды, мл.

Результаты определения щелочности и жесткости воды записывают в форме таблицы:

Место отбора пробы воды	Щелочность воды,		Жесткость воды,		Примечание
	мг-экв/л по фенол-фталейну	общая	общая	некарбонатная	

3. Определение кальциевой и магниевой жесткости воды комплексометрическим методом

Сначала определяют общую жесткость воды по методике, описанной выше. Затем определяют кальциевую жесткость воды, магниевую жесткость воды рассчитывают, как разность между общей и кальциевой жесткостью.

Ход работы

К 100 мл исследуемой воды, отмеренной бюреткой в коническую колбу на 250 мл., добавляют 2 мл 2 н раствор NaOH и 10-15 мг сухой смеси мурексида, медленно титруют 0,05 н. раствором трилона Б., при энергичном помешивании до перехода окраски от малинового цвета к лиловому.

Кальцевую жесткость воды J_{Ca} рассчитывают по формуле (15):

$$J_{Ca} = \frac{V_2 \cdot N \cdot 1000}{V}, \quad (15)$$

где V_2 - объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл;

V - объем исследуемой воды, мл;

N - нормальность раствора трилона Б.

Магниевою жесткость воды J_{Mg} вычисляют по формуле [16]:

$$J_{Mg} = J_{об.} - J_{Ca} \quad [16]$$

Содержание ионов кальция определяют по формуле [17]:

$$[Ca^{2+}] = 20,04 \cdot J_{Ca}; \quad [17]$$

а, содержание ионов магния - по формуле [18]:

$$[Mg^{2+}] = 12,16 \cdot J_{Mg}, \quad [18]$$

где 20,04 или 12,16 - грамм-эквиваленты соответственно кальция и магния.

Результаты определения кальциевой и магниевой жесткости воды записывают в форме таблицы:

Место отбора пробы воды	Содержание ионов, мг/л		Жесткость воды, мг-экв/л	
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	кальциевая	магниевая

Контрольные вопросы

1. Какими ионами обусловлена карбонатная жесткость воды.

2. Содержанием каких ионов обусловлена некарбонатная жесткость воды.
3. Почему вода, содержащая большие количества солей кальция и магния, непригодна для хозяйственно-бытовых нужд.
4. Как влияет жесткость воды на здоровье человека.

Литература

1. Кульский Л.А., Химия и микробиология воды [Текст]/ Л.А. Кульский, Т.М. Левченко, М.В. Петрова. - Киев: Вища школа, 1987. - 176с.
2. Питьева К.Е. Гидрогеохимия [Текст] / К.Е. Питьева. - М.: Из-во МГУ, 1988. - 316 с.
3. Государственный контроль качества воды [Текст]. – 2-е изд., перераб. И доп. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 776 с.
4. Жесткость воды [Электронный ресурс]. - Режим доступа: medical.odaily.info/bolezni/ZHestkost-vody

Лабораторная работа № 11.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДЫ НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ

Цель работы: Ознакомиться с путями попадания нефти и нефтепродуктов в водоемы. Провести определение содержания нефтепродуктов в воде.

Оборудование: делительная воронка на 500-1000 мл, конические колбы на 250 мл (2-3 шт.), колба с притертой пробкой на 150 мл, колба Вюрца на 100мл, нисходящий холодильник, аллонж, водяная баня, колонка (бюретка) на 50 мл.

Реактивы: раствор гидроксида аммония (10 %), раствор серной кислоты (10 %), хлороформ, н-гексан или петролейный эфир, оксид алюминия для хроматографии, универсальная индикаторная бумага.

Теоретические сведения

Антропогенному загрязнению нефтью и нефтепродуктами подвержены в той или иной степени все категории природных вод: континентальные поверхностные и подземные, воды морей и океанов.

Ежегодно в Мировой океан и поверхностные воды суши привносится 15-17 млн. т нефти и нефтепродуктов. По мнению специалистов, в настоящее время нефть и нефтепродуктами загрязнено около 20% поверхности воды Мирового океана. Если учесть, что 1 т нефти покрывает тонкой пленкой акваторию площадью 2,6 км² (одна капля – соответственно 0,25 м²), то потенциально от 30 до 40 млн. км² поверхности Мирового океана каждый год покрывается нефтяной пленкой. Данный расчет условен, так как не учитывает скорости разложения отдельных компонентов нефти, их коагуляции и трансформации, но, тем не менее, многими исследователями отмечено, что нефтяные пятна на поверхности океанических вод между Европой и Северной Америкой уже смыкаются.

С 1880 г. добыча нефти растет очень быстро. Сейчас ее ежегодно извлекают из недр земли и донных отложений в объеме $3,2 \cdot 10^{12}$ л.

Крушение супертанкеров (например Торри Каньон в 1967 г. у берегов Англии, где в море вылилось 118000 т сырой нефти; «Экссон Валдиз» в 1989 г. у берегов Аляски, где в океан попало 50 млн. литров нефти) вносит 15 – 20 % от общих потерь нефти. Огромные потери могут быть при случайных разливах на береговых установках, из подводных нефтепроводов и нефтяных скважин в море. Существует и преднамеренный сброс нефти при мойке кораблей и очистке топливных и нефтяных баков, в виде отходов нефтеперерабатывающих заводов, со сбросами сточных вод, содержащих промышленные отходы.

В состав нефти входят более 150 различных углеводородов - 1/2 алифатические и 1/2 ароматические. Некоторые фракции, содержащиеся в нефти, весьма токсичны, причем их токсичность возрастает по мере увеличения

концентрации этих фракций при поглощении или растворении их в водной системе - бензол, ксилол, полициклические соединения. Нефть эмульгируется, образующиеся эмульсии с разным содержанием нефти могут быть токсичны и физически воздействовать на организмы, вызывая удушье. Нефтяные пленки препятствуют нормальному газо- и теплообмену между атмосферой и поверхностными водами, следствием чего явилось снижение численности живых организмов в Мировом океане на 20-30% за последние 20 лет. Кроме органических соединений, нефть содержит азот, серу, кислород, железо, никель, ванадий, медь и т.д.

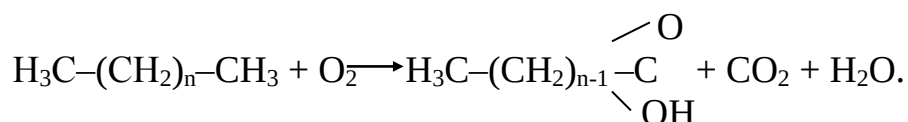
По данным МЧС РФ только в России происходит от 20 до 30 тысяч больших и малых аварий в год, связанных с поступлением нефти и нефтепродуктов в гидросферу.

По существующим нормам ПДК нефти в водоемах рыбохозяйственного назначения не должно превышать 0,05 мг/л, а в водоемах санитарно-бытового использования – 0,1-0,3 мг/л. При этом даже в концентрациях, значительно ниже предельно-допустимых, нефть обладает выраженным мутагенным и ингибирующим действиями. Значительная группа полициклических углеводородов, находящихся в сырой нефти, являются канцерогенами, губительно воздействующими на гидробионтов. Так, концентрация нефти на уровне ПДК (0,05 мг/л) вызывает нарушения в соотношении основных липидных компонентов в теле сеголеток русского осетра, что может привести к патологическим процессам (Магомедгаджиева, 2002). Кроме того, на рыб и других обитателей водоемов нефть оказывает механическое воздействие, препятствующее движению, питанию и дыханию. Потребление нефти с кормом сказывается на снижении численности промысловых рыб; происходит накопление нефтепродуктов во внутренних органах и икре рыб, ухудшаются пищевые качества рыбопродуктов. В настоящее время отдельные притоки реки Оби полностью утратили свое рыбохозяйственное значение в связи с тотальным загрязнением их бассейнов.

Общее воздействие нефтепродуктов на состояние гидробионтов принято подразделять на пять категорий:

1. Непосредственное отравление живых организмов с летальным исходом.
2. Серьезные нарушения физиологической активности гидробионтов.
3. Прямое обволакивание морских животных и птиц нефтепродуктами.
4. Возникновение болезней, вызванное попаданием в организм углеводородов.
5. Изменение химических, биологических и биохимических свойств среды обитания.

В водоемах нефть и нефтепродукты скапливаются первоначально в поверхностной пленке, однако затем при перемешивании воды образуются устойчивые эмульсии в толще воды, которые частично растворяются или оседают на дно. Аэробные бактерии, деятельность которых обуславливает естественное самоочищение водоемов, окисляют нефтепродукты до нетоксичных соединений (в конечном итоге до углекислого газа и воды). Большинство метаболических превращений углеводородов нефти под действием бактерий сводится к следующему процессу:



Однако эти процессы идут очень медленно и лишь при определенных условиях (достаточной концентрации кислорода и температуры воды не ниже 5-10°C). Бактерии разных видов селективно разрушают определенные компоненты нефтяного загрязнения, поэтому для полного самоочищения в случае нефтяных разливов требуется наличие определенного комплекса видов микроорганизмов.

Легколетучие низкомолекулярные компоненты нефтяного загрязнения испаряются с поверхностной пленки и могут загрязнять тропосферу.

ПДК для паров нефти равна 10 мг/л; выше этих загрязнений загрязнения нефтепродуктами могут вызывать болезни органов дыхания и нервной системы у человека.

В пресноводных водоемах летальной концентрацией нефтепродуктов для взрослых особей рыб считаются значения около 10-15 мг/л, а при значительно более низких концентрациях (0,05-1,0 мг/л) гибнут икра и мальки, а также планктон - кормовая база рыб.

Кроме эмульгирования нефти, идет процесс образования водно-нефтяных смолистых шариков, загрязняющих побережье в глубоких слоях и при перемешивании верхних слоев воды и из-за приливов - отливов. Кроме испарения, на поверхности идет фотоокисление нефтяных компонентов в прибрежных водах.

Ход работы

Определение содержания нефтепродуктов в воде осуществляется весовым методом, который заключается в многократном экстрагировании нефтепродуктов из воды хлороформом и последующем хроматографическом отделении их от всех других примесей.

200-250 мл исследуемой воды помещают в делительную воронку емкостью 500-1000 мл, по универсальной индикаторной бумаге устанавливают рН 7 - 8 путем прибавления по каплям раствора гидроксида аммония (10 %). Если исследуемая проба воды имеет рН = 8, ее подкисляют раствором серной кислоты (10 %). Воду в воронке хорошо перемешивают и добавляют 10 мл хлороформа. Раствор энергично встряхивают 2 минуты, дают жидкостям хорошо расслоиться. Экстракт фильтруют в сухую колбу с притертой пробкой емкостью 100-150 мл. Операцию проводят еще раз, и после разделения жидкостей слой хлороформа сливают в ту же колбу. К оставшейся в делительной воронке воде по каплям добавляют раствор серной кислоты (10 %) до рН = 3 (по универсальной индикаторной бумаге), затем прибавляют 10 мл хлороформа, встряхивают 2 минуты. После расслаивания органический слой сли-

вают в ту же колбу. Экстрагирование повторяют еще раз, присоединяя экстракты к предыдущим трем порциям. Затем из этой жидкости отгоняют хлороформ на водяной бане при 333 - 343°K. Остаток после отгонки хлороформа растворяют в 3 мл н-гексана или петролейного эфира и переносят раствор в колонку с оксидом алюминия. (Объем оксида алюминия 7,0 г, высота - слоя 30 мм). Колбочку промывают 2-3 раза (порциями по 2 мл) петролейным эфиром и пропускают полученный раствор через колонку с оксидом алюминия, следя, чтобы уровень раствора в колонке не опускался ниже верхнего слоя оксида алюминия. Затем еще раз промывают колонку 1-2 мл гексана или петролейного эфира. Скорость прохождения раствора в колонке зависит от типов нефтепродуктов, но продолжительность должна быть не более одного часа. Прошедший через слой оксида алюминия раствор собирают в доведенную до постоянной массы колбочку на 100 мл. Затем отгоняют петролейный эфир, колбочку доводят до постоянной массы. Рассчитывают m по разности. Вычисляют содержание нефтепродуктов (19):

$$m_H = \frac{m \cdot 100}{V}, \quad (19)$$

где m – масса нефтепродуктов в пробе, мг;
 m_H – содержание нефтепродуктов, мг/л;
 V – объем пробы, л.

Процесс экстракции

Большинство простых экстракций выполняют в делительной воронке (рис. 5). Выберите делительную воронку соответствующего размера, которую можно было бы заполнить не более чем на две трети объема. Проверьте кран и убедитесь, что он свободно вращается (нанесите немного смазки на наружные края стеклянных кранов). Закройте кран и залейте органический

раствор (через воронку). Добавьте воды (или водной кислоты, или щелочи) и закройте пробкой.

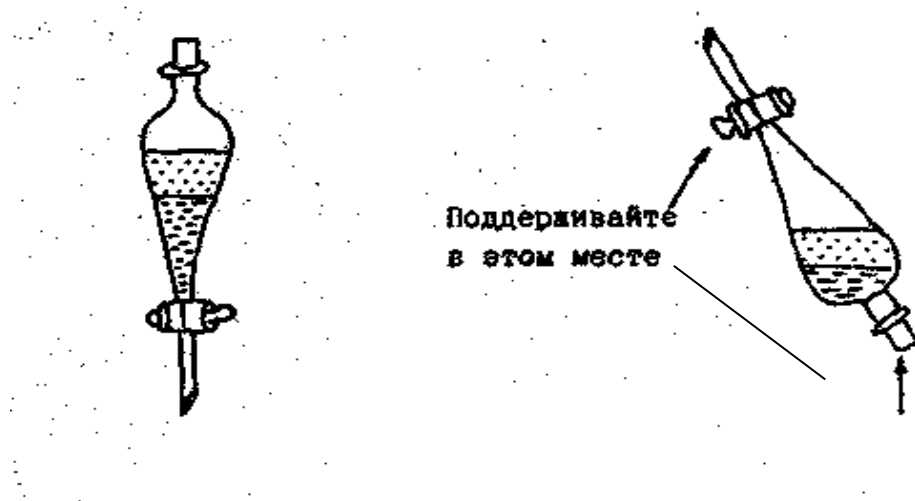


Рис. 5. Процесс экстракции в делительной воронке

Проверьте, чтобы шлиф пробки не давал течь. Для защиты рук надеть резиновые перчатки. Сама процедура включает в себя смешивание органического раствора в растворителе, не смешивающемся с водой - гексан, хлороформ, эфир с водой (водной кислотой или щелочью), встряхивание воронки, чтобы перемешать оба слоя (осторожно, чтобы не образовалась эмульсия), отстаивание смеси, пока оба слоя не разделятся снова и затем отделение нижнего слоя в другой сосуд. Смешивание позволяет веществу перейти из одного слоя в другой в зависимости от его относительной растворимости в каждом из них.

Придерживая пробку одной рукой и закрытый кран - другой, переверните воронку и плавными круговыми движениями вращайте ее в течение нескольких секунд, чтобы образовался водоворот (но не трясите). При перевернутой воронке откройте кран, чтобы стравить давление (давление может значительно возрасти при использовании летучих растворителей - например, эфира). Закройте кран, экстрагируйте более энергично и стравите давление снова. Прodelайте это несколько раз до прекращения увеличения давления. После этого делительную воронку можно потрясти, чтобы перемешать ее со-

держимое, но не трясите слишком энергично или долго, чтобы не образовалась эмульсия, которую будет трудно разрушить.

Затем зажмите воронку лапкой или вставьте в кольцо штатива и дайте постоять, чтобы произошло разделение фаз и между ними установилась резкая граница. Для этого может понадобиться много времени, если взбалтывание было слишком сильным. Иногда коагуляцию капель можно ускорить плавным вращением. Образовавшаяся эмульсия иногда разрушается при добавлении нескольких капель спирта типа пентанола или октанола, или небольшого количества нейтрального электролита, например, хлорида натрия (который растворится в водном слое). Однако здесь необходима осторожность, иначе разделение двух слоев будет затруднено и продукт будет потерян.

После разделения слоев пробку убирают, и нижний слой сливают в другой сосуд. Нижний слой может быть органическим или водным в зависимости от плотности органического растворителя (гексан будет над водным слоем, хлороформ ниже водного слоя). Процесс экстракции повторяют три раза, объединяя порции экстракта для дальнейшей обработки. Важно во всех случаях хранить оба слоя до завершения работы.

Колоночная хроматография.

Колоночная хроматография - наиболее важный метод для разделения смесей в количестве от нескольких миллиграммов до десятков граммов. Все виды хроматографии основаны на использовании двухфазной системы, состоящей из неподвижной и подвижной фаз.

Жидкостно-адсорбционная хроматография (жидкость - твердое вещество) известна еще как адсорбционная хроматография, потому что неподвижной фазой являются мелкие частицы твердого сорбента (обычно силикагель или оксид алюминия). Подвижной фазой (элюентом) служит органический растворитель типа гексана или эфира. Во время хроматографирования элюент проходит через сорбент, стекает вниз по колонке. По мере продвиже-

ния элюента через сорбент он перемещает образец вдоль слоя в виде медленно движущейся полосы, которая со временем вымывается в приемную колбу. Вещество которое адсорбируется лучше, остается в колонке, либо вымывается новыми порциями элюента. Собирая разные фракции в отдельные колбы можно получить чистые вещества. Чистота фракции проверяется с помощью тонкослойной хроматографии сравнением со стандартом.

Набивка колонки.

Стеклянную колонку закрепляют в штативе в основание стеклянной трубки при помощи стеклянной палочки, вставляют маленькую пробку из стекловаты и затем всыпают нужное количество окиси алюминия для хроматографии II степени активности. Высота столбика сорбента 3 – 4 см. Для уплотнения оксида алюминия осторожно стучать по колонке резиновой пробкой надетой на стеклянную палочку. Слой сорбента должен быть однородный, без раковин и неровностей. Промывают колонку небольшим количеством элюента - н-гексана, затем осторожно вводят в колонку очищаемый экстракт. Экстракт должен быть достаточно концентрированным. Как только очищаемый экстракт впитается в слой оксида алюминия, начинают промывать колонку порциями растворителя до полного вымывания анализируемого вещества. Необходимо следить, чтобы слой сорбента в колонке бил постоянно покрыт элюентом.

Удаление растворителя с помощью роторного испарителя.

Роторный испаритель - это устройство для быстрого удаления растворителей отгонкой их в вакууме. При его использовании соблюдают следующую последовательность операций. Помещают раствор, подлежащий выпариванию, в круглодонную колбу соответствующего размера (наполненную не более чем наполовину). Подсоединяют ее к каналу, по которому будут удаляться пары растворителя, используя при необходимости переходник, и скрепляют это место пластиковым хомутиком или резинкой, чтобы колба не сорвалась в водяную баню. Убедитесь, что приемная колба пуста и тоже за-

креплена (рис. 6). На этой стадии водяная баня должна быть холодной. Опускают прибор таким образом, чтобы колба на одну треть погрузилась в воду, подключают воду к холодильнику и затем включают насос.

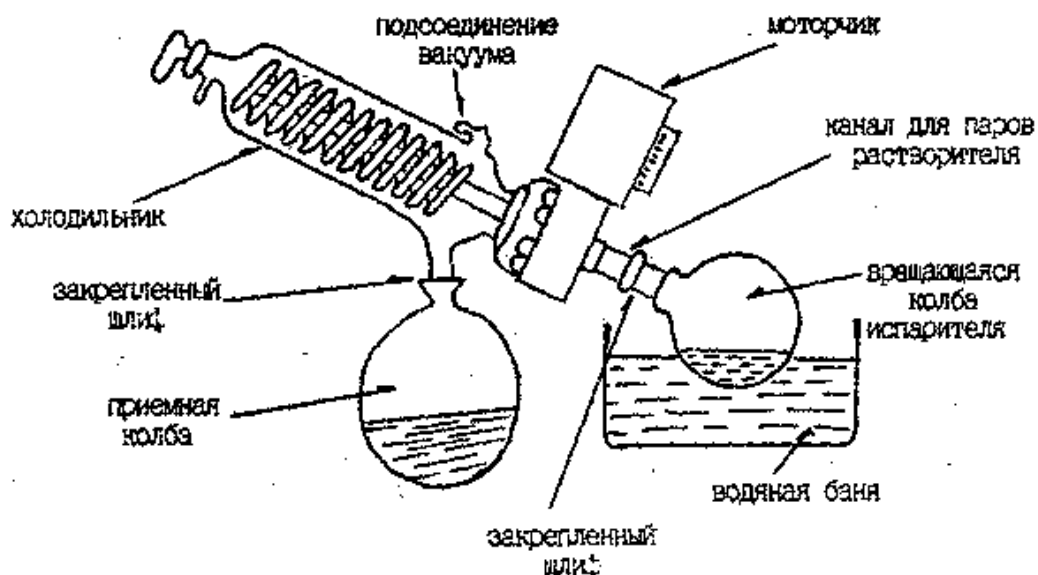


Рис.6. - Роторный испаритель

Медленно нагревают водяную баню и включают моторчик, чтобы колба, в которой проводят выпаривание, вращалась. Баню нагревают, чтобы начал испаряться растворитель. Во избежание вспенивания и выброса раствора не перегревайте баню.

Важно соблюдать перечисленную выше последовательность: никогда не погружайте колбу испарителя в горячую водяную баню, поскольку это, как правило, приводит к бурному кипению, вспениванию и выбросу раствора в приемник.

Подключение испарителя к вакуумному насосу создает вакуум, позволяющий легко удалить "летучие" растворители с температурой кипения до 100°C при температуре бани до 50-60°C. Соблюдайте технику безопасности при работе с вакуумом!

Контрольные вопросы

1. Расскажите о путях попадания нефти в водоемы.
2. Как идет очистка водоемов от нефти и нефтепродуктов.
3. Почему разлив нефти опасен для биоценозов.
4. Назовите типы воздействия, нефти на состояние гидробионтов.
5. Какие ПДК по нефтепродуктам установлены для водоемов различных категорий водопользования.

Литература

1. Черных Н.А., Экологический мониторинг токсикантов в биосфере [Текст]/Н.А.Черных, С.Н.Сидоренко.- М.: Изд-во РУДН, 2003.-с. 271-333.
2. Владимиров А.М., Охрана окружающей среды [Текст]/ А.М. Владимиров, Ю. И. Ляхин, Л.Т. Матвеев и др.. Ленинград: Гидрометеиздат. - 1991.- 424 с.
3. Таубе П. Р., Практикум по химии воды [Текст]/ П. Р.Таубе, А. Г. Баранова. - М.: Высш. шк., 1971. - 128 с.

Лабораторная работа № 12.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH И ТОКСИЧНОСТИ ОСАДКОВ (СНЕГА ИЛИ ДОЖДЯ)

Цель работы: определить pH и токсичность осадков, отобранных в местах, различных по степени загрязнения.

Оборудование: сосуды для сбора и хранения воды или снега выпаривательные чашки, водяная баня, чашки Петри; фильтровальная бумага, пинцет, различные мелкие семена (редис, редька)

Теоретические сведения

Снежный покров накапливает в своем составе практически все вещества, поступающие в атмосферу. В связи с этим он обладает рядом свойств, делающих его удобным индикатором атмосферного воздуха, атмосферных осадков, а также последующего загрязнения почвы. При образовании снежного покрова из-за процессов сухого и влажного выпадения примесей концентрации загрязняющих веществ в снегу оказывается на 2—3 порядка выше, чем в атмосферном воздухе. Поэтому изменения их содержания могут производиться более простыми методами с высокой степенью надежности.

Снежный покров отражает различные временные характеристики загрязнения. Содержание металлов в снежном покрове является результатом загрязнения атмосферного воздуха, суммируя колебания уровней загрязнения, связанные с воздействием технологического процесса, эффективностью пылегазоулавливания, влиянием метеорологических и других факторов. В снежном покрове отражается существующее загрязнение атмосферного воздуха.

В зависимости от источника загрязнения изменяется состав снегового покрова. Так, вблизи котельных, железнодорожных сетей, большого потока автотранспорта, работающего на дизельном серосодержащем топливе, а также ряда специфичных промпредприятий, следует ожидать повышенное содержание соединений серы. Антропогенные источники содержания соединений азота - автотранспорт, теплоэнергетика, промпредприятия.

Информативным является показатель величины pH снеговых вод. В обычном (незагрязненном) состоянии он изменяется от 5,5 до 5,8. Вблизи ТЭЦ, котельных, как правило, pH снега имеет более высокие значения, это обозначает слабощелочную или щелочную среду, что связано, по-видимому, с выпадением зольных частиц, содержащих соединения гидрокарбонатов калия, кальция, магния, повышающих pH снеговой воды. Вдоль автомобильных трасс, в местах выбросов промпредприятиями продуктов сгорания с

преобладанием оксидов серы, азота, углерода, рН снегового покрова уменьшается, свидетельствуя о кислотности осадков.

Ход работы

Снег для анализа собирают в различных по степени загрязнения местах по всей глубине его отложения в стеклянные банки (удобнее трехлитровые), масса пробы должна быть не менее 3 кг. Сразу после таяния пробы, когда температура талой воды сравнивается с комнатной, проводят его анализ.

1. Определение рН осадков

Доводят температуру дождевых или снежных осадков до 18-20°C. 50 мл осадков помещают в стакан и определяют рН с помощью прибора (рН-метра или иономера универсального). Применяется следующая градация рН осадков: сильнокислые (3-4), кислые (4-5), слабокислые (5-6), нейтральный (6-7), слабощелочные (7-8), щелочные (8-9), сильно щелочные (9-10).

2. Определение токсичности осадков

600 мл осадков (в 3-х кратной повторности) упаривают в выпарительных чашках на водяной бане, постоянно подливая новые порции воды. После выпаривания дождевой влаги (растаявшего снега) в чашку добавляют по каплям дистиллированную воду и тщательно растирают осадок стеклянной палочкой, сливая все в пробирку. Выпаривательную чашку трижды очищают новыми небольшими порциями воды. Объем жидкости в пробирке должен составлять 6 мл (концентрация увеличивается в 100 раз).

Сконцентрированная жидкость (около 6 мл) осадков используется для определения их токсичности. Чашки Петри стерилизуют (можно в сушильном шкафу при температуре 150-200°C), на их дно укладывают кружки

фильтровальной бумаги, на которую наливают по 6 мл осадков. На фильтры равномерно раскладывают по 50 штук мелких семян салата, мака, горчицы, редиса. Чашки Петри накрывают крышками и помещают в термостат при температуре +25 - +26°C. Контрольные чашки с теми же семенами, фильтры которых увлажнены 6 мл дистиллированной воды. После прорастания семян в контроле на 50% производят их подсчет. Данные по всхожести в опытных вариантах выражают в % к контролю, который принимается за 100%.

Для определения токсичности осадков применяют следующую градацию: 100% - нет токсичности, 80-90% - очень слабая токсичность, 60-80% - слабая, 40-60% - средняя, 20-40% - высокая токсичность, 0-20% - очень высокая токсичность.

Контрольные вопросы

1. Какие источники загрязнения изменяют рН осадков.
2. Сделайте выводы о токсичности осадков

Литература

Федорова А.Н. Практикум по экологии и охране окружающей среды: Учеб. Пособие для студ. высших учеб. заведений [Текст] /А.И. Федорова, А.Н. Никольская. – М.: Гуманит. Изд. Центр ВЛАДОС, 2003. – 288 с.

Лабораторная работа №13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ОСТАТКА ВОДЫ

Цель работы: научиться определять количество сухого остатка в водопроводной и минеральной воде.

Оборудование: электроплитка, фарфоровые чашки, аналитические весы.

Теоретические сведения

Сухой остаток – это количество растворенных солей в миллиграммах, содержащихся в 1 л воды. Так как масса органических веществ в сухом

остатке не превышает 10–15%, сухой остаток дает представление о степени минерализации воды.

Минеральный состав воды на 85% и более обусловлен катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} и анионами HCO_3^{-} , Cl^{-} , SO_4^{2-} . Остальная часть минерального состава представлена в основном макроэлементами K^{+} , PO_4^{3-} и микроэлементами Fe^{2+} , Fe^{3+} , I^{-} , Cu^{2+} .

Воду с сухим остатком до 1000 мг/л называют пресной, свыше 1000 мг/л – минерализованной. Вода, содержащая избыточное количество минеральных солей, непригодна для питья, так как имеет соленый или горько-соленый вкус, а ее употребление (в зависимости от состава солей) приводит к различным неблагоприятным физиологическим отклонениям в организме.

Слабо минерализованная вода, с сухим остатком ниже 50–100 мг/л, неприятна на вкус, длительное ее употребление может привести также к некоторым неблагоприятным физиологическим сдвигам в организме (уменьшение содержания хлоридов в тканях и т.д.). Такая вода, как правило, содержит мало фтора и других микроэлементов.

Воду, содержащую до 20–100 мг/л солей, считают слабо минерализованной, 100–300 мг/л – удовлетворительно минерализованной, 300–500 мг/л – повышено минерализованной.

Ход работы

Фарфоровую чашку, высушенную в сушильном шкафу до постоянного веса, взвешивают на аналитических весах. Исследуемые образцы водопроводной и минеральной воды фильтруют через беззольный фильтр. Из общего объема профильтрованной воды отмеряют по 100 мл и приливают небольшими порциями в предварительно пронумерованные фарфоровые чашки и выпаривают на водяной бане. После выпаривания чашки выдерживают в сушильном шкафу при температуре 110°C до постоянной массы, охлаждают и взвешивают.

Расчет производится по формуле (21):

$$X = \frac{(a - a_1) \cdot 1000}{V}, \quad (21)$$

где X – масса сухого остатка в исследуемом объеме воды, мг/л; a – масса чашки с сухим остатком, мг; a_1 – масса пустой чашки, мг; V – объем воды, взятой для определения, мл.

Контрольные вопросы

1. Что такое сухой остаток воды, какие вещества в него входят.
2. По содержанию сухого остатка в пробе исследуемой воды определить степень минерализации воды. Сделать выводы.

Литература

1. Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсам: «Промышленная экология» и «Основы охраны окружающей среды. Экологический мониторинг» Часть 1. Вода. Физико-химический контроль качества [Текст]. Под ред. Л.А.Чурмасовой Изд. М.:1999. – 56 с.
2. Государственный контроль качества воды. – 2-е изд., перераб. и доп. [Текст] – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 776 с.
3. Бобренко И.А. Химия окружающей среды: Учеб.-метод. пособие [Текст] / И.А. Бобренко, Е.Г. Бобренко. – Омск: Изд-во ФГОУ ВПО ОмГАУ, 2005. – 96 с.: ил.

Лабораторная работа № 14

КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКО- И СРЕДНЕРАСТВОРИМЫХ ФОРМ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАСОЛЕННОСТИ ПОЧВ ПО СУХОМУ ОСТАТКУ ПОЧВЕННОЙ ВЫТЯЖКИ

Цель работы: провести качественное определение в почве ионов хлора, сульфатов, кальция и нитратов, определить степень засоленности почвы.

Оборудование: весы, колбы на 200 и 100 мл, воронки, стеклянные палочки, фильтры, пробирки, выпаривательные чашки, водяная баня, сушильный шкаф.

Реактивы: 10% и 37% соляная кислота; конц. азотная кислота; азотнокислое серебро; 20% раствор хлористого бария; раствор дифениламина в серной кислоте; 4% раствор щавелево-кислого аммония - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; дистиллированная вода не содержащая CO_2 . Для освобождения от CO_2 берут 2-3 л дистиллированной воды, кипятят 30 мин, охлаждают.

Теоретические сведения

Исследованию засоленности почв уделяется большое внимание. Это связано с широким распространением засоленных почв на планете, и с тем, что засоление – одна из главных генетических и мелиоративных особенностей сухостепных, полупустынных и пустынных почв. Решение любых вопросов генезиса, мелиорации и производственного сельскохозяйственного использования почв основывается на сведениях об их засолении.

К засоленным относят почвы, содержащие легко растворимые соли, в количествах, отрицательно влияющих на растений - негалофитов. В химии к легкорастворимым относят соли, растворимость которых превышает 10 г в 100 г воды при комнатной температуре. При обычных условиях давления и температуры свойства легкорастворимых солей проявляют карбонаты и гидрокарбонаты щелочей, хлориды и сульфаты щелочей и магния, хлориды кальция, а также нитраты и нитриты щелочных и щелочноземельных металлов.

При оценке засоления почв, как правило, определяют анионы – CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} и катионы легкорастворимых солей – Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ . Все легко растворимые соли считают токсичными для растений. Они увеличивают осмотическое давление почвенной влаги, снижая ее доступность для растений, могут оказывать специфическое токсическое действие и нарушать нормальное соотношение элементов минерального питания растений. Наибо-

лее вредными для растений легкорастворимыми солями является: сода (Na_2CO_3), хлориды (NaCl , MgCl_2 , CaCl_2) и сульфат натрия (Na_2SO_4). Легко растворимые нитраты – повышают плодородие почв. Из среднерастворимых солей, безвредными являются карбонаты кальция и магния, а также сульфат кальция (гипс) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в связи с тем, что растворимость гипса относительно мала 0,206 г в 100 г воды при 20°C, его относят к солям нетоксичным). Вредное влияние на растения оказывает закись железа, а гидраты окиси железа безвредны.

В природной обстановке легкорастворимые соли частично находятся в составе почвенного раствора, частично в составе твердых фаз почвы. Кроме легко растворимых, на концентрацию солей в почвенных растворах заметное влияние оказывает гипс. Трудно растворимые соединения, в частности соединения железа и алюминия, также переходят из твердых фаз почв в почвенные растворы и водные вытяжки. Однако концентрация этих соединений в соответствии с их растворимостью настолько мала, что практически не влияет на общую концентрацию соединений в почвенных растворах засоленных почв, на оценку степени их засоления.

Используют два подхода к оценке засоления почв. Степень засоления почв оценивают либо по общему содержанию легко растворимых солей в почве, либо по концентрации солей в почвенных растворах. Уровни этих показателей – количество легко растворимых солей в почве и их концентрация в почвенном растворе – используют в качестве диагностических. К засоленным относят почвы, у которых концентрация легко растворимых солей в почвенных растворах превышает 5-7 г/л, или почвы, содержащие 0,05-0,15% легкорастворимых солей в зависимости от их состава.

Определение легкорастворимых солей и оценку засоления почв проводят методом водной вытяжки. Он основан на извлечении легкорастворимых солей 5-кратным по отношению к массе почвы объемом воды. Воду добавляют к навеске почвы, суспензию взбалтывают и фильтруют. Фильтрат называют водной вытяжкой.

Перед тем как приступить к приготовлению водной вытяжки для определения засоленности почвы, следует сделать качественную пробу на присутствие в почве ионов хлорида и сульфата кальция. Это позволит отобрать образцы действительно засоленных почв для анализа.

1. Качественное определение легко- и среднерастворимых форм химических элементов в почвах

Ход работы

Из образца ранее приготовленной почвы (растертой и просеянной) взвешивают 5 г и переносят в коническую колбочку на 100 мл, приливают 25 мл дистиллированной воды (без CO_2), взбалтывают 3 мин., фильтруют через воронку со складчатым фильтром, сливая раствор по стеклянной палочке, наливая каждый раз немного более чем до половины фильтра. Полученный фильтрат анализируют на содержание Cl^- , SO_4^{2-} , кальция, нитратов.

Определение хлор-иона

Берут в пробирку 5 мл водной вытяжки, подкисляют азотной кислотой (1-2 капли) для разрушения бикарбонатов. Подкисление необходимо для разрушения бикарбонатов, которые дают осадок с Ag^+ по уравнению:



После этого прибавляют несколько капель азотнокислого серебра, перемешивают. По характеру осадка AgCl судят о содержании хлор – иона (табл. 8).

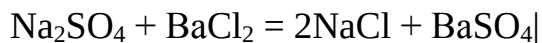
Таблица 8

Характеристика осадка AgCl

Осадок	Содержание Cl^-	
	мг на 100 мл вытяжки	г на 100 г почвы, %
Большой хлопьевидный	> 10	десятые доли
Сильная муть	5-10	сотые доли
Опалесценция	1-0,1	тысячные доли

Определение сульфат-иона

В чистую пробирку берут 5 мл того же фильтрата, подкисляют двумя каплями 10% раствора HCl для разрушения карбонатов и бикарбонатов бария, прибавляют 2-3 капли 20% раствора хлорида бария и перемешивают взбалтыванием. При наличии сульфатов происходит реакция:



Сульфат бария выпадает в виде белого мелкокристаллического осадка (табл. 9).

Таблица 9

Характеристика осадка BaSO₄

Осадок	Содержание SO ₄ ²⁻	
	мг на 100 г вытяжки	г на 100 г почвы, %
Большой, быстро оседающий на дно	50	десятые доли
Муть, появляющаяся сразу	10-1	сотые доли
Медленно появляющаяся слабая муть	1-0,5	тысячные доли

Определение кальция

3-5 мл фильтрата водной вытяжки наливают в пробирку, подкисляют 1-2 каплями 10% соляной кислоты и добавляют 1,5-2 мл 4% раствора щавелевокислого аммония (оксалата аммония). При наличии кальция протекает реакция (табл.10).

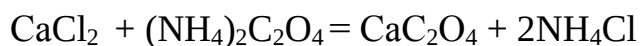


Таблица 10

Характеристика осадка оксалата кальция CaC₂O₄

Осадок	Содержание Ca ²⁺	
	мг на 100 г вытяжки	г на 100 г почвы, %
Большой, выпадающий сразу	50	десятые доли
Муть, выделяющаяся при перемешивании	10-1	сотые доли
Слабая муть, выделяющаяся при стоянии	1-0,5	тысячные доли

Определение нитратов

В пробирку переносят 2 мл фильтрата водной вытяжки и по каплям добавляют раствор дифениламина в серной кислоте. При наличии нитратов раствор окрашивается в синий цвет.

2. Определение засоленности почв по сухому остатку почвенной вытяжки.

Реактивы: 1. 10. дистиллированная вода не содержащая CO_2 . Для освобождения от CO_2 берут 2-3 л дистиллированной воды. Кипятят 30 мин, охлаждают.

Оборудование: аналитические весы, колбы на 500 мл с резиновыми пробками, химические воронки, стеклянные палочки, ступки, выпаривательные чашки, водяная баня, фильтры, сушильный шкаф.

Ход работы

На технических весах взвешивают 50 - 100 г воздушно-сухой почвы (при анализе воздушно-сухих почвенных проб методом почвенной вытяжки 1:5 корректировку на содержание гигроскопической влаги не проводят. Навеску почвы помещают в сухую колбу емкостью 500 мл и приливают 5-кратное количество дистиллированной воды (250-500 мл), не содержащей углекислоты. Колбу с навеской закрывают резиновой пробкой и взбалтывают 5 мин, после чего вытяжку фильтруют через сухой складчатый фильтр. Фильтр помещают в воронку диаметром 15-20 см так, чтобы он лежал на 0,1 см ниже края воронки. Нельзя допускать, чтобы фильтр был выше воронки так как в этом случае по краю фильтра образуются «выцветы» солей и концентрация их в фильтрате снижается.

Перед тем, как вылить вытяжку в фильтр, содержимое колбы встряхивают, чтобы взмутить навеску, и на фильтр стараются перенести по возможности всю почву. Вытяжку профильтровывают до тех пор, пока фильтрат не станет прозрачным. Анализ водной вытяжки начинают после того, как она

полностью отфильтруется. Ее количество измеряют мерным цилиндром. Водные вытяжки анализируют сразу же после их получения, так как под влиянием микробиологической деятельности может изменяться их состав (щелочность, окисляемость). Хранят вытяжку в колбе с закрытой пробкой.

Сухой остаток водной вытяжки дает представление об общем содержании в почве растворимых в воде органических и минеральных соединений. По величине сухого остатка определяют степень, засоленности почв.

50-100 мл водной вытяжки помещают в фарфоровую выпаривательную чашку диаметром 7-10 см (предварительно высушенную и взвешенную). Выпаривают на водяной бане, постепенно добавляя новые порции вытяжки. По окончании выпаривания чашку с сухим остатком вытирают снаружи фильтровальной бумагой и высушивают в сушильном шкафу при 105°C в течение трех часов, охлаждают, взвешивают. Можно высушивание провести на слабо нагретой электроплитке, избегая только прокаливания остатка. Содержание растворимых веществ характеризуется величиной сухого остатка, выраженной в процентах [22]:

$$X, \% = \frac{A \times 100}{P} \quad [22]$$

где: X - сухой остаток; A - масса остатка, г; P - навеска почвы, соответствующая взятому объему вытяжки, г.

Для того, чтобы удалить из сухого остатка растворимые органические вещества, пробы в чашках прокаливают в муфеле при 600° до белого цвета: 10-15 мин с момента достижения указанной температуры. Если озоление не произошло, то чашку охлаждают, добавляют несколько капель дистиллированной воды и снова прокаливают.

Содержание водорастворимых солей в большинстве почв колеблется от сотых до десятых долей процента. Засоленными считаются почвы с содержанием солей более 0,2%. Если в почвах содержание солей превышает 1%, то их относят к солончакам.

Контрольные вопросы

1. Заполните таблицу по качественному определению ионов хлора, сульфатов, кальция и нитратов.

мг на 100 г вытяжки			
Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	NO ₃ ⁻

2. Что такое сухой остаток почвы, какие вещества в него входят.

3. По содержанию сухого остатка в пробе исследуемой почвы сделайте вывод о засолении почвы.

Литература

Федорова А.Н. Практикум по экологии и охране окружающей среды: Учеб. Пособие для студ. высших учеб. Заведений [Текст] /А.И. Федорова, А.Н. Никольская. – М.: Гуманит. Изд. Центр ВЛАДОС, 2003. – 288 с.

Лабораторная работа №15

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ТРЕФЛАНА (НИТРАНА) В ПОЧВЕ МЕТОДОМ КОЛОРИМЕТРИИ

Цель работы: ознакомиться с пестицидами как с загрязнителями важнейшей составляющей литосферы - почвы. Освоить методику определения остаточных количеств пестицидов в почве методом колориметрии.

Оборудование: весы аналитические ВДР-200, фотоэлектроколориметр - ФЭК-56М, ротационный испаритель ИР-1М, ступка, воронки химические, колонка для хроматографической очистки, колбы конические (250 мл), мерный цилиндр, пипетки (1,2,5,10 мл), колбы мерные (100 мл), колбы круглодонные ККШ (250 мл), прибор для встряхивания АВЦ, бумажные фильтры "синяя лента", пробирки штативы.

Реактивы: Н-гексан, ч.; натрий сернокислый безводный, ч.; окись алюминия для хроматографии II ст.активности; спирт этиловый; 10% раствор гидроксида натрия (готовится непосредственно перед употреблением); концентрированная серная кислота; стекловата; стандартный раствор трефлана в этиловом спирте 100 мкг/мл.

Теоретические сведения

Трефлан (нитран, трифлуралин, олитреф). Действующее вещество 2,6-динитро-N, N-дипропил-4-трифторометиланилин:

В чистом виде кристаллы желтовато-оранжевого цвета, температура плавления 48,5-49°C, плохо растворим в воде (не менее 1 мг/л при 27°C) и этиловом спирте, хорошо – в ацетоне, дихлорэтано, ксилоле, толуоле. Выпускается трефлан в форме 25%-концентрата эмульсии. Нитран выпускается в виде 30%-концентрата эмульсии. Применяется для подавления однолетних злаковых и двудольных сорняков в посевах хлопчатника, сои, клещевины, капусте, томатах.

Относится к летучим гербицидам, в растворе и тонком слое разрушается под воздействием солнечного света с образованием не фито-токсичных метаболитов. В почве в аэробных и анаэробных условиях разлагается с диалкимерованием и последующим восстановлением одной или обеих нитро-групп. Проникает в корни растений и подземные части проростков, но не достигает надземных органов, поэтому остатки трефлана могут содержаться только в корнеплодах.

Важнейшим условием применения средств химической защиты растений является полная детоксикация их в течение вегетационного сезона. Длительное сохранение пестицидов в объектах экосистемы может приводить к загрязнению окружающей среды токсичными веществами, что очень опасно для почв, живых организмов и человека.

Скорость метаболизации гербицидов в почве зависит от многих факторов, главные из которых - вид, доза препарата, способ его применения, погодные условия года, тип почвы, кислотность почвы, содержание гумуса, микробиологическая активность. Низкая сумма активных температур, переувлажнение, засуха, кислая реакция почв, низкая микробиологическая активность замедляют детоксикацию пестицидов в почве, поэтому в агроэкологических условиях Амурской области возможно загрязнение почвы и объектов экосистемы остаточными количествами применяемых препаратов.

Исследованиями показано, что в условиях Приамурья период полураспада трефлана составляет 56 дней. В зависимости от погодных условий, типа почвы, дозы, способа применения в почве пахотного слоя (0-20 см) к концу вегетационного сезона может остаться 15-25% от внесенного количества трефлана. Через два года после обработки остатки гербицида могут составлять 10% от исходного. Эти остатки оказывают фитотоксическое действие на культуры в севооборота. Урожай овса может снижаться на 2-8 ц/га в зависимости от концентрации остатков гербицидов в почве. Трефлан мигрирует в глубь почвенного профиля до 40 см, с коллоидными частицами почвы препарат смывается по рельефу поля и концентрируется на пониженных участках рельефа. Остатки там могут превышать предельно-допустимую концентрацию (ПДК) в 2-4 раза.

Важнейшим свойством почвы является почвенное плодородие, т.е. способность производить урожай растений. Почва не меняет своей природной сущности оттого, что в нее внесли гербицид. Однако при внесении гербицида изменяется наиболее важное с точки зрения человека свойство почвы - ее плодородие. Плодородие становится избирательным, т.е. одни растения могут расти на почве, содержащей гербицид, а другие нет. При очень высоком содержании токсиканта в почве на ней не смогут расти даже устойчивые растения, но при этом изменения в морфологии, физических и химических свой-

ствах почвы могут отсутствовать. Поэтому охрана почвы от загрязнения гербицидами - это охрана ее плодородия.

Ход работы

В плоскодонной конической колбе со шлифом на 250 мл навеску 100 г почвы заливают 100 мл н-гексана и оставляют на ночь. По истечению 12-16 часов экстракт фильтруют, почву в колбе промывают два раза по 20 мл н-гексана и фильтруют в ту же колбу. Можно экстрагировать трефлан из почвы перемешиванием на встряхивателе в течение 1-1,5 часов. Объединенный экстракт в случае окраски его пигментом пробы очищают на хроматографической колонке, заполненной оксидом алюминия II степени активности для хроматографии - 12 г + 2 мл концентрированной серной кислоты. Колонку промывают 5-6 раз по 10 - 15 мл н-гексана. При этом все коэкстрактивные вещества адсорбируются, а трефлан элюируется с растворителем. В зависимости от количества препарата фильтрат может быть окрашен в желтый цвет.

Полученный фильтрат переносят в прибор для отгонки растворителей (ротационный испаритель) и отгоняют растворитель на водяной бане досуха. Температура бани 40-50°C. К сухому остатку прибавляют 2 мл этилового спирта и 2 мл свежеприготовленного 10% раствора гидроксида натрия. Смесь осторожно перемешивают и колориметрируют на фотоэлектроколориметре Ф8К-56М, используя кювету с толщиной поглощающего слоя 5 мм и синий светофильтр № 3 (длина волны 400 нм). Если раствор мутный его фильтруют через фильтр "синяя лента", фильтры перед употреблением промыть 2 мл этилового спирта.

Количество трефлана в пробе определяют по калибровочному графику. Для построения калибровочного графика берут 40 мг 25% препарата трефлана, растворяют в 100 мл этилового спирта и получают стандартный раствор трефлана с концентрацией 100 мкг/мл. В ряд пробирок вносят последовательно 0,1;0,2;0,4;0,6;0,8 и 1 мл стандартного раствора трефлана и во всех пробирках доводят объем раствора до 2 мл этиловым спиртом. Затем в каж-

дую пробирку приливают по 2 мл 10% раствора гидроксида натрия. Содержимое пробирок тщательно встряхивают и колориметрируют в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 мм, используя синий светофильтр № 3.

По величине оптической плотности строят график. Количество трефлана в пробе - X (мг/кг) рассчитывают по формуле (23):

$$X = \frac{A}{p}, \quad (23)$$

где A - количество трефлана, найденное по градуировочному графику, мкг.
p - масса анализируемой пробы, г.

Содержание трефлана в пробе можно определить визуально, сравнивая окраску проб с окраской стандартной шкалы.

Контрольные вопросы

1. Расскажите о почве как составной части литосферы.
2. От каких факторов зависит химический состав почвы.
3. Какую опасность для окружающей среды создают химические средства защиты растений.
4. Как пестициды могут влиять на потенциальное плодородие почва.
5. Расскажите о детоксикации гербицидов в почве в условиях Амурской области.

Литература

1. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде [Текст]. - М.: Колос, 1983. - 304 с.
2. Харина С.Г. Агроэкосистемный подход к использованию гербицидов на сезонно-мерзлотных почвах Среднего Приамурья [Текст] /С.Г. Харина,. - Благовещенск, 2004. - С. 33-56.

Лабораторная работа №16**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ АМИННОЙ СОЛИ
2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ПОЧВЕ
МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Цель работы: ознакомиться с гербицидом 2,4-Д как загрязнителем почвы. Научиться определять токсические загрязнители методом тонкослойной хроматографии.

Оборудование: весы аналитические ВЛР-200, роторный испаритель ИР-1М, воронка делительная, воронки химические, стакан химический, стеклянная палочка, фильтры «синяя лента», колба коническая емкостью 250 мл, камера для хроматографирования, лампа кварцевая ПРК-4, пластинки для тонкослойной хроматографии «силуфол» с люминесцентным индикатором, микропипетки.

Реактивы: кислота соляная (конц.), кислота серная (конц.), кислота соляная разбавленная (к 60 мл конц. соляной кислоты добавляют дистиллированную воду до 1 л), кислота фосфорно-молибденовая /фосфорно-вольфрамовая/ (растворяют 200 г кислоты в дистиллированной воде и объем доводят до 500 мл водой), натрий едкий (0,5% раствор), реактив для проявления: раствор дифениламина в ацетоне, стандартный раствор 2,4-Д (100 мкг/мл в спирте), спирт, этиловый, хлороформ (ч.), петролейный эфир (ч.), муравьиная кислота, натрий сернокислый безводный.

Теоретические сведения

Аминная соль 2,4-Д (диметиламмониевая соль 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты). Препарат представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Выпускаемый промышленностью гербицид - темно-бурая жидкость, содержащая 40 и 50 % 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, хорошо растворимая в воде. При 20°C в

воде растворяется 540 мг/л 2,4-Д. Растворимость в 100 г этилового спирта при 25°C - 130 г, эфира - 243 г, толуола - 0,67 г, н-гексана - 0,11 г. 2,4-Д также хорошо растворима в бензоле, ацетоне, четыреххлористом углероде. Препарат устойчив при хранении. Под действием ультрафиолетового света может разлагаться.

Аминная соль 2,4-Д применяется для подавления двудольных сорняков в посевах зерновых культур, кукурузы, многолетних злаковых трав. В почву гербицид попадает при обработке по вегетирующим растениям, при сносе и смыве осадками. В почве гербициды 2,4-Д подвергаются сложным превращениям и разложению. Растворимые в воде соли 2,4-Д могут вымываться в более глубокие слои почвы и попадать в грунтовые воды.

Исследования показывают, что токсическое действие 2,4-Д в почве проявляется в течение 4-6 недель. Но иногда наблюдается сохранение остаточных количеств гербицида в почве до конца вегетации. Скорость детоксикации препарата в почве зависит от биологической активности почвы, физико-химических свойств, температуры, влажности. В Амурской области гербицид используют для химической прополки зерновых культур в течение 50 лет. В условиях Амурской области возможно попадание больших количеств препарата в почву, если после обработок пройдут дожди. В этом случае возможно сохранение остаточных количеств 2,4-Д в пахотном слое почвы в течение всей вегетации зерновых культур.

Ход анализа

Метод основан на извлечении 2,4-Д из анализируемой пробы путем последовательного перевода ее в натриевую соль, затем кислоту, которую экстрагируют хлороформом. Дальнейшее определение производят при помощи метода хроматографии в тонком слое. В качестве адсорбента используют силикагель. (Пластины «силуфол»).

Подвижным растворителем служит смесь петролейного эфира, диэтилового эфира и муравьиной кислоты 25:25:0,6 мл. Или смесь ацетона и аммиака (8:1).

Проявление пятен 2,4-Д осуществляют с помощью 2% раствора дифениламина в ацетоне.

Навеску почвы 10 г заливают в химическом стакане 20 мл 0,5% раствора гидроксида натрия и, периодически помешивая, оставляют на 20 -30 минут. К содержимому стакана прибавляют 10-15 мл фосфорно-вольфрамовой кислоты (40%) и 10-15 мл концентрированной соляной кислоты и в течение 10-15 минут хорошо перемешивают стеклянной палочкой.

Фосфорно-вольфрамовую кислоту можно заменить фосфорномолибденовой в тех же концентрациях. Через 20-30 минут содержимое стакана отфильтровывают через плотный фильтр «синяя лента». Остаток из стакана переносят на фильтр разбавленной соляной кислотой порциями по 26 мл. Общий объем промывной жидкости 150-200 мл. Содержимое колбы переносят в делительную воронку емкостью 1 л (промывать колбу можно дистиллированной водой).

2,4-Д экстрагируют хлороформом 3 раза по 50 мл, каждый раз не менее 2 минут. Экстраты сушат над безводным сернокислым натрием и собирают в колбу для отгонки растворителя (круглодонную колбу). Отгоняют растворитель на роторном испарителе при температуре бани 40-50°C (до небольшого объема). Последние капли удаляют током воздуха (грушей).

Хроматографирование

Сухой остаток в колбе растворяют в минимальном количестве холодного ацетона и наносят на хроматографическую пластинку «силуфол». Рядом наносят стандартный раствор 2,4-Д (3 мкг, 5 мкг, 10 мкг).

Пластинку помещают в камеру для хроматографирования (экзикатор), в которую за 5 минут до начала хроматографирования помещают подвижный растворитель: смесь петролейного эфира, диэтилового эфира, муравьиной кислоты (25:25:0,6 мл).

После подъема растворителя на 10 см (25-40 мин.), пластинку вынимают, сушат на воздухе и опрыскивают проявляющим реактивом – 2 % раство-

ром дифениламина в ацетоне. Пластинку сразу же после опрыскивания облучают УФ-светом 25 минут (лампа ПРК-4).

Пластинки «силуфол» с люминесцентным индикатором. Камера та же. После камеры без обработки проявляющим реактивом облучать УФ-светом 40-50 минут.

Расчет результатов анализа. Содержание препарата в пробе находят по формуле (24):

$$\frac{A \cdot B}{P \cdot B} \cdot X \equiv \quad , \quad (24)$$

где X - содержание препарата в пробе, мг/кг или мг/л; A - количество препарата, найденное путем сравнения со стандартными растворами, мкг; Б - объем раствора, взятый для анализа, мл; Р - навеска пробы, г; В - общий объем исследуемого раствора, мл.

Контрольные вопросы

1. С какой целью применяют препарат 2,4-Д.
2. Какими путями 2,4-Д может попасть в почву.
3. Какую опасность для экосистемы может представлять загрязнение гербицидами группы 2,4-Д.
4. Расскажите о применении гербицидов группы 2,4-Д в Амурской области.

Литература

1. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах, и внешней среде [Текст]. - М.: Колос, 1983. - 304 с.
2. Харина С.Г. Агроэкосистемный подход к использованию гербицидов на сезонно-мерзлотных почвах Среднего Приамурья [Текст] /С.Г. Харина,. - Благовещенск, 2004. - С. 53-56.

ТЕСТЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Содержание кислорода в атмосфере составляет (% объема)
 - а) 78,1%
 - б) 18,9 %
 - в) 20,9 %
2. Содержание азота в атмосфере составляет (% объема)
 - а) 10,2 %
 - б) 78,1 %
 - в) 59,1 %
3. Содержание углекислого газа днем в лесу ниже
 - а) на уровне крон деревьев
 - б) в припочвенном слое
4. К глобальным экологическим проблемам не относится:
 - а) парниковый эффект и потепление климата на Земле;
 - б) рост дефицита водных ресурсов;
 - в) ухудшение состояния среды обитания жителей России
5. Накопление в атмосфере углекислого газа приводит к:
 - а) парниковому эффекту;
 - б) кислотным дождям;
 - в) разрушению озонового слоя.
6. Каковы последствия применения фреонов:
 - а) кислотные дожди;
 - б) парниковый эффект;
 - в) разрушение озонового слоя.
7. В доиндустриальную эпоху основным парниковым газом был
 - а) фреон
 - б) диоксид углерода
 - в) оксид азота
 - г) диоксид серы

8 . Применение фреонов приводит к...

- а) выпадению кислотных осадков
- б) парниковому эффекту
- в) образованию озоновых дыр
- г) загрязнению окружающей среды

9. Озоновый слой планеты:

- а) является источником кислорода
- б) сохраняет биосферу от УФ излучения
- в) способствует потеплению климата

10. ПДК углекислого газа в жилом помещении, в %

- а) 10,0
- б) 1,0
- в) 3,0
- г) 0,01

11. Основное количество парниковых газов образуется в результате деятельности

- а) деревопереработки
- б) коммунального хозяйства
- в) транспорта
- г) сельского хозяйства.

12. К органолептическим свойствам воды относятся

- а) концентрация катионов и анионов
- б) запах и вкус
- в) химическое (ХПК) и биохимическое (БПК) потребление кислорода
- г) сухой остаток и жесткость

13. Водная среда пополняется O_2 за счет

- а) атмосферных осадков
- б) фотосинтеза водорослей

в) разложения органического вещества

г) дыхания зоопланктона

14. Эвтрофикация водоемов происходит вследствие нарушений человеком круговорота

а) углерода

б) азота

в) серы

г) воды

д) фосфора

15. К наиболее ярким проявлениям эвтрофикации водоемов не относится

а) уменьшение биоразнообразия видов

б) увеличение концентрации биогенных элементов

в) летнее цветение воды

г) попадание в водоемы нефти

16. Геохимический фон это:

а) среднее содержание химического элемента для данного типа пород в определенном районе

б) участки горных пород с повышенной концентрацией рассеянных элементов

в) среднее арифметическое содержание химического элемента в земной коре

17. Кларк это:

а) среднее значение относительного содержания химического элемента в земной коре

б) максимальное содержание химического элемента в земной коре

в) минимальное содержание химического элемента в земной коре

18. Какие элементы земной коры называются «рассеянные элементы»

- а) химические элементы, содержащиеся в относительно большом количестве, образующие самостоятельные химические соединения
- б) химические элементы с малыми Кларками, преимущественно распыленные среди химических соединений других элементов

19. Какие элементы земной коры называются «главные элементы»

- а) химические элементы с малыми Кларками преимущественно распыленные среди химических соединений других элементов
- б) химические элементы, содержащиеся в относительно большом количестве, образующие самостоятельные химические соединения

20. Какие химические элементы преобладают в земной коре

- а) химические соединения рассеянных элементов
- б) химические соединения главных элементов с высокими кларками
- в) химические соединения кремния

21. Силикатами Al, Fe, Ca, Mg, K, Na представлено

- а) более 80 % массы земной коры
- б) более 20 % массы земной коры
- в) более 70 % массы земной коры

22. Оксиды кремния составляют в массе земной коры, %

- а) 15
- б) 28
- в) 12

23. Земная кора состоит

- а) из химических соединений рассеянных элементов
- б) из каркаса анионов кислорода, в пустотах которого располагаются мелкие катионы кремния и других элементов
- в) из химических соединений главных элементов

24. Главным объектом изучения химии окружающей среды является
- а) антропогенная деятельность
 - б) деятельность микроорганизмов
 - в) экосистемы и окружающая среда
 - г) химический состав биосферы
25. Круговорот, связанный с жизнедеятельностью всей биомассы планеты в целом называется:
- а) геохимический круговорот;
 - б) биологический круговорот;
 - в) геологический круговорот.
26. В какой группе современных организмов связана большая часть углерода углекислого газа ($C_{\text{орг.}}$) фиксированного при фотосинтезе
- а) человек
 - б) растительность
 - в) микроорганизмы
27. Какие группы организмов в настоящее время выделяют большую часть кислорода
- а) животные
 - б) микроорганизмы
 - в) растения
28. В состав биосферы входят
- а) только гидросфера и литосфера
 - б) атмосфера, гидросфера и литосфера
 - в) только атмосфера и литосфера
 - г) только гидросфера и атмосфера
29. Количество химических элементов биосферы в составе живого, биогенного или биокосного вещества, находящихся в постоянном биогеохимическом круговороте, называется

- а) резервным фондом
- б) биогенным фондом
- в) обменным фондом
- г) разменным фондом

30. Циркуляция азота между различными неорганическими средами и по пищевым цепям называется круговоротом

- а) кислорода
- б) азота
- в) водорода
- г) углерода

31. Явление, приводящее к активизации процесса фотосинтеза в результате антропогенного фактора, называется

- а) кислотные дожди
- б) глобальное загрязнение почвы, воды
- в) парниковый эффект
- г) озоновая дыра

32. По своему происхождению топливно-энергетические ресурсы являются веществом...

- а) биокосным
- б) живым
- в) косным
- г) биогенным

33. При глобальном мониторинге почв учитываются такие загрязнения как

- а) озон
- б) ртуть
- в) фреоны
- г) пыль
- д) свинец
- е) кадмий

34. Благодаря окислительно-восстановительной функции живого вещества происходит

- а) накопление химических элементов в живых организмах
- б) накопление кальция в почве
- в) образование кислорода в атмосфере
- г) образование фосфатов на дне морей и океанов

35. Углерод вступает в круговорот веществ в биосфере и завершает его в форме

- а) свободного углерода
- б) угля
- в) известняка
- г) углекислого газа

36. Нефтепродукты являются загрязнителем:

- а) локальным
- б) региональным
- в) глобальным

Карта ответов

№ вопроса	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ответы	в	б	б	в	а	в	в	в	б	б	б,в	б
№ вопроса	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
ответы	а,б	б,д	г	а	а	б	а	б	а	в	б	г
№ вопроса	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
ответы	б	б	в	б	в	б	в	г	б,д,е	в	г	в

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андруз ДЖ., Введение в химию окружающей среды [Текст] / ДЖ. Андруз, П. Бримблекумб, Т. Джикелз, П. Лисс. - М.: Мир, 1999.- С.119-138.
2. Бобренко И.А., Химия окружающей среды: Учеб.-метод. пособие [Текст] / И.А. Бобренко, Е.Г. Бобренко. – Омск: Изд-во ФГОУ ВПО ОмГАУ, 2005. – 96 с.: ил.
3. Владимиров А.М., Охрана окружающей среды [Текст] / А.М. Владимиров, Ю. И. Ляхин, Л.Т. Матвеев и др. Ленинград: Гидрометеоздат. - 1991.- 424 с.
4. Вронский В.А., Прикладная экология [Текст] /В.А. Вронский. Учебное пособие. – Ростов н/Д: Феникс, 1996. – 512 с.
5. Голдовская Л.Ф., Химия окружающей среды [Текст] / Л.Ф. Голдовская. – М. : Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 295 с.
6. Государственный контроль качества воды [Текст]. – 2-е изд., перераб. И доп. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 776 с.
7. ГОСТ 3351-74. Государственный контроль качества воды [Текст]. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 776 с.
8. Кульский Л.А., Химия и микробиология воды [Текст] / Л.А. Кульский, Т.М. Левченко, М.В. Петрова. - Киев: Вища школа, 1987. - 176с.
9. Ложниченко О.В., Экологическая химия [Текст] /О.В. Ложниченко, И.В. Волкова, В.Ф.Зайцев. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 272 с.
10. Манита М.Д.,Современные методы определения атмосферных загрязнений населенных мест [Текст] / М.Д. Манита, Р.М-Ф. Салихджанова, С.Ф. Яворовская – М.: Медицина, 1980. - 254 с.
11. Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсам: «Промышленная экология» и «Основы охраны окружающей среды. Экологический мониторинг» Часть 1. Вода. Физико-химический контроль качества [Текст]. Под ред. Л.А.Чурмасовой Изд. М.:1999. – 56 с.
12. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде [Текст]. - М.: Колос, 1983. - 304 с.
13. Орлов Д.С., Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении [Текст] / Д.С Орлов., Л. К. Садовникова, И.Н. Лозановская.- М.:Высш. шк., 2002.- С. 66-74.
14. Питьева К.Е. Гидрогеохимия [Текст] /К.Е. Питьева – М.: Из-во МГУ, 1988. - 318 с.

15. СанПИН 2.1.4.559 - 96. Государственный контроль качества воды. – 2-е изд., перераб. и доп. [Текст]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 776 с.
16. Таубе П. Р., Практикум по химии воды / П. Р.Таубе, А. Г. Баранова. - М.: Высш. шк., 1971. -128 с.
17. Федорова А.Н. Практикум по экологии и охране окружающей среды: Учеб. Пособие для студ. высших учеб. Заведений [Текст] /А.И. Федорова, А.Н. Никольская. – М.: Гуманит. Изд. Центр ВЛАДОС, 2003. – 288 с.
18. Харина С.Г. Агроэкосистемный подход к использованию гербицидов на сезонно-мерзлотных почвах Среднего Приамурья [Текст]. - Благовещенск, 2004. - С. 33-56.
19. Харина С.Г. Мониторинг экологического состояния водных объектов агроландшафта Зейско-Буреинской равнины [Текст] /С.Г. Харина, Ж.А. Димиденко, Т.П.Колесникова, М.Ф. Царькова. – Вестник Башкирского государственного аграрного университета. – 2012 №3 (23). – С.69-73.
20. Черных Н.А., Экологический мониторинг токсикантов в биосфере [Текст] / Н.А.Черных, С.Н.Сидоренко.- М.: Изд-во РУДН, 2003.-с. 271-333.
21. Википедия - версия энциклопедии на русском языке [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ru.wikipedia>
22. Качество питьевой воды [Электронный ресурс]. - Режим доступа: ecoflash.narod.ru/likbez
23. Справочная литература по аналитической химии [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.anchem.ru/literature/books
24. Жесткость воды [Электронный ресурс]. - Режим доступа: medical.odaily.info/bolezni/ZHestkost-vody
25. Устройство и принцип работы приборов для измерения pH [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://ru.znaytovar.ru/new139.html>

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Методические рекомендации по изучению дисциплины	4
Лабораторная работа №1. Определение загрязнение атмосферного воздуха диоксидом азота.....	6
Лабораторная работа №2. Определение свинца в смывах со стен и оборудования.....	18
Лабораторно-практическая работа №3. Химия воды	21
Лабораторная работа № 4. Определение физических и органолептических показателей качества воды	27
Лабораторная работа № 5. Определение цветности воды методом фотометрии.....	35
Лабораторная работа № 6. Определение активной реакции воды pH	37
Лабораторная работа № 7. Определение перманганатной окисляемости воды в кислотной среде	47
Лабораторная работа № 8 Определение хлоридов и активного хлора в воде	51
Лабораторная работа №9. Определение содержания оксида углерода (IV) в воде.	58
Лабораторная работа № 10. Определение жесткости воды	60
Лабораторная работа № 11. Определение загрязнения воды нефтью и нефтепродуктами	68
Лабораторная работа № 12. Определение pH и токсичности осадков (снега или дождя)	78
Лабораторная работа №13 Определение сухого остатка воды	81
Лабораторная работа № 14 Качественное определение легко- и среднерастворимых форм химических элементов в почвах. определение засоленности почв по сухому остатку почвенной вытяжки.....	83
Лабораторная работа №15 Определение остаточных количеств трефлана (нитрана) в почве методом колориметрии	90
Лабораторная работа №16 Определение остаточных количеств аминной соли 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в почве методом тонкослойной хроматографии.....	95
ТЕСТЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ.....	99
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	106

*Харина Светлана Григорьевна,
Абросимова Татьяна Евгеньевна*

ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

*Учебное пособие
для выполнения лабораторных работ*

Издание 2-е, исправленное и дополненное

В редакции составителей

Лицензия ЛР 020427 от 25.04.1997 г.

Подписано к печати 27.03.2013 г. Формат 60×90/16.

Уч.-изд.л. – 5,0. Усл.-п.л. – 7,0.

Тираж 200 экз. Заказ 52.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии издательства ДальГАУ
675005, г. Благовещенск, ул. Политехническая, 86

