

В.А. Грибанов

Аналитическая химия в школе и дома

Часть 4: Экологический мониторинг

Пособие для учащихся и преподавателей средних школ. Рекомендуется для подготовки к олимпиадам, для дополнительных занятий по химии, для экологического мониторинга

Введение

Повестка дня на 21 век

Ускоренное развитие химической промышленности в XX в. объясняется стремлением компенсировать нехватку традиционно используемых природных материалов и продуктов, а также создать новые синтетические вещества, превосходящие природные соединения. Это вполне естественные устремления, однако, они приводят к весьма негативному эффекту - химическому загрязнению¹ окружающей среды.

В настоящее время на планете нет таких мест, которых не коснулось бы химическое загрязнение. Оно повсюду, во всех земных оболочках, во всех морях и океанах, в воздухе, в почве и земной коре.

И хотя химический этап индустриальной революции начался уже в начале XX века, внимание к экологическим проблемам было обращено только в 80-90-х годах, после ряда ужасных экологических катастроф.

Примером может послужить явление, вошедшее в историю как "чёрный прибой". К сожалению, оно происходило на планете неоднократно. Первый датированный случай имел место 23 марта 1989 года на Аляске.

В полночь супертанкер «Эксон Валдес», отклонившись от курса, налетел на подводные скалы в проливе Принца Уильяма на Аляске. В результате в море вытекло несколько десятков тысяч тонн сырой нефти. Это была самая крупная экологическая катастрофа у берегов Северной Америки, произошедшая в одном из самых экологически незащищённых районов. Гигантское нефтяное пятно расплозлось на площади около 2 тысяч квадратных километров. Липкая чёрная ядовитая масса покрыла берега на протяжении около 700 километров - "чёрный прибой".

В течение нескольких месяцев люди, участвовавшие в спасательных работах, собирали по берегам погибших животных. По мнению специалистов, погибло более 3 тысяч морских выдр, несколько сот тысяч птиц, миллионы рыб, бесчисленное множество моллюсков, ракообразных и водорослей.

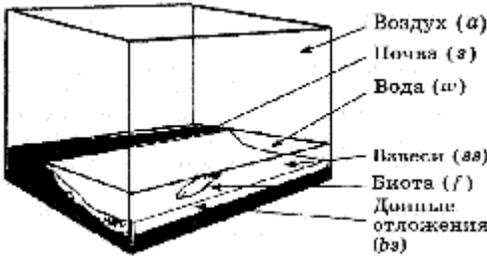
В 1992 году в Рио-де-Жанейро прошла конференция, ставшая историческим событием в жизни планеты. Она на весь мир заявила, что человечество не может больше рассматривать отдельно друг от друга окружающую среду и социально-экономическое развитие. Декларация, принятая на конференции, содержит основные принципы, на которых государства должны строить свои будущие действия. Она утверждает, что социально-экономическое развитие должно удовлетворять нужды людей, но не должно подвергать риску способность будущих поколений удовлетворять свои потребности.

На основе общего согласия представителей 179 государств на конференции была принята программа на следующее столетие, получившая название «Повестка дня на 21-й век». Она направлена на достижение устойчивого развития человечества и биосферы. Ее цель совместить здоровье окружающей среды и экономики для всех народов мира. Этот важнейший документ на 700 страницах описывает те направления деятельности людей, осуществление которых приведет к устойчивому развитию.

¹ Кроме химического загрязнения есть и другие его виды: тепловое, шумовое и т.п. Однако здесь и далее под термином загрязнение будет подразумеваться в первую очередь химическое засорение окружающей среды.

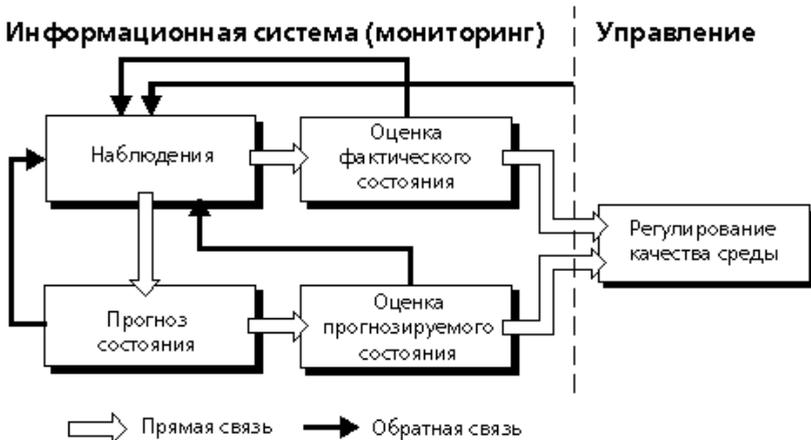
Экологический мониторинг

После того, как наука об окружающей среде стало общепризнанной, а забота об экологии стала частью мировой политики, широкое распространение получил экологический мониторинг. Под этим термином подразумевают систематический контроль состояния окружающей среды, т.е. определение отдельных её параметров. Структура экосферы (т.е. предмета экологического мониторинга) представлена на рисунке. В данном пособии подробно рассмотрены методы экологического мониторинга водных объектов (рек, озёр, морей, океанов).



В современной экологии под экомониторингом понимают не только обнаружение и определение отдельных загрязнителей, но и оценку степени загрязнённости, а также прогноз развития загрязнённых природных экосистем, произведённого деятельностью человека (т.е. антропогенного загрязнения). Т.е. объединив всё это можно дать такое обобщённое определение:

экологический мониторинг – информационная система наблюдений, оценки и прогноза изменений в состоянии окружающей среды, созданная с целью выделения антропогенной составляющей этих изменений на фоне природных процессов. Схематично это можно отобразить так:



В рамках экологического мониторинга можно выделить отдельные подразделения, которые характеризуют состояние определённых объектов и выполняются разными службами. Различают мониторинг источников воздействия, мониторинг сред (например, анализ водных экосистем), мониторинг факторов воздействия (влияние химических, физических, биологических условий).

Среди методов экологического мониторинга различают:

1) **Инструментальные методы**, т.е. измерение показателя каким-либо прибором. Примером такого определения может служить установление значения pH, которое быстро и точно определяется специальным pH-метром. Инструментальные

методы зачастую наиболее точны, позволяют определить ничтожное содержание экотоксиканта в образце. Однако эти приборы дороги, к тому же не существует приборов для всех показателей.

2) **Химические методы** основаны на протекании химических реакций. Титрование и взвешивание - основные операции таких методов. И хотя химическое определение не столь быстрое, оно всё-таки даёт относительно точные данные о состоянии того или иного объекта. Важнейшей проблемой химических методов является проблема концентрирования проб. Дело в том, что некоторые вещества (например, диоксины) проявляют свои тератогенные¹ и прочие эффекты в крайне малых концентрациях, при которых их обнаружения затруднено. В настоящее время разделение и концентрирование являются основными вопросами аналитической химии.

3) **Биоиндикация** основана на том, что многие живые существа очень чутко реагируют на смещение природных равновесий. Отличительной чертой этого метода является то, что он даёт снимок не одного мгновения (момент отбора пробы), а целый временной срез. Примером биоиндикатора может служить конский щавель, наличие которого в травостое сигнализирует о закислении почв.

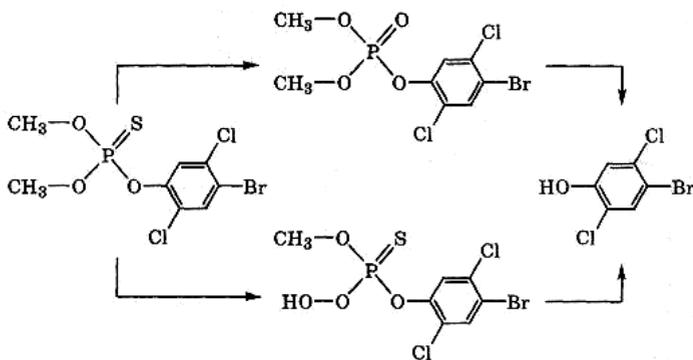
Другие примеры. Молодые побеги табака очень чувствительны к наличию в воздухе озона и пероксидов. Различные моллюски (улитки) способны к биоаккумуляции солей тяжёлых металлов и погибают только тогда, когда их уровень "зашкаливает". Щука, находящаяся вверху трофических цепей, а значит, концентрирующая экотоксиканты, в последние годы используется как биоиндикатор ртути.

Основные понятия

Экотоксикантом называют токсичное и устойчивое (персистентное) в условиях окружающей среды вещество, способное накапливаться в организмах до опасных уровней концентраций.

Чужеродные для организмов химические вещества, не входящие в естественный биотический круговорот называют *ксенобиотиками*. Попадая в ту или иную экосистему, они могут вызывать гибель образующих ее организмов, аллергические реакции, снижение иммунитета, изменение наследственности, нарушения естественного хода природных процессов.

Персистентным называют вещество, если оно продолжает существовать в окружающей среде в измененных количествах в какой-либо идентифицируемой форме. Иными словами, вещество считается персистентным, даже если оно быстро разлагается в природных условиях, но при этом образуется более устойчивый продукт. Примером может служить превращение нестойкого инсектицида бромфоса в химически стойкий 1,4-дихлор-3-бромфенол (рисунок).



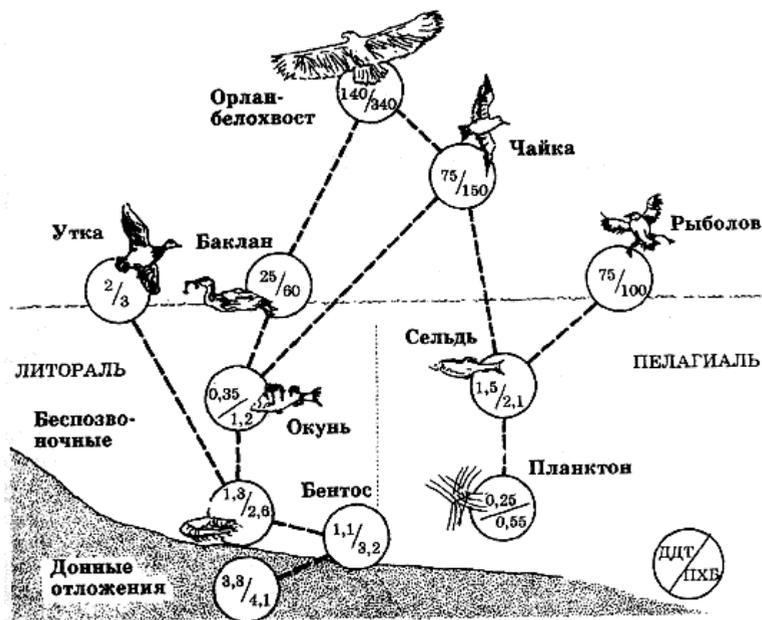
¹ Тератогенным называют вещество, вызывающее уродства и другие нарушения в ходе развития плода

Не существует абсолютного критерия (т. е. количественной характеристики) персистентности, однако она может быть оценена относительно. Например, непредельные соединения менее устойчивы по отношению к химическим и биохимическим воздействиям в сравнении с алканами, которые, в свою очередь, уступают в стойкости ароматическим углеводородам, особенно имеющим в качестве заместителей атомы галогенов.

Биомагнификацией называют накопление химиката в тканях организмов за счет процессов питания, тогда как термином биоконцентрирование обозначают накопление химиката из окружающей среды без учета его поступления с пищей.

Под бионакоплением (или биоаккумуляцией) понимают суммарный эффект биоконцентрирования и биомагнификации, а термином экологическая магнификация (биоумножение) обозначают процесс увеличения концентрации химиката в организмах при переходе от низших трофических уровней данной экосистемы к высшим.

Бионакопление и экологическая магнификация могут быть проиллюстрированы рисунком. На нем представлены пищевые цепи, состоящие из нескольких трофических уровней: фитопланктон (продуценты) > зоопланктон (травоядные) > ракообразные и рыбы-микрофаги (плотоядные I) > хищные рыбы (плотоядные II) > птицы-рыболовы (плотоядные III). Происходит накопление ДДТ/полихлорированных бифенилов, содержание которых выражается частями на миллион (ppm, parts per million).



Экологическое нормирование

В соответствии с природоохранительным законодательством Российской Федерации нормирование качества окружающей природной среды производится с целью

установления предельно допустимых норм воздействия, гарантирующих экологическую безопасность населения, сохранение генофонда, обеспечивающих рациональное использование и воспроизводство природных ресурсов в условиях устойчивого развития хозяйственной деятельности. При этом под воздействием понимается антропогенная деятельность, связанная с реализацией экономических, рекреационных, культурных интересов и вносящая физические, химические, биологические изменения в природную среду.

Экологическое нормирование предполагает учет так называемой допустимой нагрузки на экосистему. Допустимой считается такая нагрузка, под воздействием которой отклонение от нормального состояния системы не превышает естественных изменений и, следовательно, не вызывает нежелательных последствий у живых организмов и не ведет к ухудшению качества среды

Основные определения экологического нормирования.

Порог вредного действия – минимальная доза вещества, при воздействии которой в организме возникают изменения, выходящие за пределы физиологических реакций. Пороговая доза вещества вызывает у биологического организма отклик, который не может быть скомпенсирован за счет механизмов поддержания внутреннего равновесия организма.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) – нормативы, устанавливающие концентрации вредного вещества в единице объема (воздуха, воды), массы (пищевых продуктов, почвы) или поверхности (кожа работающих), которые при воздействии за определенный промежуток времени практически не влияют на здоровье человека и не вызывают неблагоприятных последствий у его потомства

Токсическая доза – количество вещества (отнесенное к единице массы животного или человека), вызывающее определенный токсический эффект. Чем меньше токсическая доза, тем выше токсичность. Различают среднесмертельные (LD_{50}), абсолютно смертельные (LD_{100}), минимально смертельные (LD_{0-10}) и другие дозы. Цифры в индексе отражают вероятность (%) появления определенного токсического эффекта – в данном случае, смерти, в группе подопытных животных.

Предельно допустимый выброс (ПДВ) – масса вещества в отходящих газах, максимально допустимая к выбросу в атмосферу в единицу времени.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Вдыхаемый человеком воздух содержит 0,03% диоксида углерода (углекислого газа), а выдыхаемый - 3-5%. Можно ли сказать, что в организме человека происходит биоконцентрирование? Биомгнификация? Биоумножение?

2. Человек потребляет в день около 15 мг железа, однако концентрация ионов Fe^{2+} в крови приблизительно постоянна и составляет 447 мг/л крови. Какие процессы с точки зрения экологии происходят с железом?

3. Оцените (на качественном уровне) риск для окружающей среды в случае применения следующих видов топлива для автомобилей: мазут, нефть, метанол, уголь, жидкий водород.

4. Составьте пищевые цепи для следующих экосистем: озеро, хвойный лес, пустыня, город.

5. Некоторые канцерогены являются липофильными, т.е. хорошо растворяются в жирах. В связи с этим, оцените (качественно) риск возникновения онкологических заболеваний различных органов при контакте с бензолом.

6. Учитывая, что углеводороды, как и жиры, являются неполярными соединениями, предположите, в организмах каких морских животных будет проходить бионакопление углеводородов нефти.

7. В России на каждого жителя приходится в среднем 0,6 кг вывозимого ежедневно на свалки мусора. Около 10% по массе от этого мусора превращается на свалках в метан и уходит в атмосферу, усиливая парниковый эффект. При сгорании 1 моль метана выделяется 890 кДж тепла.

а) Какую массу воды можно вскипятить, если использовать весь метан, который мы "выбрасываем" на свалки за день? Необходимые справочные данные найдите в учебнике физики.

б) Сколько времени может гореть 60-ваттная лампочка, если 40% всей энергии, которая получается при сгорании "выбрасываемого" за день одним человеком метана, превратить в электричество?

/Соросовская олимпиада школьников по химии/¹

¹ Задача сокращена. Источник: журнал "Химия и жизнь-XXI век", апрель 2003 г.

Вода! У тебя нет ни вкуса, ни цвета, ни запаха,
тебя не опишешь, тобой наслаждаешься,
не понимая, что ты такое.
Ты не просто необходима для жизни, ты и есть жизнь.
Антуан де Сент-Экзюпери

Экологический мониторинг водных сред

Особенности анализа водных сред

Главной особенностью, и одновременно, преимуществом и недостатком водных сред является их образующее начало - вода. Вода, являясь универсальным растворителем, легко вступает в различные реакции сама (например, гидролиз) или ускоряет их протекания (например, окислительно-восстановительные).

В связи с тем, что не все вещества растворимы в воде, в природных водах всегда присутствует осадок, находящийся в равновесии с раствором. При анализе таких проб есть два подхода:

- 1) Анализ воды и осадка отдельно, а затем анализ полученных результатов.
- 2) Совместный анализ воды и осадка.

Выбор того или иного подхода зависит от конкретной ситуации и зависит от целого ряда факторов, среди которых показатели, подлежащие определению, предполагаемый состав осадка, цель анализа, техническое оснащение аналитической лаборатории.

Ещё одной особенностью водных сред является их нестабильность. Из-за деятельности организмов могут изменяться кислотность среды, содержание растворённых газов, окислительно-восстановительный потенциал системы. Поэтому важнейшей задачей при анализе водных объектов является быстрое обнаружение "скоропортящихся" параметров и консервирование остальных компонентов.

Отбор и подготовка пробы к анализу

Анализ объекта чаще всего начинают с отбора и подготовки пробы. В большинстве случаев именно отбор и подготовка пробы к химическому анализу определяют качество получаемых результатов, а также трудоёмкость и длительность хода анализа. Погрешность отбора и подготовки пробы определяет общую погрешность определения. Так, отбор пробы методом "тля-ля" делает бессмысленным использование высокоточных методов и селективных методик.

Для проведения анализа, как правило, берут *представительную* (среднюю) пробу. Это небольшая часть анализируемого объекта, средний состав и свойства которой должны быть идентичны во всех отношениях среднему составу и свойствам исследуемого объекта. *Генеральная* (первичная) проба отбирается непосредственно из анализируемого объекта. Она достаточно большая — обычно 1—50 кг. Из генеральной пробы путем ее сокращения отбирают *лабораторную пробу* (обычно от 25 г до 1 кг). Одну часть лабораторной пробы используют для предварительных исследований, другую — сохраняют для арбитражных (проверочных) анализов, третью — используют непосредственно для анализа (*анализируемая проба*). В случае необходимости пробу измельчают и усредняют.

В анализируемой пробе проводят несколько определений компонента: из отдельных навесок 10—1000 мг (твёрдое вещество) или аликвот (жидкость или газ).

Жидкости, как и газы, отличаются высокой степенью однородности, поэтому способы их отбора просты. Смеси таких жидкостей, как правило, хорошо перемешиваются. Пробу гомогенной жидкости отбирают при помощи пипеток, бюреток и мерных колб и других сосудов (например, ведром - для генеральной пробы). Отбор пробы для анализа проводят из общей емкости, после тщательного перемешивания.

Перемешивание необходимо, так как в поверхностном слое жидкости могут проходить различные химические реакции, меняющие состав образца.

Для отбора проб на разной глубине используют специальные пробоотборные устройства — батометры различной конструкции. Основная часть батометра — цилиндрический сосуд вместимостью 1—3 л, закрывающийся сверху и снизу крышками. После погружения в жидкость крышки цилиндра закрывают и сосуд с пробой поднимают на поверхность.

Место и время отбора жидкости выбирают в зависимости от решаемой задачи. Например, при анализе сточных вод необходимо согласовать время и место отбора пробы с технологическим процессом; учитывать прохождение сточной воды через очистные сооружения; анализировать не только воду самих стоков, но и воду водоема ниже и выше впадения в него стока, что покажет, насколько водоем загрязняется сточными водами. Существуют также правила, регламентирующие место и время отбора природных вод в реках, озерах и других водоемах.

Для получения достоверных результатов анализ отобранной пробы необходимо проводить как можно скорее. В воде происходят различные процессы: реакции окисления-восстановления, осаждения, адсорбции. Могут изменяться рН, жесткость, цветность воды, из стекла могут выщелачиваться различные химические элементы, а некоторые наоборот могут селективно адсорбироваться стенками сосудов.

В предлагаемой ниже таблице приведены основные характеристики воды, сроки их сохранения и способы консервации.

показатели качества воды	сроки хранения		способ консервации и количество на 1л воды
	с консервацией	без консервации	
вкус и привкус		2 часа	не консервируют
прозрачность		2 часа	не консервируют
цветность		4 часа	не консервируют
рН		при отборе	не консервируют
жесткость		2 суток	не консервируют
кислород		3 часа	не консервируют
аммиак и аммоний	1-2 суток	4 часа	серная кислота
нитриты	1-2 суток	4 часа	серная кислота
нитраты	1-2 суток	4 часа	серная кислота
сульфаты		7 суток	не консервируют
хлориды		7 суток	не консервируют
металлы	до 1 месяца	1-2 суток	3 мл HCl
фенолы	1-2 суток	8 часов	4 г NaOH

Концентрирование проб

Концентрирование это операция (процесс), в ходе которой содержание того или иного микрокомпонента увеличивается по отношению к макрокомпоненту. Например, при замерзании рассолов, лёд становится пресным, а снизу собирается концентрированный раствор. Содержание солей по отношению к воде увеличилось, т.е. произошло концентрирование.

Большинство методов разделения и концентрирования основано на неравномерном распределении веществ между двумя фазами. Так, если к водному раствору йода добавить небольшой слой органического растворителя (например, бензола), то весь йод перейдёт в верхний органический слой.

Отношение концентраций определяемого вещества в разных фазах процесса концентрирования называют коэффициентом распределения D :

$$D = C_2/C_1,$$

где C_1 - концентрация вещества в исходной фазе (в случае с йодом - в воде), а C_2 - концентрация в сконцентрированной фазе (в конкретном примере - в бензоле).

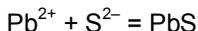
Абсолютно полное извлечение невозможно. Эффективность метода концентрирования характеризуется степенью извлечения R :

$$R = Q_2/Q_2+Q_1,$$

где Q_2 - количество вещества в сконцентрированной фазе, а Q_1 - в исходной. Обычно величину R выражают в процентах.

Методы концентрирования проб

Осаждение и соосаждение. В том случае, если определяемый компонент содержится в малых количествах, но даёт малорастворимое соединение, его можно осадить. Например, свинец можно выделить в виде малорастворимого сульфида свинца:



Отделив осадок (фильтрованием или центрифугированием) можно достичь большой степени концентрирование и выделения компонента.

Метод соосаждения применяют, когда определяемый микрокомпонент в данных условиях не образует собственного осадка, но способен совместно осаждаться с каким-либо другим осадком. Например, при осаждении гидроксида алюминия в осадок попадают и другие гидроксиды металлов, даже если в данных условиях они не способны к самостоятельному осаждению.

Соосаждение в ряде случаев очень эффективно: предел обнаружения циркония при соосаждении с гидроксидом алюминия составляет 0,32 мкг/г.

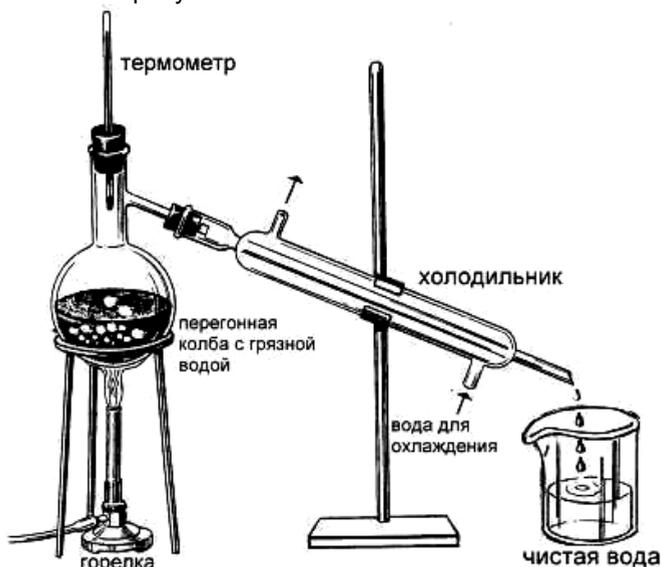
Экстракция - физико-химический процесс распределения вещества между двумя фазами, чаще всего между двумя несмешивающимися жидкостями. Отличной иллюстрацией метода может служить описанный выше пример извлечения йода из воды с помощью бензола.

Общим принципом при выполнении экстракции является алхимический принцип "подобное растворяется в подобном", т.е. полярные растворители растворяют полярные соединения и наоборот. Поэтому для экстракции органических веществ чаще всего применяют неполярные растворители вроде бензола, хлороформа, тетрагидрида углерода и других. Вода, являясь полярным растворителем, растворяет полярные органические молекулы (спирты, карбоновые кислоты, сахара), а также неорганические вещества (соли, кислоты, основания).

Выпаривание. Один из самых простых и древних способов концентрирования. Заключается он в испарении растворителя, тогда как сухие вещества при данной температуре не испаряются. Таким образом, древние люди выделяли поваренную соль из морской воды.

Чаще всего растворитель не нужен после концентрирования, поэтому испарение или выпаривание ведут в открытой системе, растворитель улетает в атмосферу. Однако если растворитель - ценное вещество или смесь содержит легколетучие компоненты, то прибегают к дистилляции.

Дистилляция это отгонка легкокипящего растворителя (или компонента) из смеси. В лабораторной практике этот метод широко используют для очистки воды, а также для разделения смесей органических веществ. Типовая установка для дистилляции представлена на рисунке.



Если смесь содержит несколько легколетучих компонентов с разными температурами кипения, то осуществляют фракционную разгонку, т.е. при разных температурах собирают разные фракции.

Сорбция - процесс поглощения веществ твёрдыми или жидкими поглотителями (сорбентами). Различают адсорбцию (процесс поглощения поверхностью) и абсорбцию (процесс поглощения всем объёмом).

Наиболее известным сорбентом является активированный уголь. Его сорбционные свойства применяются в медицине (при желудочных отравлениях). Среди других сорбентов применяются оксид алюминия, кремнезём (силикагель) и ионообменные смолы.

Ионообменные смолы в химическом анализе воды

Сущность процесса. Ионный обмен представляет собой процесс взаимодействия раствора с твёрдой фазой, обладающей свойствами обменивать ионы, содержащиеся в ней, на другие ионы, присутствующие в растворе. Вещества, составляющие эту твёрдую фазу, носят название ионитов. Они практически нерастворимы

в воде. Те из них, которые способны поглощать из растворов электролитов положительные ионы, называются катионитами, отрицательные ионы - анионитами. Первые обладают кислотными свойствами, вторые - основными. Если иониты обменивают и катионы, и анионы, их называют амфотерными.

Поглотительная способность ионитов характеризуется обменной емкостью, которая определяется числом эквивалентов ионов, поглощаемых единицей массы или объема ионита. Различают полную, статическую и динамическую обменные емкости. Полная емкость - это количество поглощаемого вещества при полном насыщении единицы объема или массы ионита. Статическая емкость - это обменная емкость ионита при равновесии в данных рабочих условиях. Статическая обменная емкость обычно меньше полной. Динамическая обменная емкость - это емкость ионита до "проскока" ионов в фильтрат, определяемая в условиях фильтрации. Динамическая емкость меньше статической.

Иониты (катиониты и аниониты) бывают неорганические и органические. Это могут быть природные вещества или вещества, полученные искусственно.

К неорганическим природным ионитам относятся цеолиты, глинистые минералы, полевые шпаты, различные слюды и др. Катионообменные свойства их обусловлены содержанием алюмосиликатов типа $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Ионообменными свойствами обладает также фторапатит $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]\text{F}$ и гидроксидапатит $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]\text{OH}$. К неорганическим синтетическим ионитам относятся силикагели, пермутиты, труднорастворимые оксиды и гидроксиды некоторых металлов (алюминия, хрома, циркония и др.). Катионообменные свойства, например, силикагеля, обусловлены обменом ионов водорода гидроксидных групп на катионы металлов, проявляющиеся в щелочной среде. Катионообменными свойствами обладают и пермутиты, получаемые сплавлением соединений, содержащих алюминий и кремний.

Органические природные иониты - это гуминовые кислоты почв и углей. Они проявляют слабокислотные свойства. Для усиления кислотных свойств и обменной емкости угли измельчают и сульфатируют в избытке олеума. Сульфогугли являются дешевыми полиэлектролитами, содержащими сильно- и слабокислотные группы. К недостаткам таких ионитов следует отнести их малые химическую стойкость и механическую прочность зерен, а также небольшую обменную емкость, особенно в нейтральных средах.

К органическим искусственным ионитам относятся ионообменные смолы с развитой поверхностью. Они приобрели наибольшее практическое значение для очистки сточных вод. Синтетические ионообменные смолы представляют собой высокомолекулярные соединения, углеводородные радикалы которых образуют пространственную сетку с фиксированными на ней ионообменными функциональными группами. Пространственная углеводородная сетка (каркас) называется матрицей, а обменивающиеся ионы - противоионами. Каждый противоион соединен с противоположно заряженными ионами, называемыми фиксированными, или анкерными. Полимерные углеводородные цепи, являющиеся основой матрицы, связаны (сшиты) между собой поперечными связями, что придает прочность каркасу.

При сокращенном написании ионита матрицу обозначают в общем виде (R), а активную группу указывают полностью. Например, сульфокатиониты записывают как RSO_3H . Здесь R - матрица, H^+ - противоион, SO_3^{2-} - анкерный ион.

Катиониты в качестве противоионов могут содержать не ионы водорода, а ионы металлов, т. е. находиться в солевой форме. Точно также и аниониты могут, находиться в солевой форме, если в качестве противоионов они содержат не ионы гидроксида, а ионы тех или иных кислот.

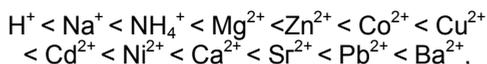
При взаимодействии ионитов с горячей водой возможно разрушение их зерен, отщепление активных групп, что приводит к уменьшению емкости. Для каждой смолы имеется температурный предел, выше которого ее использовать нельзя. В общем случае термическая устойчивость анионитов ниже, чем катионитов.

Величина рН сточной воды, при которой происходит обмен ионами, зависит от константы диссоциации ионообменных групп смолы. Сильнокислотные катиониты позволяют проводить процесс в любых средах, а слабокислотные - в щелочных и нейтральных.

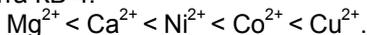
Иониты в контакте с водой не растворяются, но поглощают некоторое количество воды и набухают, являясь гелями с ограниченной набухаемостью. При набухании ионитов размер микропор возрастает от 0,5 - 1,0 нм до 4 нм, а размер микропор составляет 70 - 30 нм, при этом объем ионитов увеличивается в 1,5 - 3 раза.

Селективность поглощения. Селективность обмена зависит от величины давления набухания в порах смолы и от размера пор ионита. При малом размере пор большие ионы не могут достичь внутренних активных групп.

Установлены ряды ионов по энергии их вытеснения из сильно- и слабокислотных катионов. Например, для сильнокислотного сульфокатиона КУ-2 получен следующий ряд:



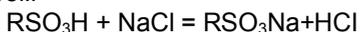
для слабокислотного катионита КБ-4:



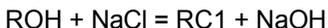
Иониты выпускают в виде порошка (размер частиц 0.04 - 0.07 мм), зерен (0.3 - 2.0 мм), волокнистого материала, листов и плиток. Крупнозернистые иониты предназначены для работы в фильтрах со слоями значительной высоты (1 - 3 м), порошкообразные - со слоями высотой 3 - 10 мм.

Основы процесса ионного обмена. Реакция ионного обмена протекает следующим образом:

а) при контакте с катионитом



б) при контакте с анионитом



Ионный обмен происходит в эквивалентных отношениях и в большинстве случаев является обратимым. Реакция идет до установления ионообменного равновесия. Скорость установления равновесия зависит от внешних и внутренних факторов.

Регенерация ионитов. Катиониты регенерируют 2-8 % растворами кислот, при этом они переходят в Н-форму. При этом растворы получаемые на выходе с фильтра - элюаты, содержат катионы. Аналогично, отработанные аниониты регенерируют 2-6 % растворами щелочи. При этом они переходят в ОН - форму, а их элюаты содержат в сконцентрированном виде все извлеченные из сточных вод анионы. При необходимости регенерируемый анионит из ОН-формы можно перевести в Cl-форму, пропуская раствор NaCl.

Выполнение эксперимента. Для извлечения и концентрирования катионов используют ионообменные колонки - стеклянные трубки заполненные катионитами или анионитами. Перед непосредственным применением через колонки пропускают дистиллированную воду (для набухания), а затем 10% растворы кислот и оснований через катиониты и аниониты соответственно. После этого колонки готовы к работе.

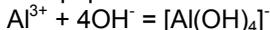
Для концентрирования всех катионов или ионов через колонку пропускают строго определенное количество воды. Для природных вод наиболее оптимальным объемом является 2 литра. Скорость пропускания зависит от параметров колонки,

но средняя скорость - 30-40 мл в минуту. Таким образом, за час через колонку проходит 2 литра воды.

Для извлечения накопленных катионов используют 15% раствор соляной кислоты. Через колонку пропускают 100 мл такого раствора. На выходе получится солянокислый раствор солей металлов. Его можно нейтрализовать до слабокислой среды внесением небольших количеств твёрдой соды.

По данной методике за час удаётся сконцентрировать природную воду в 20 раз.

Селективное извлечение металлов. Селективного извлечения металлов можно добиться варьируя формы присутствия их в растворе. Например, можно перевести ионы алюминия в гидроксоформы:



При пропускании раствора смеси катионов металлов и гидроксокомплекса алюминия через катионит, будут поглощаться только катионы металлов; алюминий останется в элюате. Следует учитывать, что гидроксокомплексы образуют многие катионы. Однако изменяя состав комплексов, можно селективно извлекать металлы. В качестве комплексов можно использовать роданидные, фторидные, оксалатные и другие формы.

Задания для самостоятельной работы

1. Почему определение следующих показателей необходимо производить в первую очередь: растворённый кислород, органические вещества, нитриты, pH
2. Водный раствор содержал 1 г/литр этилового спирта. После тщательного перемешивания 10 мл этого раствора с 250 мл бензола, концентрация спирта в бензоле составила 10 мг/литр. Определите коэффициент распределения спирта.
3. Почему ионы тяжёлых металлов консервируют добавлением к пробе концентрированной серной кислоты? Почему фенолы консервируют добавлением гидроксидом натрия?
4. Какие особенности строения молекулы воды обуславливают её растворяющие и разлагающие свойства.
5. Каким образом можно провести селективное извлечение ионов железа (II) из смеси катионов, которая есть в природных водах? Есть ли у предложенного вами метода ограничения?

Основные параметры воды

Прозрачность

Характеристика параметра. Прозрачность природных вод обусловлена их цветом и мутностью, то есть содержанием в них различных растворенных и взвешенных органических и минеральных веществ.

Менее прозрачная вода сильнее нагревается у поверхности (в случае, когда нет интенсивного перемешивания воды за счет ветра или течения). Более интенсивное нагревание имеет серьезные последствия. Так как теплая вода имеет меньшую плотность, то нагретый слой как бы "плавает" по поверхности холодной и поэтому более тяжелой воды. Этот эффект расслоения воды на почти не перемешивающиеся слои называется стратификацией водного объекта.

В верхнем слое активно развивается фитопланктон. Он производит значительное количество кислорода, который нужен для других живых организмов, например, рыб. Однако этот слой почти не перемешивается с более холодным, и кислород плохо поступает на глубину. Отмирающие микроорганизмы из верхнего слоя воды попадают в более глубокие слои. На их окисление расходуется кислород, недостаток которого итак уже наблюдается на глубине. Отсутствие кислорода приводит к гибели некоторых организмов, живущих в придонных слоях воды.

Определение в лаборатории. Исследуемую воду наливают в мерный стеклянный цилиндр диаметром 2,5 см и более, высотой не менее 30 см. Пробу помещают в цилиндр и взбалтывают. Цилиндр располагают на высоте около 4 см над образцом хорошо освещенного четкого черного шрифта средней жирности высотой 3,5 мм на белом фоне. Определяют высоту столба жидкости, через который удастся прочитать текст на дне цилиндра.

Определение на местности. Мерой прозрачности в этом случае служит высота столба жидкости, с которой можно видеть медленно опускаемый в воду диск Секки. Он представляет собой белый металлический диск диаметром 30 см. Его можно изготовить и самостоятельно. Для этого используют плотный не намокающий материал (например, отработанный компакт-диск) белого цвета диаметром 20 см, к которому крепится груз и шнур с метками через известные равные расстояния для определения глубины.

Диск опускают в воду и замеряют глубину, на которой диск исчезает из поля зрения. Измерение следует проводить несколько раз, определяя среднюю глубину как меру прозрачности.

Вода считается непригодной для питья без специальной подготовки, если прозрачность составляет менее 30 см.

Цветность

Характеристика параметра. Цветность природных вод обусловлена главным образом наличием в них гуминовых кислот и комплексных соединений трехвалентного железа. Количество этих веществ зависит от геологических условий, характера почв, наличия болот и торфяников в бассейне реки.

Сточные воды некоторых предприятий также могут создавать довольно интенсивную окраску воды (например, сточные воды красильных, кожевенных, химических производств).

Определение цветности. Определение цветности ведут методом визуальной колориметрии, сравнивая цветность воды со шкалой стандартных растворов.

Реактивы:

1) Раствор 1. Для его приготовления в небольшом количестве дистиллированной воды растворяют 0,0875 г бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ и 2,0000 г гептагидрата сульфата кобальта $CoSO_4 \cdot 7H_2O$. Добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты и в мерной колбе доводят объем раствора до 1 л дистиллированной водой.

2) Раствор 2. В мерную колбу помещают 1 мл концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84$) и доводят объем раствора до 1 литра.

Ход определения. Сначала готовят шкалу цветности, путем смешивания растворов 1 и 2 в соотношениях указанных в таблице.

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

Цветность определяют, сравнивая окраску исходного раствора со шкалой.

Водородный показатель (pH)

Характеристика параметра. Величина pH воды - один из важнейших показателей качества вод. Концентрация ионов водорода имеет большое значение для химических и биологических процессов, происходящих в природных водах. От величины pH зависят развитие и жизнедеятельность водных растений, устойчивость различных форм миграции элементов, агрессивное действие воды на металлы и бетон. Величина pH воды также влияет на процессы превращения различных форм биогенных элементов, изменяет токсичность загрязняющих веществ.

Концентрация ионов водорода подвержена сезонным колебаниям. Зимой величина pH для большинства речных вод составляет 6,8-7,4, летом 7,4-8,2, то есть летом вода становится более щелочной. Это обусловлено жизнедеятельностью водных организмов и другими причинами. Величина pH природных вод определяется также составом пород, слагающих водосборный бассейн.

В соответствии с требованиями государственных стандартов к составу и свойствам воды для водных объектов - источников питьевого водоснабжения величина pH не должна выходить за пределы интервала значений 6,5-8,5. Такие же требования предъявляются к воде в зонах рекреации, а также, если водные объекты имеют рыбохозяйственное значение, поскольку эти значения наиболее удобны для развития популяций различных организмов, что иллюстрируется рисунком.

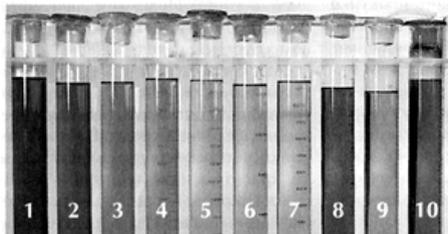
Ракообразные, улитки									
Лососевые, форель									
Фитопланктон и частично зоопланктон									
Белорыбица									
Окунь и щука									
Угорь, ерш									
3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	pH
кислые дожди									
Чистый дождь pH=5,6									

Пониженные значения pH свидетельствуют о закислении водного объекта. Причиной закисления являются как антропогенные, так и природные факторы. Наиболее типичным природным фактором является поступление кислых вод природного происхождения, например, из болот, с подземными водами. Однако в последнее время основными факторами подкисления воды являются антропогенные, такие как атмосферные осадки (в атмосферу при сгорании топлива попадает большое количество кислых оксидов (серы, азота и пр.), которые при соединении с атмосферной влагой образуют кислоты, сбросы недостаточно очищенных сточных вод (в производствах часто используют кислоты).

Определение pH. Определение водородного показателя осуществляют с помощью электронных pH-метров или с помощью универсального индикатора.

Универсальный индикатор - это смесь различных химических красителей, каждый из которых имеет строго определённый pH цветового перехода.

Различные индикаторные смеси обеспечивают различную точность измерения. Для экологического мониторинга достаточно точности в пол-единицы pH.



Химическое потребление кислорода

Характеристика параметра. Величина, характеризующая содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых одним из сильных химических окислителей при определенных условиях, называется окисляемостью, иначе, химическим потреблением кислорода (ХПК).

Существует несколько видов окисляемости воды: перманганатная, бихроматная, иодатная, цериевая. Наиболее высокая степень окисления достигается методами бихроматной и иодатной окисляемости воды.

Окисляемость выражается в миллиграммах кислорода, пошедшего на окисление органических веществ, содержащихся в 1 дм³ воды.

Состав органических веществ в природных водах формируется под влиянием многих факторов. К числу важнейших относятся внутриводоемные биохимические процессы продуцирования и трансформации, поступления из других водных объектов, с поверхностными и подземными стоками, с атмосферными осадками, с промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами. Образующиеся в водоеме и поступающие в него извне органические вещества весьма разнообразны по своей природе и химическим свойствам, в том числе по устойчивости к действию

разных окислителей. Соотношение содержащихся в воде легко- и трудноокисляемых веществ в значительной мере влияет на окисляемость воды в условиях того или иного метода ее определения.

Величины окисляемости природных вод изменяются в пределах от долей миллиграммов до десятков миллиграммов в литре в зависимости от общей биологической продуктивности водоемов, степени загрязненности органическими веществами и соединениями биогенных элементов, а также от влияния органических веществ естественного происхождения, поступающих из болот, торфяников и т.п. Поверхностные воды имеют более высокую окисляемость по сравнению с подземными (десятые и сотые доли миллиграмма на 1 дм³), исключение составляют воды нефтяных месторождений и грунтовые воды, питающиеся за счет болот. Горные реки и озера характеризуются окисляемостью 2-3 мг-О/дм³, реки равнинные - 5-12 мг-О/дм³, реки с болотным питанием - десятки миллиграммов на 1 дм³.

Окисляемость незагрязненных поверхностных вод проявляет довольно отчетливую физико-географическую зональность.

Окисляемость	мг-О/дм ³	Зона
Очень малая	0-2	Высокогорье
Малая	2-5	Горные районы
Средняя	5-10	Зоны широколиственных лесов, степи, полупустыни и пустыни, а также тундра
Повышенная	15-20	Северная и южная тайга

Окисляемость подвержена закономерным сезонным колебаниям. Их характер определяется, с одной стороны, гидрологическим режимом и зависящим от него поступлением органических веществ с водосбора, с другой, - гидробиологическим режимом.

В водоемах и водотоках, подверженных сильному воздействию хозяйственной деятельности человека, изменение окисляемости выступает как характеристика, отражающая режим поступления сточных вод. Для природных малозагрязненных вод рекомендовано определять перманганатную окисляемость; в более загрязненных водах определяют, как правило, бихроматную окисляемость (ХПК).

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водоемов у пунктов питьевого водопользования величина ХПК не должна превышать 15 мг-О/дм³; в зонах рекреации в водных объектах допускается величина ХПК до 30 мг-О/дм³.

В программах мониторинга ХПК используется в качестве меры содержания органического вещества в пробе, которое подвержено окислению сильным химическим окислителем. ХПК применяют для характеристики состояния водотоков и водоемов, поступления бытовых и промышленных сточных вод (в том числе, и степени их очистки), а также поверхностного стока.

Степень загрязнения (классы водоемов)	ХПК, мг-О/дм ³
Очень чистые	1
Чистые	2
Умеренно загрязненные	3
Загрязненные	4
Грязные	5-15

Реактивы

- 1) Раствор перманганата калия стандартный (0,01 или 0,001 н.)
- 2) Фосфорная кислота, 80%

Ход определения. В коническую колбу помещают 10-50 мл исследуемой воды (количество пробы зависит от степени загрязнённости органическими веществами) и добавляют несколько капель фосфорной кислоты. Фосфорная кислота одновременно подкисляет среду (необходимое условие восстановления перманганата до двухвалентного марганца) и маскирует мешающие катионы двухвалентного железа.

После этого к смеси по каплям из бюретки добавляют перманганат калия. Его добавляют до тех пор, пока вновь добавленная капля раствора не окрасит смесь в розовый цвет. После этого результат записывают. Для точности измерений титрование проводят 3 раза, для расчётов берут среднее значение объёма.

Расчёт: по закону эквивалентов число добавленных эквивалентов перманганата будет равно соответствующему числу эквивалентов кислорода. Число эквивалентов перманганата равно

$$N_{\text{эKMnO}_4} = V \cdot C_N,$$

где C_N - нормальная концентрация, а V - объём раствора пошедшего на титрование в литрах (NB!)

Как сказано выше, $N_{\text{эKMnO}_4}$ будет равно $N_{\text{эO}}$. Для перевода этого значения в ХПК мг-О/дм³ миллиграммы необходимо умножить его на 8 (эквивалент кислорода) и 1000 (перевод граммов в миллиграммы).

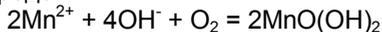
Для вычисления концентрации углерода значение ХПК (мг-О/дм³) умножается на 0,375 (коэффициент, равный отношению количества вещества эквивалента углерода к количеству вещества эквивалента кислорода).

Растворённый кислород

Принцип определения. Среди методов определения концентрации растворённого кислорода самым старым, но до сих пор не потерявшим своей актуальности, остается химический метод Винклера. По мере использования этого метода в природных водах было отмечено существенное влияние редокс-активных примесей. Но, несмотря на это, методическая простота и надёжность позволила уже в 1925 году включить метод Винклера в сборник стандартных химических методов анализа вод.

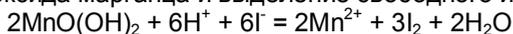
Метод основан на способности гидроксида марганца (II) окисляться в щелочной среде до гидроксида марганца (IV), количественно связывая при этом кислород. В кислой среде гидроксид марганца (IV) снова переходит в двухвалентное состояние, окисляя при этом эквивалентное связанному кислороду количество иода. Выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Химизм процесса. В исследуемую воду добавляют катион двухвалентного марганца в виде соли (например, сульфата), который в щелочной среде окисляется растворённым в воде кислородом:

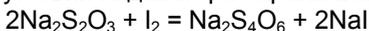


Таким образом, происходит фиксация (связывание) кислорода в пробе.

Далее смесь подкисляют и добавляют раствор йодида калия. Происходит растворение осадка гидроксида марганца и выделение свободного йода:



Затем выделившийся йод определяют классическим методом - титрованием с тиосульфатом натрия в присутствии индикатора - крахмала:



Недостатки метода

1) **Влияние железа.** Соединения двухвалентного железа на стадии фиксации кислорода могут выступать как конкуренты по отношению к марганцу. При реакции с кислородом, образуется гидроксид Fe (III), кинетика взаимодействия которого с йодидом в кислой среде замедлена. Так при концентрации железа более 25 мг/л использование классического варианта метода Винклера приводит к занижению результатов определений. Было предложено элиминировать влияние железа (III) добавками фторида или использованием фосфорной кислоты при подкислении пробы. Образующийся фторидный или фосфатный комплекс не дает железу взаимодействовать с ионами йодида. Но этот способ не дает возможности элиминировать влияние двухвалентного железа.

2) **Влияние нитритов.** Обычно присутствие в воде нитритов обусловлено микробиологическим преобразованием аммония в нитрат. И известно, что нитриты в кислой среде способны окислять йодид ионы, вызывая тем самым завышенный результат в методе Винклера. Тем не менее, при содержании азота в воде до 0.05-0.1 мг/л можно применять прямой метод Винклера. В настоящее время самым распространенным способом нейтрализации влияния нитритов считается использование добавок азиды натрия, который конпропорционирует с нитритом.

3) **Органические вещества.** Понятно, что влияние органических веществ, как выраженных восстановителей будет проявляться на всех этапах определения растворенного кислорода по Винклеру. Молекулярный кислород, окисленные формы марганца, молекулярный йод - все это достаточно сильные окислители для взаимодействия с органическими примесями. Если вода богата органикой (окисляемость 15-30 мгО/л и более), то оказывается необходимым вводить поправку на их взаимодействие.

4) **Сульфиды и H₂S.** Обнаружено, что содержание в анализируемой воде сульфидов приводит к занижению результатов метода Винклера. При этом обнаружено, что взаимодействие сульфида с окислителями носит стехиометрический характер: 1 моль кислорода и 2 моля сульфида. В результате реакции выделяется элементарная сера.

Приготовление реактивов

1) Растворы солей марганца: $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (40 г в 100 мл), $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (48 г в 100 мл) или $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (42,5 г в 100 мл).

2) Щелочной раствор йодида калия. Готовят отдельно растворы йодида калия 15 г в 10 мл и гидроксида натрия 50 г в 50 мл кипячёной (!) воды. Затем оба раствора смешивают и доводят объем смеси кипяченой дистиллированной водой до 100 мл.

3) Раствор соляной кислоты (2:1)

4) Раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,02 Н., обычно готовят из фиксаналов

5) Крахмальным клейстер 0,5%. Немного крахмала заливаю горячей водой и кипятят на водяной бане несколько минут.

Ход определения. На месте отбора пробы в склянку на 100 или 200 мл с притертой пробкой, в смесь добавляют по 1 мл раствора соли марганца и 1 мл раствора йодида калия на каждые 100 мл пробы. Смесь закрывают так, чтобы под пробкой не осталось пузырьков воздуха. В таком состоянии смесь может храниться 24 часа.

В лаборатории из колбы сливают часть жидкости (точно измеряют объем) и добавляют 5 мл раствора соляной кислоты. После этого раствор резко переливают в коническую колбу и быстро титруют 0,02 н. раствором тиосульфата до слабо-желтой окраски. Затем добавляют крахмал и титруют дальше. От последней капли тиосульфата окраска должна исчезнуть - знак того, что титрование завершено.

Расчёт результатов анализа. Содержание растворённого кислорода вычисляют по формуле:

$$X_{O_2} = V * C_{Na_2S_2O_3} * 8 * 100 / (V_1 - V_2), \text{ где}$$

V - объем раствора потраченного на титрование

V_1 - первоначальный объем

V_2 - объем вылитой жидкости

$C_{Na_2S_2O_3}$ - концентрация тиосульфата

Жёсткость воды

Введение. Под жёсткостью воды в общем случае подразумевают её способность к взаимодействию с мылом с образованием нерастворимых солей, или, что проще, то, насколько хорошо будет работать мыло в такой воде.

Различают жесткость постоянную и временную (карбонатную). Первая обусловлена наличием в воде растворенных солей кальция и магния (главным образом в виде хлоридов и сульфатов), а вторая обусловлена присутствием карбонатов и гидрокарбонатов этих металлов. При кипячении углекислые соли выпадают в осадок и значение жесткости понижается (поэтому этот вид жесткости и называется "временной").

В России (а ранее и в СССР), в соответствии с ГОСТ 6055-51, жесткость принято выражать в мг-экв ионов Ca^{2+} или Mg^{2+} на литр воды. В других странах для выражения жесткости используют градусы. Так, один немецкий градус равноценен одной части оксида кальция в 100000 частях воды, что соответствует 0,3566 мг-экв/л. Французский градус выражает количество частей карбоната кальция в 100000 частях воды, эквивалентно 0,1998 мг-экв/л. Используются также американские и английские градусы, основанные на национальных единицах измерения массы и объема.

По жесткости вода делится на очень мягкую (<1,5 мг-экв/л), мягкую (1,5-4 мг-экв/л), средней жесткости (4-8 мг-экв/л), жесткую (8-12 мг-экв/л) и очень жесткую (>12 мг-экв/л).

Принцип метода. Методика основана на свойстве ионов кальция и магния взаимодействовать с комплексонами (органическими монодентатными лигандами анионного типа).

Важнейшими представителями лигандов этой группы являются нитрилотриуксусная кислота (комплексон I) и этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексон III) и её двузамещённая натриевая соль (Трилон Б).

$$N_{\text{Э, трилон Б}} = V_{\text{трилон Б}} \cdot C_{\text{трилон Б}}$$

$$N_{\text{Э, трилон Б}} = N_{\text{Э, Ме}}$$

Зная число эквивалентов кальция и магния и объём раствора, можно рассчитать их нормальную концентрацию, то есть, жёсткость, выраженную в мг-экв/литр:

$$C_{N, \text{Ме}} = N_{\text{Э, Ме}} \cdot V,$$

причём объём раствора должен быть выражен в литрах (!).

Раздельное определение кальция и магния. При более высоких значениях pH (в сильно-щелочной среде) гидроксид магния осаждается практически полностью, тогда как гидроксид кальция относительно хорошо растворим (1 г/литр). Поэтому в данных условиях можно определить только кальций, а затем, вычитая из общей жёсткости значения кальция можно узнать содержание магния.

Ионы аммония

Характеристика. Присутствие в незагрязненных поверхностных водах ионов аммония связано в основном с процессами биохимического разложения белковых веществ, аминокислот, мочевины. Основными источниками поступления ионов аммония в водные объекты являются животноводческие фермы, хозяйственно-бытовые сточные воды, поверхностный сток с сельхозугодий в случае использования аммонийных удобрений, а также сточные воды предприятий пищевой, коксохимической, лесохимической, химической и других отраслей промышленности.

В стоках промышленных предприятий содержится до 1 мг/л аммония, в бытовых стоках - 2-7 мг/л; с хозяйственно-бытовыми сточными водами в канализационные системы ежедневно поступает до 10 г аммонийного азота (в расчете на одного жителя).

Предельно допустимая концентрация в воде водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ПДКв) установлена в размере 2 мг/л по азоту или 2,6 мг/л в виде иона NH_4^+ .

Повышенная концентрация ионов аммония может быть использована в качестве индикаторного показателя, отражающего ухудшение санитарного состояния водного объекта, в первую очередь, бытовыми и сельскохозяйственными стоками.

Определение. Стандартный метод определения - колориметрическое обнаружение с реактивом Несслера (см. часть 1, "Анализ неорганических веществ").

Реактивы

- 1) Раствор реактива Несслера ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$).
- 2) Раствор сегнетовой соли (тарtrat натрия) 30%

Ход определения. В пробирку наливают 10 мл исследуемого раствора и 0,2-0,3 мл раствора сегнетовой соли.

Смесь перемешивают и добавляют столько же раствора реактива Несслера. Через 10-15 минут по таблице определяют приближённое содержание NH_4^+ :

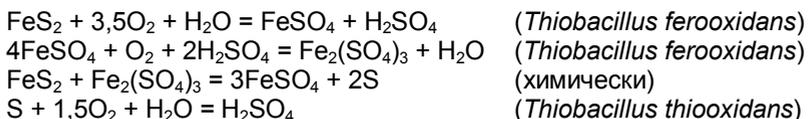
Окрашивание при рассмотрении		NH_3 и NH_4^+ мг/л	
Сбоку	Сверху	по N	по NH_4^+
нет	нет	0,04	0,05
нет	чрезвычайно слабо-желтое	0,08	0,1
чрезвычайно слабо-желтое	слабо-желтоватое	0,2	0,3

очень слабо-желтоватое	желтоватое	0,4	0,5
слабо-желтоватое	светло-желтое	0,8	1,0
желтое	буровато-желтое	2,0	2,5
мутноватое, резко-желтое	бурое, раствор мутный	4,0	5,0
интенсивно-бурое, раствор мутный	бурое, раствор мутный	более 10,0	более 10,0

Общее железо

Введение. Железо относится к так называемым эссенциальным (т.е. жизненно необходимым) элементам и входит в состав активных центров многих ферментов. Порфириновый комплекс железа входит в состав гемоглобина.

Поступление железа в гидросферу происходит в результате, как геохимических процессов, так и антропогенного воздействия, причем в первом случае велика роль микроорганизмов. Их участие описывается следующими процессами:

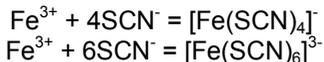


Как видно, в результате этих процессов в гидросферу поступает и другой загрязняющий агент - серная кислота. Пирит - обычная примесь угольных месторождений, и попадает в реки вместе с шахтными водами. По одной из оценок в реку Огайо (США) только в 1932 году поступило 3 млн. т H_2SO_4 (в пересчете на концентрированную, 96%).

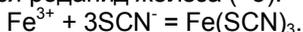
В природных водах железо в основном присутствует в виде Fe^{3+} , т.к. двухвалентное железо легко окисляется даже кислородом воздуха. Имеет место также и комплексообразование - комплексообразователями выступают гуминовые кислоты. Образующиеся комплексные соли придают природным водам характерную желтоватую окраску.

Предельно-допустимая концентрация железа в воде водоемов и питьевой воде 0,3 мг/л, в водопроводной воде допускается содержание железа до 1 мг/л.

Определение. Принцип метода - широко известная реакция образования роданидных комплексов железа:



При соотношении 1:3 образуется роданид железа (+3):



Перед определением железа пробу окисляют - переводят двухвалентное железо в трёхвалентное. Это достигается путём добавления 1 капли раствора серной кислоты и 1 капли раствора перекиси водорода.

Для определения железа готовят серию стандартных растворов ионов трёхвалентного железа с концентрациями 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, и 1,0 мг/литр ионов железа. Для приготовления раствора наиболее соответствуют железоммонийные квасцы $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Можно также использовать сульфат двухвалентного железа, окислив в последствии полученные растворы одной каплей перекиси водорода.

Для приготовления стандартного раствора железа 10 мг/л растворяют 115,3 мг железоаммонийных квасцов в литре воды. Для повышения устойчивости раствора к нему добавляют серную кислоту. Для приготовления рабочих растворов стандартный раствор разбавляют в соответствующее число раз.

Ионы свинца

Введение. Загрязнение окружающей среды свинцом и его соединениями во всем мире признается одной из главных проблем экологии и охраны здоровья населения. Основным источником загрязнения атмосферного воздуха свинцом является автотранспорт, использующий свинецсодержащий бензин. В России выбросы автотранспорта (около 4 тыс. т свинца в 1995 г.) в несколько раз больше, чем прямые промышленные выбросы. Поэтому в некоторых субъектах РФ разработаны программы по сокращению или даже полному прекращению использования свинецсодержащего бензина.

Существенными источниками загрязнения окружающей среды также являются авиация и ракетно-космическая техника, выбрасывающие в атмосферу примерно 400 т свинца, а также охота, в результате которой в водно-болотные угодья страны попадает до 1 400 т свинцовой дроби ежегодно.

Основной вклад в свинцовое загрязнение окружающей среды вносят предприятия цветной металлургии (660 т/год или около 87% регистрируемых свинцовых выбросов всех отраслей промышленности). При сжигании топлива (уголь, нефть и газ) для общих энергетических потребностей в атмосферу выбрасывается примерно 400 т свинца в год. В отличие от выбросов металлургической промышленности, эти выбросы географически широко распределены по территории РФ.

В настоящее время большая часть территории РФ испытывает нагрузку от выпадений свинца, превышающую критическую для нормального функционирования экосистем. В десятках городов отмечается превышение концентраций свинца в воздухе и почве выше величин соответствующих ПДК. Наиболее высокий уровень загрязнения воздуха свинцом, превышающий принятые в России нормы (ПДК_{0,3} мкг/м³), отмечался в 1994-1995 гг. в Комсомольске-на-Амуре, Тобольске, Тюмени, Карабаше, Владимире, Владивостоке (до 0,5 мкг/м³).

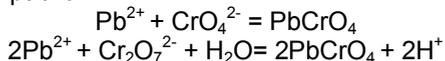
Токсическое действие свинца. Свинец и его соединения относятся к классу высокоопасных веществ, способных причинить ощутимый вред здоровью человека. Самое страшное воздействие свинца - его негативное влияние на детей. Свинец влияет на нервную систему, что приводит к снижению интеллекта, а также вызывает изменения физической активности, координации, слуха. Свинец воздействует на сердечно-сосудистую систему, приводя к заболеваниям сердца. Некоторые из этих заболеваний излечимы, но некоторые сопровождаются необратимыми изменениями. Существуют доказательства того, что воздействие свинца нарушает репродуктивную систему, что приводит к росту числа выкидышей и врожденных заболеваний. Высокие концентрации свинца в окружающей среде вызывают увеличение его содержания в организме человека и нарушение здоровья, что особенно четко наблюдается в зоне воздействия стационарных источников загрязнения. Свинцовое отравление занимает первое место среди профессиональных интоксикаций.

Механизм отравления свинцом. Токсическое действие свинца связано, с тем, что ионы Pb²⁺ блокируют гидросульфидные группы в органических молекулах, в частности в молекулах белков и ферментов. Поэтому свинец и другие тяжелые металлы, аналогичные по действию относят к категории "тиоловых" ядов. Другой механизм токсического действия свинца обусловлен способностью ионов Pb²⁺ конку-

ризовать с эссенциальными металлами: происходит их "вытеснение" из органических комплексов. По этому механизму протекает дезактивация участвующих в синтезе гема ферментов карбоангидразы и аминолевулинатдегидрогеназы в результате замены содержащегося в них иона Zn^{2+} на ион Pb^{2+} .

Но и этим не ограничиваются возможности токсического действия свинца. Ионы свинца активируют фермент гемокиназу разлагающей гемоглобин. Понятно, что в организме происходит дефицит гемоглобина и возникает анемия.

Принцип метода. Данный метод количественного определения свинца основан на образовании нерастворимого хромата двухвалентного свинца, обладающего яркой жёлто-оранжевой окраской:



Данный метод предусматривает приготовление шкалы стандартных растворов соли свинца, проведение вышеуказанных реакций с эталонными растворами и пробой и последующем сравнении окрасок.

Реактивы

- 1) Раствор бихромата калия 10%
- 2) Раствор уксусной кислоты 50%
- 3) Азотная кислота (концентрированная)
- 4) Раствор ацетата натрия 0,5%
- 5) Рабочий раствор, содержащий ионы свинца 0,1 мг/л. Сначала готовят стандартный раствор ионов свинца с концентрацией 1 г/л ионов свинца. Для этого в 250 мл воды растворяют 1,83 г трёхводного ацетата свинца. Затем готовят рабочий раствор: стандартный разбавляют в 1000 раз.

Ход анализа. Литр воды концентрируют выпариванием или ионообменной смолой. После концентрирования раствор выпаривают практически досуха, а к сухому остатку приливают 5 мл азотной кислоты. Смесь в течение 15 минут нагревают, а затем отфильтровывают и выпаривают досуха (ТЯГА!). К сухому остатку приливают 2 мл раствора ацетата натрия и 8 мл дистиллированной воды. Смесь фильтруют. Раствор помещают в пробирку и добавляют 1 мл раствора уксусной кислоты и 0,5 мл 10%-ного раствора бихромата калия. В присутствии свинца проявляется оранжевая окраска или осадок.

мл/№	1	2	3	4	5	6
раб.р-р	0	0,05	0,1	0,3	0,5	0,8
CH ₃ COONa	по 2 мл					
Вода, мл	до 10 мл					
Свинец, мг/л	0	.005	.010	.030	.050	.080

Для визуальной турбодиметрии готовят серию стандартных растворов, с которыми проводят опыт параллельно основному определению (см. таблицу). Окраску в пробирках сравнивают на черном фоне.

Марганец

Характеристика компонента. Марганец относится к эссенциальным элементам. Он обнаружен в составе простетических групп ферментов, ответственных за синтез некоторых сахаридов полисахаридов входящих в состав хрящей. К важнейшим марганцосодержащим ферментам относятся пируваткарбоксилаза, супероксиддисмутаза, фосфаттрансфераза, ДНК-полимераза.

Токсическое действие марганца основано на его способности замещать ионы кальция в костных и зубных тканях.

ПДК ионов Mn^{2+} в воде водоемов 0,1 мг/л.

Метод определения. Метод основан на окислении ионов двухвалентного марганца до ионов перманганата, которые обладают яркой розовой окраской. Реакция окисления происходит в кислой среде:



Реактивы:

- 1) Азотная кислота 25%
- 2) Раствор нитрата серебра 2%
- 3) Персульфат аммония (натрия) - твёрдый

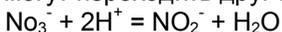
Ход определения. В колбу помещают 25 мл пробы, подкисляют несколькими каплями раствора азотной кислоты и прибавляют по каплям раствор нитрата серебра до прекращения помутнения. Затем вводят 0,5 г персульфата аммония и нагревают до кипения. При концентрации марганца 0,1 мг/л и выше появится розовая окраска.

Нитриты и нитраты

Характеристика компонента. Нитриты - соли азотистой кислоты, кислотный остаток NO_2^- . Попадают в вод как из-за антропогенного воздействия, так и из-за разложения органических азотсодержащих веществ (по цепочке нитраты-нитриты-аммоний). Попадая в организм млекопитающих, они снижают способность гемоглобина переносить кислород. Кроме того, при высоких концентрациях, нитриты могут вызывать кишечные отравления (именно поэтому, использование нитритов в качестве консервантов ограничивается). Согласно нормам ПДК нитриты должны присутствовать в воде в концентрации не более 3,3 мг/л

Нитраты являются не столь токсичными как нитриты, их ПДК в воде водоемов равна 45 мг/л. В природную воду нитраты чаще всего попадают через почву, в которую активно вносятся нитратосодержащие удобрения.

Между нитратами и нитритами существует прямая связь. В ходе окислительно-восстановительных реакций они могут переходить друг в друга:



(реакция протекает reversibly)

Этим свойством иногда пользуются для открытия нитратов, но этого же приходится избегать при отдельном определении нитритов и нитратов, чтобы не допустить погрешности анализа.

Методики анализа. Риванольная реакция. К 1 мл исследуемого раствора прибавляют 1 мл физиологического раствора и смешивают с 1 мл риванольного раствора (таблетку риванола растворяют при нагревании в 200 мл 8%-й соляной кислоты). Если появится бледно-розовая окраска, значит, уровень нитратов и нитритов в питьевой воде недопустим.

Антипириновая реакция. Антипирин в присутствии 50 мг/л нитритов образует нитропроизводное, окрашенное в салатовый цвет. Если в растворе присутствуют следы дихромата калия, то чувствительность реакции сильно возрастает, и при содержании нитритов более 1,6 мг/л появляется розовая окраска.

Эти методы, однако, не дают точных результатов, свидетельствуя лишь о превышении ПДК. Наиболее простой и относительно точный метод количественного определения - реакция с реактивом Грисса (или его модификацией, реактивом Грисса-Исолвая).

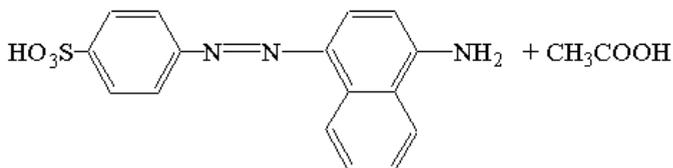
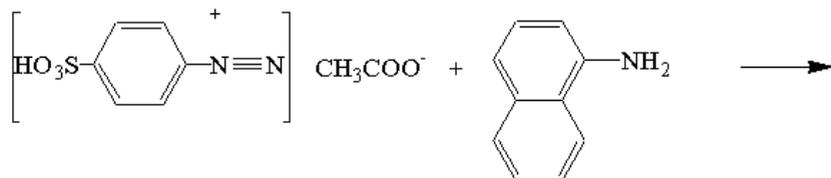
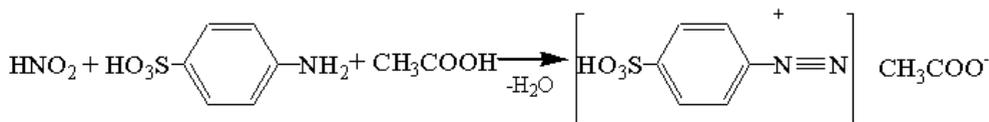
Химизм реакции Грисса. Принцип действия основан на способности азотистой кислоты (и, следовательно, её солей в кислой среде) образовывать с органическими аминами окрашенные диазо- и азосоединения.

Существуют разные модификации реактива Грисса:

- собственно реактив Грисса. Содержит *m*-фенилендиамин (5 г/л), раствор подкислен серной кислотой

- реактив Грисса-Илосвая. Состоит из двух растворов, содержащих сульфаниловую кислоту и нафтиламин в уксусной кислоте.

На первой стадии реакции сульфаниловая кислота образует с азотистой кислотой окрашенное диазосоединение (соль сульфанилдиазония), которое тут же вступает в реакцию азосочетания с нафтиламином, образуя уже довольно сложное вещество, - азокраситель - который и придаёт окраску раствору. Схема реакции для реактива Грисса-Илосвая приведена на рисунке.



Количественное определение нитритов проводится визуально колориметрическим методом при проведении реакции Грисса с серией стандартных растворов нитрит-иона и последующем сравнении окраски с исследуемым образцом. Используется также спектральная колориметрия, что, несомненно, более точно.

Ограничения метода

1) Реактив Грисса неустойчив, поэтому растворы для анализа следует готовить непосредственно перед его проведением, как уже указывалось выше на уксусной кислоте

2) Образующееся на первой стадии диазосоединение легко разрушается, поэтому необходимо следить за тем, что бы смесь не перегревалась.

3) Поскольку полученный краситель со временем разлагается, то основным ограничением метода является то, что шкалу стандартных окрасок надо готовить не задолго до определений и нельзя хранить длительное время.

Определение нитратов. Определение нитратов основано на переводе их в нитриты. Т.е. сначала определяют нитриты, затем нитраты осторожно восстанавливают в нитриты и определяют суммарное содержание NO_2^- -иона. Зная содержание исходного нитрит-иона можно найти значение "нитритов из нитратов" и провести пересчёт.

Приготовление реактива Грисса

Незадолго до проведения анализа в 20 мл 9-12% уксусной кислоты растворить немного сухого продажного реактива Грисса. Желательно до проведения непосредственного определения поместить приготовленный реактив в холодное место во избежание разложения.

Приготовление стандартных растворов

Для составления цветной шкалы необходимо приготовить стандартные растворы, содержащие нитрит-ион. Для длительного хранения готовят раствор нитрита натрия с концентрацией нитрит-иона 1 г/л. Для этого 1,56 г чистого нитрита натрия растворяют в литре дистиллированной воды. Полученный раствор хранят в плотно закрытой ёмкости (мерной колбе, плотной бутылки). Разбавляя полученный раствор в 1000 раз, получают рабочий раствор с концентрацией нитрит-иона 1 мг/л. Именно с помощью данного раствора готовят шкалу эталонных растворов, соотношения воды и рабочего раствора показаны в таблице.

№ колбы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
рабочий раствор, мл	0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0
вода, мл	до 50 мл									
содержание NO_2^- , мг/л	0	0,002	0,004	0,01	0,02	0,04	0,1	0,2	0,3	0,4

Рекомендуется приготовить большие запасы растворов для шкалы, чтобы не готовить их каждый раз перед определением.

Выполнение реакции. В 10 одинаковых по ширине и высоте пробирок наливают по 2 мл растворов с известной концентрацией нитрита (см. таблицу). В 11-ую такую же пробирку помещают 2 мл исследуемого образца, предварительно профильтрованного. Затем во все 11 пробирок добавляют по 3 капли уксуснокислого раствора реактива Грисса и оставляют растворы постоять. В течение 10 минут должна проявиться розовая (реактив Грисса-Илосвая) или коричневая (реактив Грисса) окраска.

Раствор пробы сравнивают с эталонными растворами при ярком освещении при рассмотрении сбоку и сверху. Сравнение проводят на белом фоне. При совпадении окрасок концентрацию эталона приписывают и пробе. В случае, если окраска пробы более интенсивна, чем все окраска эталонных растворов определение проводят ещё раз, предварительно разбавив водой исследуемый раствор.

Для усиления окраски растворов ко всем пробиркам можно добавить 0,5 мл *изо*-бутилового спирта и энергично встряхнуть пробирки. Азокраситель экстрагируется в верхний органический слой.

Восстановление нитратов в нитриты. Восстановления нитратов в нитриты проводят в кислой среде при pH = 3. Определённое количество раствора (например, 10 мл) помещают в мерный цилиндр. Раствор подкисляют разбавленной соляной кислотой (до pH=3). Контроль pH ведут универсальной индикаторной бумагой. После подкисления измеряют объём пробы и записывают результат.

Смесь переносят в круглодонную колбу, к реакционной смеси добавляют (на кончике ножа) цинковую пыль, после чего раствор перемешивают и кипятят 5-10 минут на слабом огне. Раствор фильтруют и охлаждают. После этого проводят повторное содержание нитритов методом Грисса.

Расчёт результатов анализа на нитраты. При расчёте содержания нитрат-ионов следует учитывать:

- 1) Начальную концентрацию нитритов
- 2) Разбавление раствора при подкислении
- 3) Соотношения молекулярных масс нитритов и нитратов

Рассмотрим пример:

Проводился анализ смеси нитритов и нитратов. По методу Грисса было определено, что раствор содержит 2 мг/л нитрит-ионов. Затем провели анализ на нитраты, для чего 10 мл раствора подкислили разбавленной соляной кислотой, объём полученного раствора составил 20 мл. После восстановления цинком раствор профильтровали и провели повторный анализ на нитриты. На этот раз их содержание составило 24 мг/л.

Что бы рассчитать содержание нитратов необходимо:

- учесть разбавление раствора (в данном случае в два раза). Таким образом, концентрация раствора без разбавления составила бы 48 мг/л
- учесть исходные нитриты. В данном случае их было всего 2 мг/л, а значит, концентрация "нитритов из нитратов" составляет $48-2=46$ мг/л
- соотношения молярных масс этих ионов. Для нитрит-иона

$$M_{NO_2}=14+16+16=46 \text{ г/моль}$$

Для нитрат-иона

$$M_{NO_3}=14+16+16+16=62 \text{ г/моль}$$

Отсюда соотношение $NO_2/NO_3=0,742$. Поэтому для перевода количества нитритов в нитраты надо результат нитритов разделить на 0,742.

С учётом этого конечный результат содержания нитратов составит $46:0,742=62,09$ мг/л

Качественное определение с приближённой количественной оценкой.

В этом случае к 5 мл исследуемого раствора добавляют 3 капли реактива Грисса и оставляют раствор на 5-10 минут. После этого раствор рассматривают сверху и сбоку. Приближённую концентрацию нитритов определяют по таблице.

Окрашивание при рассмотрении		
Сбоку	Сверху	NO_2^-
нет	нет	>0,003
нет	чрезвычайно слабо-розовое	0,003
едва заметно розовое	очень слабо розовое	0,007
очень слабо розовое	слабо-розовое	0,013
слабо-розовое	светло-розовое	0,050
светло розовое	розовое	0,100
розовое	сильно-розовое	0,200
сильно розовое	ярко-красное	0,500

Хлориды

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

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

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

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. Если в питьевой воде есть ионы натрия, то концентрация хлорида выше 250 мг/дм³ придает воде соленый вкус. Концентрации хлоридов и их колебания, в том числе суточные, могут служить одним из критериев загрязненности водоема хозяйственно-бытовыми стоками.

Определение хлоридов (с приближенной количественной оценкой). Метод основан на взаимодействии солей серебра с хлорид ионами. Образуется белый осадок, а в разбавленных растворах наблюдается помутнение. Свойства осадка подробно изложены в первой части пособия.

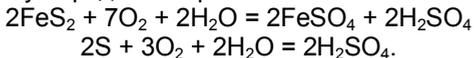
Ход анализа. В пробирку наливают 5 мл исследуемой воды и добавляют 3 капли 10%-ного раствора нитрата серебра. Приблизительное содержание хлоридов определяют по таблице:

наблюдение	содержание Cl ⁻ мг/л
слабая муть	1-10
сильная муть	10-50
хлопья, но не сразу	50-100
белый осадок	>100

Сульфаты

Характеристика. Сульфаты присутствуют практически во всех поверхностных водах и являются одними из важнейших анионов.

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



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

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

Сульфаты активно участвуют в сложном круговороте серы. При отсутствии кислорода под действием сульфатредуцирующих бактерий они восстанавливаются до сероводорода и сульфидов, которые при появлении в природной воде кислорода снова окисляются до сульфатов. Растения и другие автотрофные организмы извлекают растворенные в воде сульфаты для построения белкового вещества. После

отмирания живых клеток гетеротрофные бактерии освобождают серу протеинов в виде сероводорода, легко окисляемого до сульфатов в присутствии кислорода.

Определение. Метод основан на осаждении сульфатов в виде сульфата бария и последующим определением количества этого вещества.

Реактивы:

- 1) Буферная смесь и хромовый тёмно-синий см. "Определение жёсткости"
- 2) Стандартный раствор ионов магния. Растворяют 1,2 г семиводного сульфата магния в литре воды. Полученный раствор будет иметь концентрацию ионов магния 0,01 N.

Ход анализа. К 100 мл исследуемой воды добавляют 1 мл крепкого раствора хлорида бария. Выпавший осадок фильтруют на мелкопористом фильтре (синяя лента). Затем фильтр помещают в коническую колбу и приливают к нему 1 мл хромового-тёмно-синего и 1 мл аммиачной буферной смеси. После этого добавляют 20 мл стандартного раствора Трилона Б. Окраска раствора должна стать синей.

Раствор сульфата магния добавляют к смеси в конической колбе до смены окраски на розовую. Количество эквивалентов магния будет соответствовать содержанию сульфатов в исследуемом образце.

Бензол

Введение. Бензол в основном используется как сырье при производстве замещенных ароматических углеводородов. Он входит в состав сырой нефти и в Европе — в состав бензина (обычно около 5%, иногда до 16%). В настоящее время в большинстве развитых стран использование бензола в качестве растворителя запрещено вследствие его опасности для здоровья, однако он все еще используется в лабораторной практике, в том числе и при проведении аналитических процедур.

Содержание бензола в воздухе обычно составляет от 3 до 160 мкг/м³; более высокие концентрации отмечены в крупных городах. В непосредственной близости от заправочных станций, промышленных предприятий, использующих или производящих бензол, его концентрация в воздухе может достигать нескольких сотен мкг/м³. В питьевой воде бензол был идентифицирован как загрязняющее вещество в концентрации 0,1-0,3 мкг/дм³

Влияние на организм. Около 50 % бензола, содержащегося во вдыхаемом воздухе, абсорбируется легкими. Табачный дым представляет важный дополнительный источник поступления бензола для курящих. Поступление бензола с пищей может достигать 250 мкг в день; при этом обычная тепловая обработка может увеличивать содержание бензола в продуктах питания.

Влияние на здоровье. При хроническом воздействии бензол накапливается в жировой ткани. Хроническое воздействие близких к порогу токсичности концентраций приводит к поражению костного мозга и развитию постоянной пангемоцитопении (низкое содержание всех форменных элементов крови); в тяжелых случаях развивается летальная апластическая анемия, вызванная ингибированием костного мозга. При профессиональном контакте (воздействие бензола в концентрации от нескольких десятков до нескольких сотен мкг/м³) развиваются и другие патологические изменения крови (например, тромбоцитопения, лимфопения). При этом исследования на животных показали, что гематотоксичностью обладают метаболиты бензола.

Метод определения. Метод основан на образовании окрашенного в коричневый цвет продукта реакции ароматических углеводородов с формальдегидом и серной кислотой (реакция А.М.Настюкова)

Данный метод даёт лишь приблизительные результаты, которые помогает дать ориентировочную оценку содержания ароматических углеводородов в образце.

Приготовление реактивов

1) Смесь формальдегида с серной кислотой. Смешивают 1 мл 37%-ного раствора формальдегида (аптечный формалин) со 100 мл концентрированной серной кислоты (98%, плотность 1,84 г/мл)

2) Хлороформ ХЧ

3) Стандартный раствор бензола, 0,1 мкл/мл раствора. В 100 мл спирта растворяют 0,1 мл жидкого бензола, тщательно перемешивают и хранят в колбе с притёртой пробкой.

Ход определения. В пробирку с пробкой наливают 5 мл анализируемой смеси. К ней добавляют 4 мл смеси серной кислоты с формальдегидом. Смесь закрывают пробкой и оставляют стоять 5-10 минут (для ускорения реакции смесь можно подогреть). Затем к пробе добавляют 1 мл хлороформа. Пробирку снова закрывают с пробкой и добиваются полной экстракции окрашенного вещества в верхний хлороформный слой.

Аналогичные операции проводят и со стандартным раствором, который в отдельных пробирках разбавляют в 2, 3, 4, 5-раз.

Задания для самостоятельной работы

1. Предложите доступный способ обнаружения "органического" хлора, т.е. хлора, который содержится в составе органических соединений.

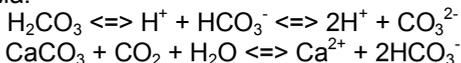
2. Можно ли определять нитраты путём перевода их в аммоний? Если можно, то, как это сделать на практике?

3. Для характеристики природных вод широко используют такой показатель, как "общий азот", представляющий собой сумму аммония, нитритов и нитратов, пересчитанных на азот. Выведите формулу расчёта этого показателя, если имеются данные о концентрации азотсодержащих ионов, выраженные в мг/л.

4. Предложите эффективный экстрагент для выделения бензола и других ароматических углеводородов.

5. В ноябре 2005 года в Китае на одном из химических заводов произошёл крупнейший в истории выброс бензола, нитробензола и других веществ, которые попали в реку Сунгари. В декабре отравленная вода миновала российско-китайскую границу и достигла Хабаровска. Предложите доступный в школе метод концентрирования ароматических углеводородов, а также количественное обнаружение нитропроизводных в виде нитратов или нитритов.

6. Присутствующие в воде диоксид углерода, гидрокарбонатные и карбонатные ионы находятся в подвижном равновесии. Ниже приведена простейшая карбонатно-кальциевая система:



На основании этих уравнений опишите (качественно), что произойдёт с жёсткой водой при контакте с закисленными почвами? Какие процессы пройдут при повышении температуры?

Обработка полученных результатов

Для более объективной оценки качества воды обычно отбирается не одна, а несколько проб. Это дает возможность уменьшить неизбежные случайные погрешности при отборе проб и измерениях.

Определение органолептических показателей лучше проводить несколькими участниками. Результат в этом случае должен отражать точку зрения большинства или быть записан после общего обсуждения.

После выполнения всех определений, обязательно внесите полученные результаты для каждой исследуемой пробы в журнал наблюдений.

Результаты гидрохимических исследований

Параметр	№ пробы			
	1	2	3	4 ...
Общая жесткость, мг-экв/л				
Карбонаты, мг/л				
Гидрокарбонаты, мг/л				
Карбонатная жесткость, мг-экв/л				
Растворенный кислород, мг/л				
Аммоний, мг N/л				
Нитраты, мг N/л				
Фосфаты, мг/л				
Железо, мг/л				

**ПДК некоторых показателей
в водах рыбохозяйственного назначения**

Наименование показателя	Норматив (ПДК_{вр}), мг/дм³
Общая минерализация (сухой остаток), мг/дм ³	1000 (1500)
Поверхностно-активные вещества (ПАВ), анионоактивные, мг/дм ³	0,5
Неорганические вещества	
Алюминий (Al ³⁺), мг/дм ³	0,08
Барий (Ba ²⁺), мг/дм ³	2,0
Бор (В ⁻), мг/дм ³	10,0 для морских водоемов
Железо (Fe, суммарно), мг/дм ³	0,05 для мор. вод.
Кадмий (Cd, суммарно), мг/дм ³	0,005; 0,01 для мор. вод.
Марганец (Mn ²⁺), мг/дм ³	0,01; 0,05 для мор. вод.
Медь (Cu, суммарно), мг/дм ³	0,005 для мор. вод.
Молибден (Mo ⁺⁶), мг/дм ³	0,0004; 0,012 прир. фон. код.
Мышьяк (As, суммарно), мг/дм ³	0,05; 0,01 для мор. вод.
Никель (Ni ²⁺), мг/дм ³	0,01
Нитраты (NO ₃ ⁻), мг/дм ³	40,0
Ртуть азотнокислая, окисная, мг/дм ³	0,0001 по Hg. Отсутствие по Hg ⁺²