

Министерство образования Российской Федерации  
Владимирский государственный университет

С.М. ЧЕСНОКОВА

Е.П. ГРИШИНА

ПРАКТИКУМ  
ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ  
МОНИТОРИНГУ

Владимир 2004

УДК 543.574.(076.5)

Ч 51

Рецензенты:

Кандидат биологических наук, доцент,  
зав. кафедрой экологии и безопасности жизнедеятельности  
Владимирского государственного университета  
*В.М. Усоев*

Доктор биологических наук, профессор,  
директор Государственного научного учреждения  
Владимирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства  
*М.А. Мазиров*

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Владимирского государственного университета.

**Чеснокова С.М., Гришина Е.П.**

Ч 51 Практикум по экологическому мониторингу / Владим. гос. ун-т. Владимир, 2004. 144 с.

ISBN

Содержит краткие теоретические сведения о методах, используемых в экологическом мониторинге воздуха, почв, природных, питьевых и сточных вод, а также атмосферных осадков, об особенностях мониторинга указанных объектов окружающей среды, методах отбора проб, их консервации и хранения. Приводятся различные химические, физико-химические и биологические методы анализа объектов окружающей среды, сведения об источниках поступления загрязнителей в окружающую среду и их токсичности для живых организмов, гигиенических нормативах в объектах окружающей среды, примеры решения типовых задач и задачи для самостоятельного решения.

Предназначен для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 320700 – охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов и 013100 – экология. Может быть использован также студентами других экологических специальностей, а также студентами и школьниками, интересующимися вопросами экологии и охраны окружающей среды.

Табл. 17. Библиогр.: 13 назв.

УДК 543.574.(076.5)

ISBN

© Владимирский государственный  
университет, 2004

## Введение

Термин «мониторинг» образован от латинского слова «монитор» – «наблюдающий», «предостерегающий». Существует несколько современных формулировок определения экологического мониторинга. Программа ЮНЕСКО от 1974 г. определяет экологический мониторинг как систему регулярных длительных наблюдений в пространстве и во времени, дающую информацию о прошлом и настоящем состояниях окружающей среды, позволяющую прогнозировать на будущее изменение ее параметров, имеющих особенное значение для человечества.

Академик РАН Ю.А. Израэль предложил в 1974 г. формулировку, в соответствии с которой под мониторингом состояния природной среды, и в первую очередь, загрязнений и эффектов, вызываемых ими в биосфере, подразумевают комплексную систему наблюдений, оценки и прогноза изменения состояния биосферы и ее отдельных элементов под влиянием антропогенных воздействий.

Экологический мониторинг является комплексным мониторингом биосферы и заключается в контроле изменений состояния окружающей среды под влиянием как природных, так и антропогенных факторов.

Экологический мониторинг включает в себя следующие практические направления:

- наблюдение за состоянием окружающей среды и факторами, воздействующими на нее;
- оценку фактического состояния окружающей среды и уровня ее загрязнения;
- прогноз состояния окружающей среды в результате возможных загрязнений и оценку этого состояния.

По объектам наблюдений различают атмосферный, воздушный, водный, почвенный, климатический мониторинг, мониторинг растительности, животного мира, здоровья населения.

По характеру обобщения информации различают следующие виды мониторинга:

- глобальный – слежение за общемировыми процессами и явлениями в биосфере Земли, включая все ее экологические компоненты, и предупреждение о возникающих экстремальных ситуациях;
- базовый (фоновый) – слежение за общебиосферными, в основном природными, явлениями без наложения на них региональных антропогенных влияний;
- национальный – мониторинг в масштабах страны;
- региональный – слежение за процессами и явлениями в пределах какого-то региона, где эти процессы и явления могут отличаться и по природному, и по антропогенному воздействию от базового фона, характерного для всей биосферы;
- локальный – мониторинг воздействия конкретного антропогенного источника;
- импактный – мониторинг региональных и локальных антропогенных воздействий в особо опасных зонах и местах.

В Российской Федерации функционируют несколько ведомственных систем мониторинга:

- служба наблюдений за загрязнением окружающей среды Росгидромета;
- служба мониторинга водных ресурсов Роскомвода;
- служба агрохимических наблюдений и мониторинга загрязнений сельскохозяйственных земель Роскомзема и др.

В настоящем практикуме рассматриваются современные методы экологического мониторинга почв, воздуха, поверхностных и питьевых вод. В каждой лабораторной работе приводятся данные об антропогенных источниках поступления загрязнителя в окружающую среду, сведения о его токсичности для человека, растений, теплокровных животных, гидробионтов и гигиенических нормативах в объектах окружающей среды; приводится краткая теоретическая характеристика метода и методики проведения анализа.

Каждая лабораторная работа выполняется после изучения студентами теоретических основ метода по учебнику и конспектам лекций, ознакомле-

ния с устройством и принципом работы прибора по соответствующей инструкции к прибору и с методикой проведения анализа по практикуму.

Студент может приступить к работе лишь после получения допуска, который проводится в начале занятия в виде устного собеседования преподавателя со студентом по перечисленным выше разделам.

Прежде чем приступить к выполнению лабораторной работы необходимо изучить и строго выполнять правила техники безопасности (см. с. раздел **«Охрана труда в лаборатории экологического мониторинга»**).

После выполнения работы каждый студент оформляет отчет, содержащий краткое описание теоретических основ метода, описание лабораторной установки, методику проведения анализа, градуировочный график, результаты анализа исследуемого объекта (не менее четырех параллельных измерений), математическую обработку результатов анализа. По результатам работы студенты должны сделать выводы о соответствии состояния анализируемого объекта санитарно-гигиеническим нормативам (ПДК) и о возможных отрицательных последствиях для человека, растений, животных, педобионтов, гидробионтов.

# 1. МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУХА

## 1.1. Основные источники и характеристика загрязнений атмосферы

Воздух является важнейшим фактором обеспечения жизни человека, животных и растений. Стоит прекратить поступление воздуха в организм человека, и через несколько минут наступает смерть.

Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) дает следующее определение загрязнения воздуха: «Загрязнение воздуха имеет место в тех случаях, когда загрязняющее воздух вещество или несколько загрязняющих веществ присутствуют в атмосфере в таком количестве и в течение такого времени, что они причиняют вред или могут способствовать причинению вреда людям, животным, растениям и имуществу и могут нанести неподдающийся учету ущерб здоровью и имуществу человека».

Воздух является окислительной средой, в которой происходят химические и фотохимические превращения. Основной причиной фотохимических превращений в атмосферном воздухе городов и промышленных районов является загрязнение воздуха органическими веществами, главным образом углеводородами, и оксидами азота, образующимися при горении различных видов топлива.

Загрязнения попадают в атмосферу в результате природных процессов и хозяйственной деятельности человека, т.е. из антропогенных источников.

Естественным путем атмосфера загрязняется при извержении вулканов, лесных пожарах, пыльных бурях, в результате микробиологических процессов в почвах и водных объектах. При этом в атмосферу попадают твердые и газообразные вещества, которые относят к непостоянным переменным частям атмосферного воздуха: водяной пар, оксиды азота, аммиак, оксиды серы, сероводород, взвешенные частицы, метан, оксиды углерода.

Основные антропогенные источники загрязнения атмосферы могут быть объединены в три группы (В.А. Алексеенко, 2002).

К первой группе относятся источники, которые образуют загрязняющие вещества в результате сжигания топлива: авиация, автомобильный, морской, речной и частично железнодорожный транспорт, предприятия теплоэнергетики. Считается, что в настоящее время наибольший вклад в загрязнение атмосферы из-за сжигания топлива вносит автомобильный транспорт. К числу основных загрязняющих веществ, содержащихся в выхлопных газах, относятся  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{C}_m\text{H}_n$ , соединения свинца, альдегиды, полициклические ароматические углеводороды, пыль, сажа,  $\text{SO}_2$  и др.

Ко второй группе антропогенных источников загрязнения воздуха относятся промышленные предприятия, основное загрязняющее воздействие которых не связано с сжиганием топлива. Все выбросы в атмосферу этих предприятий можно разделить на следующие виды: пыль (оксиды и другие соединения химических элементов), дымы; газообразные соединения с резким запахом; компоненты с фотохимическим эффектом.

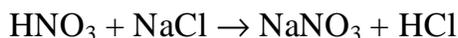
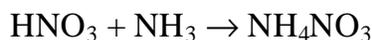
В составе пыли чаще всего преобладают  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$  и др.

Газообразная составляющая выбросов промышленных предприятий чаще всего содержит  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ . Неприятные запахи, характерные для выбросов предприятий, часто обусловлены присутствием в них меркаптанов:  $\text{CH}_3 - \text{S} - \text{H}$  (метилмеркаптан),  $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{S} - \text{H}$  (этилмеркаптан). Неприятные запахи могут быть также связаны с присутствием в выбросах акролеина ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ ), фенола и других органических соединений.

Третья группа источников загрязнения атмосферного воздуха связана с утилизацией бытовых и промышленных отходов. В эту группу входят полигоны для захоронения бытовых отходов и мусоросжигательные установки. От последних в атмосферу поступают углеводороды, в том числе и полициклические ароматические, диоксины, оксиды серы, азота, угарный газ, аммиак, пыль и другие вещества.

Качественный и количественный состав веществ, загрязняющих атмосферный воздух, зависит не только от источников загрязнения, но и от метеорологических условий и топографических факторов, направления и скорости ветра, температурных инверсий, расстояния от источника загрязнения и его высоты, влажности воздуха, барометрического давления. Загрязняющие воздух вещества постоянно подвержены сложным процессам

превращения, взаимодействия, вымывания. Например,  $\text{SO}_2$  во влажном воздухе превращается в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а  $\text{NO}_2$  – в  $\text{HNO}_3$ :



## 1.2. Способы выражения концентрации веществ, загрязняющих воздух

Концентрация загрязняющих атмосферный воздух веществ обычно дается либо в виде их массы в  $1 \text{ м}^3$  воздуха ( $\text{мг}/\text{м}^3$  или  $\text{мкг}/\text{м}^3$ ), либо в виде объемного соотношения газов: 1 объемная часть на  $10^6$  объемных частей =  $1 \text{ млн}^{-1}$ .

Запись  $C(\text{NO}) = 5,5 \text{ млн}^{-1}$  означает, что содержание  $\text{NO}$  в воздухе составляет  $5,5 \text{ м}^3$  на  $1\,000\,000 \text{ м}^3$  воздуха, или  $5,5 \text{ л NO}$  на  $1\,000\,000 \text{ л}$  воздуха.

В США используется также единица млрд<sup>-1</sup> ( $1 \text{ млрд}^{-1} = 1 \text{ часть на } 10^9$  объемных частей воздуха).

В случае необходимости пересчета одних единиц в другие используют следующие соотношения:

$$C (\text{мг}/\text{м}^3) = C (\text{млн}^{-1}) \cdot M (\text{г}/\text{моль})/V_0(\text{л}/\text{моль}),$$

где  $M$  – молярная масса вещества, г/моль;

$V_0$  – молярный объем вещества при нормальных условиях, равный  $22,4 \text{ л}/\text{моль}$ .

Например, чтобы выразить концентрацию  $\text{NO}$ , равную  $5,5 \text{ млн}^{-1}$  в  $\text{мг}/\text{м}^3$ , поступают следующим образом:

$$\begin{aligned} C(\text{NO}) \text{ мг}/\text{м}^3 &= C(\text{NO}) \text{ млн}^{-1} \cdot M(\text{NO}) \text{ г}/\text{моль} / 22,4 \text{ л}/\text{моль} = \\ &= 5,5 \cdot 30 / 22,4 = 7,3 \text{ мг}/\text{м}^3. \end{aligned}$$

Для перевода концентрации, выраженной в  $\text{млн}^{-1}$ , используется соотношение

$$C (\text{млн}^{-1}) = C (\text{мг}/\text{м}^3) V_0(\text{л}/\text{моль}) / M (\text{г}/\text{моль}).$$

В ФРГ используются оба способа выражения концентрации газообразных веществ в воздухе, в США, Англии и других странах чаще используется концентрация, выраженная в  $\text{млн}^{-1}$ .

### **1.3. Экологический мониторинг и методы определения загрязнений атмосферного воздуха**

Экологический мониторинг атмосферного воздуха включает в себя изучение источников загрязнения, исследование химических и фотохимических превращений загрязняющих веществ, выявление наиболее токсичных веществ, изучение распространения загрязняющих веществ в атмосферном воздухе с воздушными потоками, определение концентраций загрязняющих веществ и прогноз изменения экосистем под влиянием загрязнений воздуха.

Анализ воздуха, содержащего загрязнения, довольно сложен, так как необходимо, с одной стороны, проанализировать сложную по составу многокомпонентную смесь, а с другой стороны, произвести избирательное определение вредных веществ при их концентрации в воздухе на уровне ПДК и ниже. Кроме того, определение не должно быть длительным (по ГОСТу длительность отбора проб не должна превышать 30 мин).

Подготовка пробы зависит от метода анализа загрязнений в атмосфере. В зависимости от природы загрязняющего вещества и его концентрации в воздухе используются методы газовой и газожидкостной хроматографии, нейтронно-активационный, атомно-абсорбционный, полярографический, фотометрический и спектрофотометрический и другие методы.

Определение загрязнений в атмосфере включает следующие операции: отбор проб воздуха и концентрирование микропримесей вредных веществ; подготовка пробы к анализу; анализ микропримесей, обработка результатов анализа и прогноз изменения состояния окружающей среды.

Пробы атмосферного воздуха отбирают в сосуды ограниченной емкости, как правило, аспирационным способом. Этот способ основан на извлечении определяемого вещества поглотительным раствором или твердыми сорбентами с большой поглощающей поверхностью (селикагель, алюмогель, активированный уголь и др.).

Широко распространено также использование фильтрующих материалов из тонких волокон (ацетилцеллюлозы, полиакрилонитрила, полиакрилата и др.).

Как и во всех аналитических исследованиях, правильный отбор проб имеет решающее значение. Результаты самого точного и тщательно выполненного анализа теряют всякий смысл в случае неправильной подготовки к отбору пробы и неверного ее выполнения.

Обычно место для отбора проб воздуха следует выбирать так, чтобы в непосредственной близости от него не было каких-либо деревьев или стен зданий. Нельзя также проводить отбор проб во время дождя или снегопада. При отборе проб необходимо также учитывать агрегатное состояние и свойства определяемого загрязнителя. Наиболее часто при анализе воздуха непосредственно в процессе отбора проб производится разделение и концентрирование компонентов воздуха, подлежащих определению.

В зависимости от предполагаемого уровня содержания определяемого загрязнителя воздуха отбор проб может осуществляться с применением концентрирования или без него. В последнем случае в качестве пробоотборных емкостей используют стеклянные шприцы, газовые пипетки, мешки из полимерных пленок, резиновые камеры и др.

Для концентрирования микропримесей используют обычные твердые сорбенты и поглотительные растворы. Воздух протягивают через сорбенты или поглотительный раствор с определенной скоростью за определенный промежуток времени.

При отборе проб необходимо получение статистически усредненного образца. Статистически усредненный образец воздуха можно получить, прокачивая большие объемы его через специальные фильтры или жидкие поглотители и затем вымывая абсорбированный загрязнитель специальными растворами.

Иногда фильтры-поглотители могут озоляться или анализироваться непосредственно (например нейтронно-активационным методом).

Повышение концентраций загрязнителей воздуха с помощью обычных адсорбентов с целью их последующей десорбции и количественного определения является подготовительным этапом к газохроматографическому анализу.

При использовании газожидкостной хроматографии для определения низких концентраций веществ, содержащихся в воздухе, применяют два основных метода предварительного концентрирования. Согласно первому, через концентратор пропускают анализируемый воздух в таком количестве, чтобы сорбент был полностью насыщен определяемым веществом. Чаще всего в этом случае используют охлаждение (жидкий азот, сухой лед с ацетоном). Этот метод наиболее пригоден для анализа малолетучих веществ. По второму методу анализируемый воздух пропускают через концентратор в таком количестве, чтобы наступило равновесие между сорбен-

том и газовой фазой. Этот метод пригоден главным образом для определения легколетучих веществ в воздухе рабочей зоны.

Концентрация анализируемых веществ в атмосферном воздухе ( $C$ , мг/м<sup>3</sup>) вычисляется по формуле

$$C = m/V,$$

где  $m$  – масса вещества, найденная в анализируемой пробе, мкг;

$V$  – объем исследуемой пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям ( $t = 0$  °С,  $p_0 = 101080$  Па), л.

$$V = 273 p V_t / [101080 (273 + t)],$$

где  $p$  – атмосферное давление при отборе пробы, Па;

$t$  – температура воздуха в месте отбора пробы, °С;

$V_t$  – объем пробы воздуха при температуре  $t$ , л.

## 1.4. Лабораторные работы

### 1.4.1. Определение формальдегида в воздухе рабочей зоны

Муравьиный альдегид (формальдегид) HCHO – бесцветный газ с резким запахом, температура плавления – 29 °С, температура кипения – 19 °С, хорошо растворим в воде, этаноле, эфире. Формальдегид широко используется для получения полимерных материалов, в медицине и пищевой промышленности – как консервант. Содержание его нормируется в воздухе населенных мест, в воздухе рабочей зоны. Он может быть обнаружен также в воздухе помещений с полимерными покрытиями. Класс опасности второй.

#### Аппаратура и реактивы

Фотоколориметр.

Аспиратор.

Пипетки вместимостью 1, 5, 10 и 20 мл.

Колбы мерные вместимостью 100 мл – 2 шт.

Поглотительные приборы с пористой пластинкой – 2 шт.

Баня водяная.

Ацетилацетоновый реактив. Растворяют 150 г ацетата аммония в 500 мл воды в мерной колбе емкостью 1 л. К раствору добавляют 2 мл ацетилацетона, 3 мл уксусной кислоты и объем в колбе доводят до метки водой. Раствор перемешивают и хранят в склянке из темного стекла (поглощающий раствор).

Формалин, 40 %-ный раствор формальдегида.

Натрия гидроксид, 30 %-ный раствор.

Хлороводородная кислота, разбавленная (1:5).

Натрия тиосульфат, 0,05 М раствор.

Йод, 0,05 М раствор.

Крахмал водорастворимый, 1 %-ный раствор.

Стандартный раствор формальдегида. Вносят в мерную колбу вместимостью 250 мл 5 мл формалина, доводят до метки водой и определяют содержание формальдегида в этом растворе. Для этого 5 мл раствора помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, приливают 20 мл 0,05 М раствора йода и по каплям вносят 30 %-ный раствор гидроксида натрия до появления бледно-желтой окраски. Через 10 мин оттитровывают избыток йода 0,05 М раствором тиосульфата натрия. Когда раствор станет светло-желтым, прибавляют несколько капель крахмала и дотитровывают до обесцвечивания раствора.

Предварительно устанавливают количество тиосульфата, расходуемое на титрование 20 мл 0,05 М раствора йода. По разности количества тиосульфата, израсходованного на контрольное титрование и на титрование избытка йода, устанавливают количество йода, которое пошло на окисление формальдегида. Рассчитывают концентрацию раствора формальдегида по формуле, мг/мл

$$C = 1,5015 (V_1 - V_2) / V_3,$$

где 1,5015 – масса формальдегида, соответствующая 1 мл 0,05 М раствора йода, мг.

#### Построение градуировочного графика.

В 6 пробирок последовательно вносят 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мкг формальдегида и с помощью пипетки приливают в каждую пробирку поглощающий раствор до объема 5 мл (табл. 1.1).

Таблица 1.1

*Шкала стандартов*

Номер раствора	Объем стандартного раствора, мл	Объем воды, мл	Содержание формальдегида, мкг
1	0	5	0
2	0,2	4,8	2,0
3	0,4	4,6	4,0
4	0,6	4,4	6,0
5	0,8	4,2	8,0
6	1,0	4,0	10,0

Пробирки помещают в водяную баню, нагретую до температуры 40 °С, и выдерживают 30 мин. После охлаждения измеряют оптическую плотность в кюветах с толщиной слоя 10 мм по отношению к первому раствору при 410 нм. По полученным данным строят градуировочный график.

Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации формальдегида воздух аспирируют в течение 30 мин со скоростью 1,5 л/мин через два последовательно соединенных поглотительных прибора, заполненных 5 мл ацетилацетонового поглотительного раствора. В процессе отбора пробы образуется нелетучее производное формальдегида.

Ход анализа

Отобранные пробы в поглотительных приборах помещают в водяную баню и выдерживают 30 мин. После охлаждения измеряют оптическую плотность.

Содержание формальдегида в пробе находят по градуировочному графику и рассчитывают содержание формальдегида в воздухе по формуле, мг/м<sup>3</sup>

$$C = a B / V_0,$$

где  $a$  – концентрация формальдегида, найденная по графику, мкг/мл;

$B$  – объем поглотительного раствора, мл;

$V_0$  – объем воздуха, взятого для анализа, приведенный к нормальным условиям, л.

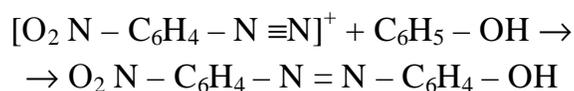
### 1.4.2. Определение фенола в воздухе

Фенол  $C_6H_5OH$  – бесцветные кристаллы, краснеющие на воздухе. Температура плавления  $43\text{ }^{\circ}C$ . Растворимость в воде при температуре  $16\text{ }^{\circ}C$  –  $6,7\text{ г}$  в  $100\text{ мл}$ , при  $66\text{ }^{\circ}C$  смешивается с водой в любых соотношениях. Растворим в этаноле, эфире, хлороформе и других органических растворителях.

При вдыхании паров фенола наблюдается раздражение дыхательных путей, расстройство пищеварения, общая и мышечная слабость и другие патологические явления. При попадании фенола на кожу в местах соприкосновения с фенолом происходит омертвление тканей. Наблюдается общее отравление организма, нарушаются функции кровообращения, дыхания, повышается температура.

Предельно допустимые концентрации: максимальная разовая –  $0,01\text{ мг/м}^3$ , среднесуточная –  $0,003\text{ мг/м}^3$ . Класс опасности второй.

Определение фенола основано на образовании с *n*-нитрофенилдиазонием в щелочной среде азокрасителя красного цвета:



Предел обнаружения –  $0,5\text{ мкг}$  в определяемом объеме.

Определению мешают *o*-,*m*-крезолы, амины.

#### Аппаратура и реактивы

Фотоколориметр.

Электроаспиратор.

Поглотительный прибор с пористой пластинкой.

Карбонат натрия,  $0,8\%$ -ный раствор.

Стандартный раствор фенола  $0,5\text{ мг/мл}$ . Готовят растворением навески фенола в  $0,8\%$ -ном растворе карбоната натрия.

Нитрит натрия,  $25\%$ -ный раствор (свежеприготовленный).

*n*-нитроанилин.

*n*-нитрофенилдиазоний. Готовят добавлением к  $50\text{ мл}$  воды  $2,5\text{ мл}$  концентрированной соляной кислоты,  $2,5\text{ мл}$   $25\%$ -ного раствора нитрита натрия и  $0,01\text{ г}$  *n*-нитроанилина. Тщательно перемешивают. Раствор применяется свежеприготовленным.

Пробирки вместимостью  $10\text{ мл}$ .

Пипетки вместимостью  $1,5, 10\text{ мл}$ .

### Построение градуировочного графика

Готовят раствор фенола с концентрацией 10 мкг/мл путем разбавления исходного раствора водой. В 6 пробирок помещают 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мкг фенола, с помощью пипетки в каждую из пробирок добавляют раствор карбоната натрия до объема 5 мл и 0,2 мл *n*-нитрофенилдиазония. Перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность при длине волны 495 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см относительно первого раствора. По полученным данным строят градуировочный график.

### Ход анализа

Воздух со скоростью 0,5 л/мин протягивают через два последовательно соединенных поглотительных прибора, в каждый из которых приливают 6 мл 0,8 %-ного раствора карбоната натрия. Продолжительность отбора – 30 мин.

Для анализа берут пробы по 5 мл из каждого поглотительного прибора, добавляют по 0,2 мл раствора *n*-нитрофенилдиазония. Растворы перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность.

Содержание фенола в пробе находят по градуировочному графику.

Концентрацию фенола в воздухе ( $C$ , мг/м<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле

$$C = a V_1 1000 / (V_2 V_0),$$

где  $a$  – масса фенола, найденная в анализируемом объеме по графику, мкг;

$V_1$  – общий объем пробы, мл (6 мл);

$V_2$  – объем пробы, взятой для анализа, мл;

$V_0$  – объем воздуха, отобранного для анализа, приведенный к нормальным условиям, л.

### **1.4.3. Определение пыли в воздухе**

Загрязнителями воздуха могут являться вещества в различных агрегатных состояниях: в твердом – пыль, в жидком – туман, в газообразном – газы различного происхождения.

Твердые частицы в дисперсных системах могут образовываться в результате процессов измельчения, конденсации и различных химических реакций. Под действием газовых и воздушных потоков они переходят во взвешенное состояние и при определенных условиях образуют то, что принято называть пылью.

Пыль представляет собой дисперсную систему, состоящую из газообразной дисперсионной среды и твердой дисперсной фазы, частицы которой по размерам находятся в диапазоне от близких к молекулам до видимых невооруженным глазом (примерно от 0,001 до 100 мкм) и обладают свойством находиться во взвешенном состоянии более или менее продолжительное время.

По происхождению пыль делится на природную, которая образуется в результате ветровой эрозии почв (дефляция), извержения вулканов, тектонических процессов, выветривания горных пород, вследствие трения и столкновений, а также искусственно образованную (производственную) в результате механических, химических, биологических и физических процессов (при бурении, дроблении, помоле горных пород, транспортировке, упаковке, сортировке сыпучих материалов, механической обработке деталей).

По происхождению также различают пыль органическую, неорганическую и смешанную. Характер и выраженность вредного действия зависят прежде всего от химического состава пыли, который определяется главным образом ее происхождением.

Влияние пыли на организм человека, точность определения ее концентрации и эффективность обеспыливания воздуха обусловлены ее физико-химическими свойствами: формой частиц пыли, их плотностью, растворимостью, адсорбционными, абразивными и электрическими свойствами, а также дисперсностью. По дисперсности пыль делится на крупнодисперсную (свыше 10 мкм), которая быстро выпадает из воздуха, микроскопическую (от 0,25 до 10 мкм), которая медленно выпадает из воздуха, и, наконец, ультрамикроскопическую (менее 0,25 мкм), которая длительное время витает в воздухе.

Наиболее интенсивному воздействию пыли подвергаются рабочие предприятий по производству строительных материалов, горнодобывающих отраслей, обогатительных фабрик и др.

Значительные выделения пыли наблюдаются при выполнении погрузочно-разгрузочных и транспортных работ и проведении технологических процессов в производственных помещениях по приготовлению цемента, глиняного и силикатного кирпича, минеральной и стеклянной ваты, древесно-волоконистых плит, бетона и строительных конструкций: бетонных, железобетонных, деревянных и металлических, каменных, синтетических.

Наибольшему влиянию пыли подвержены органы дыхания, в меньшей степени кожа, глаза, кровь и желудочно-кишечный тракт.

Под действием пыли на органы дыхания возникает профессиональное заболевание пневмокониозом и его разновидностями – силикатозом, асбестозом, силикозом, талькозом, антракосиликозом, сидеросиликозом, пневмокониозом цементным и др. Возможны также другие заболевания органов дыхания – бронхиальная астма, пылевой бронхит, пневмония, бериллиоз и т.п.

Производственная пыль может быть причиной заболевания глаз и кожи. Наиболее часто развиваются конъюнктивиты и каротоконъюнктивиты.

Профессиональные заболевания кожи пылевой этиологии – дерматиты, экземы, язвы.

Аллергическое воздействие пыли (ринит, бронхиальная астма) обнаруживают после вдыхания повсеместно распространенных аллергенов, в основном пыли органических, а также неорганических материалов.

Асбестовая пыль отличается тем, что обладает канцерогенным действием.

#### *Гигиеническая оценка пыли*

Гигиеническая оценка пыли включает ее количественную и качественные характеристики. Количественно пыль может быть оценена по ее массе и числу пылинок в единице объема. Качественную характеристику дают на основе ряда ее свойств, среди которых особое значение имеют химический состав и дисперсность. В некоторых случаях определяют строение и форму пылинок, плотность, растворимость, электроразряженность и другие свойства.

Пробы воздуха для анализа берут на уровне зоны дыхания. При анализе воздуха в производственных помещениях, в случае если в них имеются условия, благоприятствующие распространению пыли, эти пробы отбирают также на некотором расстоянии (1 – 3,5 м и более) от места ее образования.

Наиболее распространен гравиметрический (весовой) метод, основанный на определении привеса фильтра после аспирации через него определенного объема воздуха, так как при постоянстве химического состава первостепенное значение имеет масса задержанной в организме пыли.

Предельно допустимая концентрация нетоксичной пыли в воздухе населенных мест – 0,5 мг/м<sup>3</sup> (максимальная разовая) и 0,15 мг/м<sup>3</sup> (среднесуточная). В воздухе рабочей зоны гигиенические нормативы зависят от свойств пыли и изменяются в широких пределах (табл. 1.2).

Таблица 1.2

*ПДК пыли ряда производств в воздухе, мг/м<sup>3</sup>*

Вид технической пыли	ПДК <sub>р.з.</sub> , мг/м <sup>3</sup>
Лубяная	2
Льняная	2
Люминала и кофеина	1
Нефтяного и пекового кокса	6
Фторопласта	10
Полиформальдегида	6
Полиэтилена	8
Растительного и животного происхождения, содержащая свободного SiO <sub>2</sub> , %:	
- до 10	4
- 10 и более	2
Хлопкоочистительных заводов, содержащая свободного SiO <sub>2</sub> , %:	
- до 10	4
- 10 и более	2

#### Аппаратура и материалы

- Весы аналитические.
- Электроаспиратор.
- Фильтры АФА-В-10 .
- Патроны для крепления фильтров.
- Штатив для крепления патронов.
- Пинцет.

#### Ход анализа

С помощью пинцета фильтр помещают на чашку весов и взвешивают, закрепляют в штативе и соединяют резиновой трубкой с электроаспиратором.

Продолжительность взятия пробы  $t$  зависит от степени запыленности воздуха, скорости отбора пробы, необходимой навески пыли на фильтре. Её вычисляют по формуле

$$t = 1000 a / (c \times b),$$

где  $a$  – минимально необходимая навеска пыли на фильтре, мг;

$c$  – расход воздуха, л/мин.

$b$  – предельно допустимая концентрация пыли в воздухе, мг/м<sup>3</sup>;

Необходимый объем воздуха протягивают через фильтр.

В лаборатории фильтры выдерживают 40 – 60 мин (если отбор проб проводился вне лаборатории) и взвешивают на тех же весах.

Концентрацию пыли в воздухе  $X$  вычисляют по формуле, мг/м<sup>3</sup>:

$$X = 1000(n - m)/V_0,$$

где  $n$  – масса фильтра с пылью;

$m$  – масса чистого фильтра, мг;

$V_0$  – объем аспирированного воздуха, приведенный к нормальным условиям.

#### **1.4.4. Определение паров ртути в воздухе**

Источниками загрязнения окружающей среды ртутью служат процесс пирометаллургического получения металла и все производства, в которых используется ртуть, а также сжигание любого органического топлива (уголь, нефть, газ, торф, древесина, металлургические производства, особенно цветная металлургия, коксование угля, возгонка древесины, термические процессы с нерудными материалами). Потери ртути на предприятиях по производству хлора и каустической соды составляют 1 г на тонну продукта. При производстве 1т черновой меди в атмосферу выбрасывается 2,1 т пыли с содержанием ртути до 4 %. Электростанции мощностью 700 МВт, работающие на угле, ежедневно выбрасывают через дымовые трубы 2,5 кг ртути. Ртуть выделяется в атмосферу и при сжигании мусора.

Поступившие в атмосферу пары ртути сорбируются аэрозолями, вымываются атмосферными осадками, сорбируются почвой, включаясь в круговорот в почве и воде, метилируются, усваиваются растениями и жи-

вотными. В процессе аэрогенной, почвенной и пищевой миграции  $\text{Hg}^0$  превращается в  $\text{Hg}^{2+}$ . Время пребывания в атмосфере  $\text{Hg}^0$  оценивается величиной от нескольких месяцев до двух лет; время пребывания  $\text{Hg}^{2+}$  – от нескольких дней до нескольких недель.

Концентрация паров ртути в атмосфере экспоненциально уменьшается с увеличением расстояния от источника загрязнения. Доминирование парообразной формы Hg ведет к тому, что она переносится на очень большие расстояния от источника поступления и включается в глобальный цикл ртути. В радиусе до 5 км выпадает 6 % валового выброса ртути, на расстоянии 100 км – 60 %.

Ртуть отличается высокой токсичностью для любых форм жизни: растений, животных, человека. Класс опасности первый.

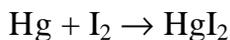
Пары ртути обладают фитотоксичностью, проявляющейся в подавлении роста веток и корней и ускорении старения растений.

Выраженность и быстрота развития клинической картины заболевания у человека определяется интенсивностью ртутного воздействия и индивидуальными особенностями организма. Нередко выраженную хроническую интоксикацию наблюдали при концентрации 0,2 – 0,13 мг/м<sup>3</sup> (стаж работы около полугода) и 0,035 мг/м<sup>3</sup> (стаж 3 года).

При длительном воздействии на человека низких концентраций ртути – порядка сотых долей миллиграмма на кубический метр и ниже – возникает микромеркуриализм, первая степень которого выражается преимущественно снижением работоспособности, быстрой утомляемостью, повышенной возбудимостью. Иногда возникает резко выраженное набухание слизистой носа. Микромеркуриализм второй степени характеризуется большей выраженностью тех же явлений, нарастающим ослаблением памяти, беспокойством, неуверенностью в себе, раздражительностью и головными болями. Одновременно возможны катаральные явления в области верхних дыхательных путей, воспалительные изменения слизистой оболочки рта, кровоточивость десен, иногда неприятные ощущения в области сердца, легкое дрожание, склонность к диарее.

Предельно допустимая среднесуточная концентрация в воздухе населенных пунктов 0,0003 мг/м<sup>3</sup>, для воздуха рабочей зоны – 0,01 мг/м<sup>3</sup>.

Определение основано на взаимодействии паров ртути с йодом в присутствии йодида калия и сульфата меди с образованием оранжево-красной комплексной соли  $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ :



Содержание ртути определяют по интенсивности окраски осадка  $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$  на фоне белой взвеси  $\text{CuI}$ . Метод специфичен.

#### Аппаратура и реактивы

Электроасpirатор.

Поглотительные приборы Полежаева.

Пробирки – 10 шт.

Пипетки вместимостью 1 и 5 мл.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Цилиндр с пробкой.

Поглотительный раствор. Растворяют 2,5 г возогнанного йода и 30 г йодида калия в небольшом количестве воды и объем в колбе доводят водой до 1 л.

Сульфит натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 32 %-ный раствор (свежеприготовленный). Растворяют 8 г сульфита натрия в 25 мл воды.

Сульфат меди, 10 %-ный раствор.

Реактивный раствор. В цилиндр вместимостью 25 мл вносят 12 мл раствора сульфата меди и 14 мл раствора сульфита натрия, закрывают пробкой и взбалтывают. Раствор готовят перед употреблением.

Стандартный раствор ртути (0,1 мг/мл), готовят растворением 0,0135 г  $\text{HgCl}_2$  в мерной колбе вместимостью 100,00 мл в небольшом объеме поглотительного раствора; им же доводят до метки.

Рабочий раствор ртути, 0,001 мг/мл. Готовят разбавлением стандартного раствора поглотительным раствором в день использования.

Йод, 0,05 М раствор.

#### Ход анализа

30 – 40 л исследуемого воздуха со скоростью 40 л/ч протягивают через два последовательно соединенных поглотительных прибора Полежаева, содержащих по 2 мл поглотительного раствора.

После отбора пробы в пробирки вносят по 1 мл поглотительного раствора из каждого прибора, добавляют 1 – 2 капли 0,05 М раствора йода до первоначальной окраски поглотительного раствора. Добавляют 0,8 мл реактивного раствора. Жидкость взбалтывают и оставляют на 15 – 20 мин до полного осаждения взвеси, затем окраску последней сравнивают со стандартной шкалой (табл. 1.3).

Таблица 1.3

*Стандартная шкала для определения ртути*

Реактив	Номер стандарта						
	0	1	2	3	4	5	6
Рабочий раствор ртути, мл	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Поглотительный раствор, мл	1,0	0,9	0,8	0,6	0,4	0,2	0
Реактивный раствор	Во все пробирки по 0,8 мл						
Содержание ртути, мкг	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0

Содержание ртути в воздухе находят по формуле

$$X = a b (273 + t) 760 / (c V_t \times 273 \times P),$$

где  $a$  – общее количество исследуемого раствора, мл;

$b$  – количество ртути, найденное в анализируемом объеме раствора, мкг;

$t$  – температура воздуха, °С;

$c$  – количество исследуемого раствора, взятое для анализа, мл;

$V_t$  – объем исследуемого воздуха, л;

$P$  – барометрическое давление во время отбора пробы, мм рт. ст.

#### **1.4.5. Определение диоксида серы в воздухе рабочей зоны**

Диоксид серы  $SO_2$  – бесцветный газ,  $t_{пл} = -10,1$  °С, хорошо растворим в воде, этаноле и других органических растворителях.

Диоксид серы в атмосферный воздух попадает как из природных, так и из антропогенных источников. По приблизительным оценкам мировой вулканический выброс  $SO_2$  составляет  $1,5 \cdot 10^6$  т в год, общее количество

выбросов SO<sub>2</sub> из антропогенных источников составляет 120·10<sup>6</sup> т в год, причем на долю Северного полушария приходится 95 % этого количества. Основные источники загрязнения воздуха диоксидом серы – предприятия топливно-энергетического комплекса (~80 %), металлургическая промышленность (~19 %) и автотранспорт (~1 %).

В атмосферном воздухе все реакции с SO<sub>2</sub> приводят к образованию аэрозолей сульфатов. Это основной механизм выведения SO<sub>2</sub> из атмосферы. Время жизни SO<sub>2</sub> в атмосфере составляет 4 сут. Концентрации его в атмосферном воздухе могут колебаться от 0,02 до 15 мкг/м<sup>3</sup>.

Оксид серы (IV) и оксиды азота, взаимодействуя с водяными парами и каплями дождя, образуют кислоты, что приводит к выпадению кислотных осадков, которые оказывают как непосредственное вредное действие на биоту, осаждаясь на зеленой массе растений, так и косвенное, закисляя почвы и водоемы.

Оксид серы (IV) оказывает выраженное токсическое действие на растения. Общие симптомы: изменение открытости устьиц, уменьшение сухой массы растительных тканей, ингибирование активности некоторых фотосинтетических ферментов, подавление скорости фотосинтеза, распад хлорофилла.

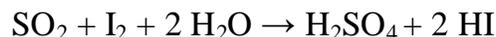
Кроме того, SO<sub>2</sub> вызывает в растениях разной глубины неспецифические нарушения углеводного, фосфорного и азотного баланса.

При длительной хронической интоксикации у человека возникают хронический токсический бронхит, бронхиальная астма и эмфизема легких.

Некоторые авторы считают, что SO<sub>2</sub> является стимулятором легочного химического канцерогенеза, вызывая в легочной ткани предопухольные изменения и создавая тем самым определенные условия для проявления онкогенного действия бенз(а)пирена.

Предельно допустимые концентрации диоксида серы в воздухе населенных мест: максимально разовая – 0,5 мг/м<sup>3</sup>, среднесуточная – 0,05 мг/м<sup>3</sup>, ПДК в воздухе рабочей зоны – 10 мг/м<sup>3</sup>.

Метод основан на восстановлении йода в кислой среде сернистым газом, присутствующим в воздухе:



Конец реакции устанавливают по обесцвечиванию комплекса йода с крахмалом.

### Аппаратура и реактивы

Электроаспиратор

Поглотитель Полежаева

Пипетки градуированные вместимостью 1 и 5 мл.

Йод, 0,001 М раствор

Серная кислота, 0,5 М раствор.

Крахмал, 1 %-ный раствор.

### Ход анализа

В поглотитель Полежаева вводят пипеткой 5 мл 0,001 М раствора йода, 0,5 мл серной кислоты и 0,5 мл раствора крахмала.

Через поглотительный раствор протягивают воздух со скоростью 1 л/мин до обесцвечивания раствора. Пробы воздуха для анализа отбирают в зоне дыхания человека. Определение производится в двух повторностях.

Концентрацию  $\text{SO}_2$  С, мг/м<sup>3</sup> в воздухе вычисляют по формуле

$$C = m \cdot 1000 / V_0,$$

где  $m$  – масса  $\text{SO}_2$ , соответствующая 5 мл 0,001 М раствора  $\text{I}_2$ , мг ( $m = 0,32$  мг);  
 $V_0$  – объем анализируемого воздуха, приведенный к нормальным условиям, л.

### **1.4.6. Экспресс-метод определения диоксида углерода в воздухе помещений**

В сутки человек поглощает около 12 м<sup>3</sup> воздуха (1200 л), поэтому от загрязнения воздуха в значительной степени зависит здоровье человека. Долгое время считалось, что основной причиной нарастания бронхиальных заболеваний человека и особенно детей в больших городах является загрязнение воздуха выбросами промышленных предприятий и автотранспорта. Утверждение это по-прежнему верно, но с небольшой оговоркой: среднестатистический городской житель проводит на улице меньше 10 % своего времени, т.е. основной «удар» наши легкие получают в помещениях. Чем же загрязнен воздух наших помещений?

Присутствие в помещениях людей приводит к загрязнению воздуха продуктами метаболизма. Выдыхаемый воздух содержит всего 15,1 – 16 % (объемных) кислорода (вместо 21 %), 3,4 – 4,7 % углекислого газа (вместо 0,034 %), насыщен водяными парами и имеет температуру ~37 °С. За 1 час среднестатистический человек выдыхает 22,6 л диоксида углерода. Взрослый человек за сутки потребляет 420 л кислорода и выдыхает 420 л углекислого газа. Кроме того, с выдыхаемым воздухом в помещение поступают патогенные микроорганизмы (стафилококки, стрептококки, туберкулезные палочки и др.), а также химические соединения (аммиак, сероводород, меркаптан, летучие жирные кислоты и др.). В воздухе помещений уменьшается число легких ионов и накапливаются тяжелые.

В природе существует идеальный способ очищения воздуха – ионизация. Происходит она не только во время грозы, но и под действием естественного радиоактивного фона Земли. Земля имеет положительный заряд, воздух – отрицательный. Ионы постоянно генерируются и обновляются. В квартирах, классах и любых помещениях природный очищающий процесс не работает, но загрязнения генерируются постоянно.

В природе воздух очищается также атмосферными осадками: дождем и снегом. Попадающие в атмосферный воздух микроорганизмы сравнительно быстро погибают вследствие высыхания, низких температур, действия ультрафиолетовых лучей солнца и из-за отсутствия питательного материала. В воздухе плохо вентилируемых закрытых помещений патогенные микроорганизмы могут сохраняться длительное время.

Количество микроорганизмов в воздухе служит одним из гигиенических критериев его чистоты. О степени бактериального загрязнения воздуха судят по общему количеству бактерий в воздухе или по содержанию отдельных видов микробов. Одним из показателей общего загрязнения атмосферного воздуха в помещениях служит также концентрация CO<sub>2</sub>. Максимально допустимая концентрация – 1 % объемный.

При высокой концентрации CO<sub>2</sub> в помещениях возрастает утомляемость, снижается работоспособность, появляется сонливость, головная боль, чувство разбитости, раздражительность.

Метод основан на поглощении CO<sub>2</sub> раствором карбоната натрия в присутствии индикатора фенолфталеина:



### Аппаратура и реактивы

Электроасpirатор.

Поглотитель Полежаева.

Пипетка вместимостью 5 мл.

Карбонат натрия, 0,001 М раствор.

Фенолфталеин, 1 %-ный спиртовой раствор.

### Ход анализа

В поглотитель Полежаева вводят пипеткой 5 мл 0,001 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 2 капли фенолфталеина. Протягивают воздух через поглотительный раствор со скоростью 0,50 л/мин до обесцвечивания раствора. Содержание  $\text{CO}_2$  ( $\text{мг}/\text{м}^3$ ) в анализируемом растворе вычисляют по формуле

$$C = m \cdot 1000 / V_0,$$

где  $m$  – масса  $\text{CO}_2$ , соответствующая 5 мл 0,01 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $m = 2,2$  мг);

$V_0$  – объем анализируемого воздуха при нормальных условиях, л.

Определение проводят в трех повторностях. За конечный результат берут среднее значение из трех определений. Содержание в анализируемом воздухе диоксида углерода в объемных процентах рассчитывают по формуле

$$\omega = a \cdot V_0 \cdot 100 / (M \cdot 1000),$$

где  $a$  – масса  $\text{CO}_2$ , содержащаяся в 1  $\text{м}^3$  воздуха, г;

$V_0$  – молярный объем при нормальных условиях, равный 22,4 л/моль;

$M$  – молярная масса  $\text{CO}_2$ , г/моль.

### **1.4.7. Определение кислорода в воздухе придорожной зоны и в помещениях**

Вклад автотранспорта в загрязнение воздуха в крупных городах мира в настоящее время достигает 80 – 90 %. Выхлопные газы автомобилей содержат более 280 различных веществ, многие из которых токсичны и опасны для человека. Кроме загрязнения воздуха транспортные средства, потребляя кислород воздуха, ведут к значительному сокращению его концентрации в воздухе и изменению соотношения концентраций основных компонентов. Состав сухого воздуха в нижней атмосфере (без водяного пара) представлен в табл. 1.4.

Таблица 1.4

## Состав сухого воздуха

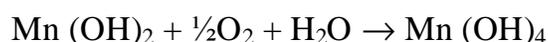
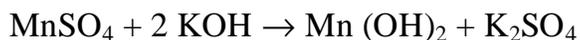
Газ	Фоновая концентрация	Газ	Фоновая концентрация
N <sub>2</sub>	78,1 об. %	NO	0,02 – 0,2 млн <sup>-1</sup>
O <sub>2</sub>	20,9 об. %	NO <sub>2</sub>	0,004 – 0,05 млн <sup>-1</sup>
CO <sub>2</sub>	0,033 об. %	NH <sub>3</sub>	0,003 – 0,02 млн <sup>-1</sup>
He	5,2 млн <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> S	0,0002 млн <sup>-1</sup>
Ne	18 млн <sup>-1</sup>	SO <sub>2</sub>	0,0002 млн <sup>-1</sup>
Xe	0,086 млн <sup>-1</sup>	HF	0,00003 – 0,018 млн <sup>-1</sup>
CO	0,1 млн <sup>-1</sup>	Cl <sub>2</sub>	0,0004 – 0,0015 млн <sup>-1</sup>
CH <sub>4</sub>	1,4 млн <sup>-1</sup>	O <sub>3</sub>	0,0 – 0,05 млн <sup>-1</sup>
N <sub>2</sub> O	0,25 млн <sup>-1</sup>		

Кислород выделяется фотосинтезирующими растениями суши и гидросферы и используется при дыхании растениями, всеми видами животных и человеком, а также расходуется при горении всех видов топлива и при гниении.

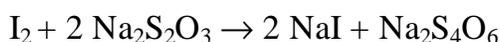
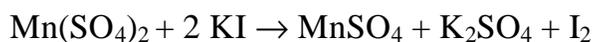
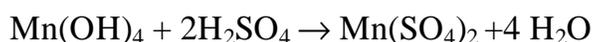
Общее количество свободного кислорода в атмосфере в настоящее время –  $1,18 \cdot 10^5$  т. Это количество накопилось за время существования земной растительности. Сейчас свободный кислород образуется со скоростью  $1,55 \cdot 10^9$  т/год, а расходуется со скоростью  $2,16 \cdot 10^{10}$  т/год, т.е. расход больше чем на порядок выше прихода. Это объясняется хищническим уничтожением лесов планеты и интенсивным сжиганием всех видов топлива. Ежегодное потребление кислорода на сжигание топлива составляет  $1,19 \cdot 10^9$  т. Реактивный самолет за 8 часов полета расходует на сжигание топлива 70 – 75 т кислорода. Это количество кислорода производят за такое же время 25 – 50 га леса. В среднем за год каждый автомобиль потребляет 4350 кг кислорода. Подсчитано, что автомобиль «Жигули» за одну минуту «съедает» столько кислорода, сколько нужно за это же время для 225 человек.

Концентрация кислорода в Москве в районе Московской кольцевой дороги в часы пик снижаются до 16 % (об.), что уже опасно для здоровья человека.

Метод основан на окислении кислородом воздуха соли марганца (II) в щелочной среде:



При взаимодействии  $\rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_4$  с йодистым калием в кислой среде выделяется йод, количество которого эквивалентно содержанию  $\text{O}_2$  в анализируемой пробе воздуха. Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



#### Аппаратура и реактивы

Делительная воронка вместимостью 50 или 100 мл.

Шприцы вместимостью 5 и 10 мл.

Пипетки вместимостью 1мл, 10 мл.

Конические колбы вместимостью 250 мл – 2 шт.

Бюретки вместимостью 25 мл.

Пробка резиновая.

Сульфат марганца (II). Растворяют 480 г  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Или 425 г  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, подкисляют  $\text{HCl}$  (1:1) и доводят объем до 1 л.

Гидроксид калия, 40 %-ный раствор.

Серная кислота, 1:4.

Йодистый калий, 10 %-ный раствор.

Тиосульфат натрия, 0,05 М раствор.

Крахмал, свежеприготовленный, 1 %-ный раствор.

### Ход анализа

Определяют объем делительных воронок. Для этого определяют массу тщательно высушенной воронки вместе с пробкой и массу ее после наполнения дистиллированной водой при 20 °С с закрытой пробкой так, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха.

Делительную воронку с дистиллированной водой устанавливают на месте отбора пробы воздуха, открывают кран и пробку и заполняют анализируемым воздухом. Делительную воронку закрывают резиновой пробкой. Измеряют температуру анализируемого воздуха.

В лаборатории с помощью шприцев в делительную воронку через резиновую пробку вводят 5 мл раствора Mn (II) и 5 мл 40 %-ного KOH. Содержимое делительной воронки энергично встряхивают в течение 10 мин и вводят с помощью шприца 10 мл раствора KI и 10 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4). Через 5 мин содержимое делительной воронки количественно переносят в колбу для титрования и титруют тиосульфатом натрия до светло-желтой окраски. Затем к титруемому раствору прибавляют 0,5 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Содержание кислорода в анализируемом воздухе (мг/м<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле

$$C = V_T C_T \cdot 8 \cdot 1000 / V_0,$$

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

$C_T$  – концентрация тиосульфата натрия, моль/л;

$V_0$  – объем анализируемой пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, л.;

8 (г/моль) – молярная масса эквивалента кислорода – M (1/4 O<sub>2</sub>).

Концентрацию кислорода  $\omega$  в анализируемой пробе в объемных процентах вычисляют по формуле, %

$$\omega = V_T C_T \cdot 5,6 \cdot 100 / (1000 V_0),$$

где 5,6 (л/моль) – молярный объем эквивалента кислорода.

### **1.4.8. Оценка степени загрязнения воздуха методом лишеноиндикации**

Лишеноиндикация – метод оценки загрязнения окружающей среды по видовому составу, встречаемости и состоянию слоевищ лишайников.

Лишайники – это симбиоз водоросли и гриба. Они чувствительны к загрязнению среды в силу следующих причин:

- у лишайников отсутствует непроницаемая кутикула, благодаря чему обмен газов происходит не через устьица как у высших растений, а свободно через всю поверхность;

- большинство токсических веществ концентрируется в дождевой воде, а лишайники впитывают воду всем слоевищем, а не специальными органами – корнями, как цветковые растения;

- большинство цветковых растений умеренных широт активны только летом, в то время как лишайники обладают способностью к росту и при температурах ниже 0 °С.

Чем выше степень загрязнения атмосферного воздуха в городе, тем меньше видов лишайников можно встретить на его территории. Наиболее чувствительны лишайники к загрязнению воздуха сернистым газом. Установлено, что чем выше уровень загрязнения воздуха диоксидом серы, тем больше серы накапливается в слоевищах лишайников.

Концентрация  $\text{SO}_2$  0,5 мг/м<sup>3</sup> губительна для всех видов лишайников. На территориях, где средняя концентрация  $\text{SO}_2$  превышает 0,3 мг/м<sup>3</sup>, лишайники практически отсутствуют. В районах с концентрациями диоксида серы от 0,3 до 0,005 мг/м<sup>3</sup> по мере удаления от источника загрязнения сначала появляются накипные лишайники, затем листовые (фисция, леканора, ксантория). При концентрации менее 0,005 мг/м<sup>3</sup> появляются лобария, пармелия (листовые) и уснея, алектория, анаптия (кустистые).

У эпифитных лишайников видовые составы различаются в зависимости от pH коры. Лишайники реже встречаются на деревьях, имеющих кислую кору (береза, хвойные), чаще на деревьях, имеющих слабощелочную среду (вяз мелколистный, акация желтая).

Методы оценки загрязненности воздуха по встречаемости лишайников основаны на следующих закономерностях:

- чем сильнее загрязнен воздух, тем меньшую площадь покрывают лишайники на стволах деревьев;

- при повышении загрязненности воздуха первыми погибают кустистые лишайники, за ними – листовые, последними – накипные;

- лишеноиндикация позволяет оценить лишь среднемноголетний уровень загрязнения воздуха.

*Методика определения степени загрязнения воздуха  
по видовому составу, встречаемости и степени покрытия*

Оборудование и материалы

Гербарные образцы лишайников.

Определитель лишайников.

Ножи, ножницы, препоровальные иглы, лупа.

Карандаш, пакетики для сбора лишайников.

1. Прежде чем приступить к работе, необходимо ознакомиться с морфологией и анатомическими особенностями, жизненными формами и экологическими группами лишайников по практикуму и гербарному материалу кафедры.

2. Выбрать вид дерева, наиболее распространенный на исследуемой территории, или несколько видов.

3. На каждом дереве описать минимум четыре пробные площадки: две у основания с разных сторон и две на высоте 1,4 – 1,6 м (осторожно собрать все обнаруженные виды).

4. Идентифицировать виды по определителю и гербарному материалу.

5. Определить доминирующий вид(ы) лишайников на исследуемой территории.

6. Определить класс полетолерантности доминирующих видов по [13] и оценить среднегодовалый уровень загрязнения воздуха исследуемой территории.

7. По методике, описанной в практикуме [13], рассчитать индекс полетолерантности доминирующих видов и лишеносинузий и определить уровень загрязнения воздуха диоксидом серы в исследуемой местности.

## 1.5. Задачи

### 1.5.1. Решение типовых задач

1. Рассчитать массу  $\text{SO}_2$  (г) в воздухе цеха по производству сульфата аммония, если объем цеха  $V$  равен  $60\,000\text{ м}^3$ , а концентрация  $\text{SO}_2$  равна  $0,224\text{ млн}^{-1}$ .

*Решение*

1) выразим концентрацию  $\text{SO}_2$ ,  $\text{мг/м}^3$ :

$$C = C (\text{млн}^{-1}) M/V_0 = 0,224 \cdot 64/22,4 = 0,64 \text{ мг/м}^3;$$

2) найдем массу  $\text{SO}_2$  в заданном объеме:

$$m = C V = 0,64 \text{ (мг/м}^3\text{)} \cdot 60\,000 \text{ (м}^3\text{)} = 3,84 \cdot 10^4 \text{ мг} = 38,4 \text{ г.}$$

2. При аварии в цехе по производству фенолформальдегидных смол в воздух цеха попало 500 г формальдегида.

Выразите концентрацию формальдегида в воздухе,  $\text{мг/м}^3$  и  $\text{млн}^{-1}$ , если объем цеха составляет  $150\,000 \text{ м}^3$ .

*Решение*

1) выразим концентрацию формальдегида в цехе,  $\text{мг/м}^3$ :

$$C = m \cdot 1000 / V = 500 \cdot 1000 / 150\,000 = 3,33 \text{ мг/м}^3;$$

2) выразим концентрацию формальдегида,  $\text{млн}^{-1}$ :

$$C = C \text{ (мг/м}^3\text{)} V_0 / M = \frac{3,33 \cdot 22,4}{30} = 2,49 \text{ млн}^{-1};$$

3. Концентрация  $\text{CO}_2$  в воздухе крупных городов в среднем равна 0,04 % (объемных). Выразите концентрацию  $\text{CO}_2$  в воздухе городов,  $\text{млн}^{-1}$ .

*Решение*

1) найдем массу  $\text{CO}_2$ , содержащегося в  $1 \text{ м}^3$ :

$$m = \varphi(\text{CO}_2) \cdot 1000 M (\text{CO}_2) / V_0 = 0,04 \cdot 1000 \cdot 44 / (100 \cdot 22,4) = 0,786 \text{ г,}$$

т.е.  $C (\text{CO}_2) = 786 \text{ мг/м}^3$ ;

2) найдем концентрацию  $\text{CO}_2$ ,  $\text{млн}^{-1}$ :

$$C (\text{млн}^{-1}) = C (\text{мг/м}^3) V_0 / M = 786 \cdot 22,4 / 44 = 400 \text{ млн}^{-1}.$$

4. Концентрация  $\text{CO}$  в воздухе придорожной зоны магистральной дороги с интенсивным движением –  $15 \text{ млн}^{-1}$ . Какова концентрация  $\text{CO}$  в воздухе в объемных процентах?

*Решение*

В  $1\,000\,000$  частях воздуха содержится 15 объемных частей  $\text{CO}$ .

В 100 частях –  $\omega \%$

$$\omega = C (\text{млн}^{-1}) 100 / 1\,000\,000 = 0,0015 \%$$

5. Для определения  $\text{SO}_2$  в воздухе рабочей зоны через поглотительный раствор, содержащий 2,5 мл 0,001 М раствора йода и крахмал, пропустили 10 л воздуха (условия нормальные) до полного обесцвечивания раствора. Рассчитать содержание  $\text{SO}_2$  в воздухе,  $\text{мг/м}^3$  и  $\text{млн}^{-1}$ .

*Решение*

1) найдем массу SO<sub>2</sub>, соответствующую 2,5 мл 0,001 М раствора йода, мг:

$$m = V(I_2) \cdot C(I_2) M(SO_2) = 2,5 \cdot 0,001 \cdot 64 = 0,16, \text{ мг};$$

2) вычислим концентрацию SO<sub>2</sub> в воздухе, мг/м<sup>3</sup>:

$$C = m \cdot 1000 / 10 = 0,16 \cdot 1000 / 10 = 16 \text{ мг/м}^3;$$

3) выразим концентрацию SO<sub>2</sub>, млн<sup>-1</sup>:

$$C = C_{(\text{мг/м}^3)} V_0 / M(SO_2),$$
$$C = 16 \cdot 22,4 / 64 = 5,6 \text{ млн}^{-1}.$$

**1.5.2. Задачи для самостоятельного решения**

1. Для определения пыли в воздухе рабочей зоны через фильтр пропустили 40 л воздуха ( $t = 21 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 100080 \text{ Па}$ ). Рассчитать концентрацию пыли в воздухе, если масса фильтра до аспирирования была равна 0,2021 г, а после аспирирования – 0,2046 г.

2. Для определения фенола в воздухе через поглотительный раствор (0,8 %-ный раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) пропустили 50 л воздуха ( $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 101000 \text{ Па}$ ). Построили градуировочный график с использованием стандартных растворов фенола и необходимых для получения фотометрической формы реактивов.

Получили следующие данные:

C (мкг/ 50 мл)	2	4	6	8	10
A	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30

После соответствующей обработки раствора из поглотительных приборов и фотометрирования получили значение оптической плотности  $A_x = 0,17$ .

Рассчитать концентрацию фенола в воздухе (мг/м<sup>3</sup> и млн<sup>-1</sup>), если объем поглотительного раствора составил 5 мл, а объем анализируемой пробы – 1 мл.

3. Концентрация CO<sub>2</sub> в воздухе придорожной части магистральной дороги в полдень равнялась 987 млн<sup>-1</sup>. Выразите концентрацию углекислого газа в объемных процентах.

4. Для определения SO<sub>2</sub> в воздухе рабочей зоны через поглотительный раствор, содержащий 5 мл 0,0001 М раствора йода и крахмал, пропус-

тили 8 литров воздуха ( $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 101090\text{ Па}$ ) до полного обесцвечивания раствора. Рассчитать содержание  $\text{SO}_2$  в воздухе рабочей зоны.

5. Для определения  $\text{CO}_2$  в воздухе помещения через поглотительный раствор, содержащий 10 мл 0,001 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и фенолфталеин, пропустили до полного обесцвечивания раствора 10,5 л воздуха ( $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 101000\text{ Па}$ ). Рассчитать содержание  $\text{CO}_2$  в воздухе,  $\text{млн}^{-1}$ ,  $\text{мг/м}^3$ , и объемных процентах.

6. До начала занятий в аудитории объемом  $1200\text{ м}^3$  концентрация диоксида углерода равнялась 0,04 % (объемных). Рассчитать концентрацию  $\text{CO}_2$  в воздухе помещения ( $\text{млн}^{-1}$ ,  $\text{мг/м}^3$  и %, об. ) через час пребывания в нем при закрытых окнах и дверях 25 студентов, если учесть, что за 1 час среднестатистический человек выдыхает 22,6 л диоксида углерода (условия нормальные).

На титрование йода, выделившегося после соответствующей обработки поглотительного раствора для улавливания кислорода, через который пропустили 50 мл воздуха (условия нормальные), израсходовали 15,6 мл 0,05 М раствора тиосульфата натрия. Вычислить концентрацию кислорода в объемных процентах в анализируемом воздухе.

## 2. МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ

### 2.1. Цели мониторинга почв

Почва – открытая подсистема в геохимическом ландшафте, потоки вещества и энергии в которой связаны с приземной атмосферой, растительностью, с поверхностными и грунтовыми водами. Почвы регулируют процессы миграции веществ в ландшафтах, проявляя буферность в отношении загрязняющих веществ; кислые почвы могут нейтрализовать щелочные соединения, карбонатные – кислые выпадения (М.А. Глазовская, 1981).

Значительная часть элементов, поступающих на поверхность почв с техногенными потоками, задерживается в верхнем горизонте почвы. Состав и количество удерживаемых элементов зависит от содержания и состава гумуса, кислотности-основности и окислительно-восстановительных условий, сорбционной способности, интенсивности биологического поглощения. Остальные элементы проникают внутрь почвенной толщи за счет деятельности почвенной фауны.

В целях мониторинга состояния почв Д.С. Орлов, Г.В. Мотузова, Л.А. Воробьев выделяют:

- прямые показатели загрязнения почв;
- показатели изменения свойств почв под действием загрязняющих веществ;
- показатели способности почв препятствовать загрязнению.

В отраслевом стандарте «Охрана природы. Номенклатура показателей оценки последствий загрязнения почв химическими веществами» (1988 г.) приведены следующие показатели загрязнения почв:

- общее содержание загрязняющих веществ;
- содержание подвижных (экстрагируемых) соединений загрязняющих веществ;
- мощность загрязненного слоя;
- подвижность органоминеральных соединений почвы и загрязняющих почву веществ;

- скорость миграции загрязняющих веществ в сопряженные компоненты биогеоценоза;
- кислотно-основная характеристика почвенной суспензии, общая кислотность;
- степень насыщенности почв основаниями;
- удельная электропроводность водных вытяжек;
- содержание подвижных соединений фосфора и калия;
- агрегатный состав почвы, микроагрегатный состав; водопроницаемость;
- активность почвенных ферментов;
- фитотоксичность;
- спектральный коэффициент яркости почв.

Химические показатели почвенных процессов делят на две группы:

- показатели направления процессов – профильное распределение соединений четырех элементов; элювиально-аккумулятивные коэффициенты, показатели накопления тяжелых металлов, коэффициент токсичности гербицидов и т.п.;
- показатели скорости процессов – скорости засоления, осолонцевания, потерь гумуса, загрязнения тяжелыми металлами, нефтепродуктами и др.

## **2.2. Отбор проб почвы**

При экологическом мониторинге почв важным этапом является отбор проб для анализа. Отбор проб почвы производят в соответствии с ГОСТом «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического и гельминтологического анализа». Стандарт предназначен для контроля общего и локального загрязнения почвы в районах воздействия промышленных, сельскохозяйственных, транспортных и хозяйственно-бытовых источников загрязнения.

Точечные пробы отбирают методом конверта, по диагонали или другим способом, исходя из того, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для генетических горизонтов.

Объединенную пробу готовят из точечных проб. При определении в почве поверхностно-распределяющихся веществ (нефть, нефтепродукты, тяжелые металлы) точечные пробы отбирают послойно на глубине 0; 5 см

и 5; 20 см массой до 0,2 кг. При анализе загрязнения почвы легколетучими загрязнителями точечные пробы отбирают по всей глубине почвенного профиля и помещают в стеклянные емкости, закрывающиеся герметично крышками. Почву анализируют в день отбора проб. При невозможности быстрого анализа пробы хранят в определенных условиях, описанных в методиках. При необходимости длительного хранения (более месяца) в пробы добавляют консервирующие вещества, рекомендованные в методиках в каждом случае для конкретных веществ.

### 2.3. Определение влажности почвы

При определении вредных примесей часто возникает необходимость оценки влажности почвы. Для этого навеску почвы помещают в химический стакан или бюкс и доводят до постоянной массы. Для высокогумусных, глинистых почв с высокой влажностью достаточно 15 – 20 г, для других – 15 – 50 г. Определение проводят дважды, в течение 8 часов нагревают, температура нагрева –  $105 \pm 2$  °С. Песчаные почвы нагревают 3 часа при  $105 \pm 2$  °С, загипсованные почвы нагревают 8 часов при температуре  $80 \pm 2$  °С. Продолжительность последующего высушивания – 1 час для песчаных почв и 2 часа для остальных.

Влажность почвы  $\omega$  вычисляют по формуле, %:

$$\omega = \frac{(m_1 - m_0) 100}{m_0 - m},$$

где  $m_1$  – масса влажной почвы с бюксом, г;  
 $m_0$  – масса высушенной почвы с бюксом, г;  
 $m$  – масса бюкса, г.

Вычисление  $\omega$  проводят с точностью до  $\pm 0,1$  %. При необходимости пересчета с воздушно-сухой почвы на абсолютно сухую определяют гигроскопическую влажность.

Концентрацию исследуемого вещества в почве  $C$  вычисляют по формуле, мг/кг

$$C = a/b,$$

где  $a$  – масса определяемого вещества, найденная в пробе, мкг;  
 $b$  – масса исследуемой почвы, г.

При пересчете на абсолютно сухую почву в формулу вводят коэффициент  $K$ :

$$K = 100 / (100 - \omega).$$

В отдельных методиках представлены формулы расчета концентрации вещества в почве с учетом специфики способа определения.

#### **2.4. Характеристика вытяжек и методов для извлечения из почвы различных элементов**

Для определения содержания и катионно-анионного состава солей в почвах, а также других водорастворимых веществ используют раствор, полученный при добавлении дистиллированной воды к почве. Такой раствор называется водной вытяжкой.

Водную вытяжку традиционно используют при обследовании и контроле солевого режима почв. Согласно ГОСТ 26423-85, ГОСТ-26428-85, водные вытяжки готовят из почв при отношении почвы к воде 1 : 5 и взбалтывании в течение 3 мин или же при настаивании суспензии в течение 5 мин.

Водную вытяжку анализируют непосредственно после ее получения. Её используют для определения активной кислотности почв, хлорид-ионов аргентометрическим методом, сульфат-ионов, содержания кальция и магния комплексометрическим методом, натрия и калия методом пламенной фотометрии.

Для извлечения подвижных форм микроэлементов и тяжелых металлов используют растворы разбавленных кислот, солей и комплексообразователей.

Выбор реагентов для извлечения микроэлементов основан на удовлетворительном соответствии экстрагируемых количеств и содержания их в растениях.

Характеристика наиболее распространенных методов извлечения подвижных форм микроэлементов из почв приведена в табл. 2.1.

Таблица 2.1

*Методы для извлечения соединений микроэлементов из почв*

Элемент	Экстрагирующий раствор	Отношение почва : раствор	Продолжительность взаимодействия почвы с раствором	Типы почв
В	H <sub>2</sub> O	1:5	5 мин при кипячении	Все почвы
Мо	Оксалатный буфер, рН = 3,3	1:10	1 ч взбалтывания	То же
Mn	То же	1:10	То же	Некарбонатные и малокарбонатные почвы
Cu	„	1:10	„	То же
Zn	1 н KCl	1:10	„	„
Co	1 н HNO <sub>3</sub>	1:10	„	„
Mn, Cu	Ацетатный буферный раствор, рН = 3,5	1:10	„	„
Mn, Cu, Zn, Co	То же	1:5	40 мин взбалтывания	Карбонатные

**2.5. Методы анализа почв**

В зависимости от уровня содержания в почве определяемого компонента и его природы в мониторинге почв используют химические, физико-химические и физические дистанционные методы.

Для определения макрокомпонентов почв используют, главным образом, химические методы анализа (табл. 2.2).

Из физико-химических методов анализа при мониторинге почв наиболее часто используют фотометрические и спектрофотометрические методы, ионometriю, атомную абсорбционную спектрометрию, флюориметрию и другие (табл. 2.3).

Таблица 2.2

*Некоторые химические методы, используемые при мониторинге почв*

Компонент	Метод	Принцип метода
Гумус	Метод Тюрина в модификации ЦИНАО	Основан на окислении гумуса почвы раствором $K_2Cr_2O_7$ в серной кислоте и последующем титровании избытка дихромата стандартным раствором железа (II)
Хлорид – ионы	Аргентометрия	Основан на титровании хлорид-ионов стандартным раствором $AgNO_3$ в азотнокислой среде: $Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl \downarrow$
Сульфат-ионы	Комплексонометрия	Основан на осаждении сульфат-ионов хлоридом бария и титровании невступившего в реакцию $Ba^{2+}$ стандартным раствором комплексона III: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$ $Ba^{2+} + Y^{4-} \rightarrow Ba Y^{2-}$
Железо, в пересчете на $Fe^{3+}$	Комплексонометрическое титрование	Основан на прямом титровании $Fe^{3+}$ комплексоном при pH 1,5 – 2,5 в присутствии сульфосалициловой кислоты
Общий азот	Метод Кьельдаля	Метод основан на озолении навески почвы концентрированной серной кислотой в присутствии катализатора – смеси сульфата калия, сульфата меди и селена, поглощении образовавшегося аммиака серной кислотой и титровании избытка серной кислоты стандартным раствором гидроксида калия
Кремний (валовое содержание)	Гравиметрия	Метод основан на осаждении кремниевой кислоты концентрированной HCl или желатином, прокаливании осадка в муфельной печи до постоянной массы при 1000 – 1200 °C
Алюминий (III), общий	Комплексонометрическое титрование (метод вытеснения)	В анализируемый раствор добавляют избыток комплексона III при pH 5,5. При этом связываются в комплекс алюминий и другие (мешающие) катионы. Избыток комплексона оттитровывают раствором $ZnCl_2$ , результаты титрования не фиксируют. Затем в раствор добавляют фторид натрия. В результате конкурирующей реакции комплексообразования образуется устойчивый фторидный комплекс алюминия, эквивалентное алюминию количество комплексона III освобождается, его оттитровывают стандартным раствором соли $ZnCl_2$
$Ca^{2+}, Mg^{2+}$ (валовое содержание)	Комплексонометрическое титрование	Титрованием комплексоном III при pH 12,5 в присутствии индикатора мурексида определяется $Ca^{2+}$ . Титрованием комплексоном III при pH 10 с индикатором эриохромом черным Т определяется сумма $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$

Компонент	Метод	Принцип метода
Фосфор	Гравиметрия	Основан на осаждении фосфора в виде фосфорно-молибденового аммония, переосаждении в виде $Mg(NH_4)PO_4$ , прокаливании осадка, при этом осадок переходит в пирофосфат магния $Mg_2P_2O_7$ , по массе которого рассчитывают содержание фосфора
Карбонаты	Ацидиметрия	Основан на обработке навески почвы титрованным раствором хлороводородной кислоты. Избыток кислоты определяют титрованием стандартным раствором щелочи. По разности вычисляют содержание карбонатов
Карбонаты	Алкалиметрия	Основан на разрушении карбонатов кислотой, поглощении выделившегося $CO_2$ раствором щелочи известной концентрации, осаждении карбонат-ионов хлоридом бария в виде $BaCO_3$ и титровании избытка щелочи стандартным раствором хлороводородной кислоты. По разности количества хлороводородной кислоты, затраченной на титрование в холостом опыте и на титрование пробы, вычисляют содержание карбонатов в почве
Щелочность почв (общая)	Ацидиметрия	Основан на последовательном титровании стандартным раствором $HCl$ ионов $CO_3^{2-}$ в присутствии индикатора метилового оранжевого

Таблица 2.3

*Физико-химические методы, используемые при мониторинге почв*

Компонент (элемент)	Принцип определения
<i>Методы фотометрии и спектрофотометрии</i> (основаны на измерении интенсивности поглощения излучения окрашенными растворами соединений определяемых компонентов)	
Фосфор	По окраске фосфорно-молибденовой гетерополиоксикислоты $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$
Кремний	По окраске кремнемолибденовой гетерополиоксикислоты $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4] \cdot H_2O$
$NO_3^-$	По окраске нитросоединения, которое образуется при подщелачивании раствора тринитрофенола, получаемого при взаимодействии нитратов с дисульфифеноловой кислотой: $3HNO_3 + C_6H_3(HSO_3)_2OH \rightarrow C_6H_2(NO_2)_3OH + 2H_2SO_4 + H_2O$ $C_6H_2(NO_2)_3OH + KOH \rightarrow C_6H_2(NO_2)_3OK + H_2O$

Компонент (элемент)	Принцип определения
$\text{NH}_4^+$	По окраске комплексного соединения оранжевого цвета – йодистого меркураммония, образовавшегося при взаимодействии ионов аммония с реактивом Несслера в щелочной среде: $\text{NH}_4\text{Cl} + 2 \text{K}_2\text{HgI}_4 + 4 \text{KOH} \rightarrow \text{NH}_2\text{Hg}_2\text{OI} + 7 \text{KI} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$
Al (III)	По окраске комплекса алюминия с хромазуролом S; оксихинолината алюминия; комплекса алюминия с алюминоном и др.
Fe (III)	По окраске комплексов Fe (III): - с батофенантролином после восстановления до Fe (II); - роданидом аммония; - сульфосалициловой кислотой при pH 8 – 10; тройного комплекса железа (III) с трилоном Б и $\text{H}_2\text{O}_2$ и др.
$\text{SO}_4^{2-}$	По ослаблению окраски комплекса бария с нитхромазо, который разрушается сульфат-ионами. По окраске фенилантраниловой кислоты, выделившейся в эквивалентном количестве при взаимодействии сульфат-ионов с хлоранилатом бария при pH 2. По окраске хромат-ионов, выделившихся при взаимодействии сульфат-ионов с хроматом бария
$\text{F}^-$	По ослаблению окраски окрашенного в красный цвет комплекса циркония (IV) с эриохромцианином R, разрушаемого $\text{F}^-$ -ионами
Mn	По окраске комплекса Mn (II) с формальдоксимом, который в щелочной среде быстро окисляется кислородом воздуха в устойчивое красновато-коричневое соединение $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{O})_6]^{2-}$ . По окраске ионов $\text{MnO}_4^-$ , образовавшихся после окисления Mn (II) персульфатом аммония в сернокислой среде
<i>Потенциометрия (ионометрия)</i>	
$\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{F}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ и др.	По потенциалу соответствующего ионселективного электрода в анализируемом растворе (при постоянной ионной силе раствора и в определенном интервале pH)
<i>Пламенная фотометрия</i>	
$\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$	Основан на измерении интенсивности резонансного излучения атомов, возбужденных в пламени горелки
<i>Вольтамперометрия (полярография)</i>	
Тяжелые металлы, многие анионы, органические вещества, способные к электрохимическому окислению или восстановлению	Основан на зависимости между потенциалом поляризуемого рабочего электрода и силой тока, протекающего через раствор. Сила тока пропорциональна концентрации определяемого компонента

## 2.6. Лабораторные работы

### 2.6.1. Определение степени засоленности почв

Засоление – процесс накопления в почвах легкорастворимых солей.

К засоленным относят почвы, содержащие легкорастворимые соли в количествах, отрицательно влияющих на развитие растений – негалофитов. В химии к легкорастворимым относят соли, растворимость которых превышает 10 г в 100 г воды при комнатной температуре. К легкорастворимым солям относятся сульфаты, хлориды, карбонаты и гидрокарбонаты щелочных и щелочноземельных металлов.

При оценке засоления почв, как правило, определяют анионы ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) и катионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) легкорастворимых солей.

Все легкорастворимые соли считаются 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.

Отрицательный эффект влияния легкорастворимых солей на растения связан с совокупным действием трех различных механизмов.

Преобладающую роль играет обычно высокое осмотическое давление почвенного раствора, возникающее из-за содержания растворенных солей и приводящее к плохой усваиваемости влаги растениями. Поэтому растения в засоленных почвах часто страдают от засухи даже при высокой влажности почвы.

Еще один фактор, препятствующий нормальному росту растений – специфическое воздействие ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , иногда  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{K}^+$ . Когда в листьях накапливается более 0,5 %  $\text{Cl}^-$  или более 0,2 %  $\text{Na}^+$  (в расчете на сухую массу), то происходит обгорание листьев, они приобретают бронзовую окраску, возникают некрозы. Предполагается, что при высокой концентрации в почвенном растворе ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в растениях нарушается процесс транспирации. Наиболее чувствительные к хлору растения проявляют признаки угнетения при концентрации хлорид-ионов в вытяжке из насыщенной почвы, составляющей 5 – 10 мэкв/л, наименее чувствительные – при концентрации 30 мэкв/л. Высокая концентрация в почвенном растворе солей  $\text{Ca}^{2+}$  приводит к нарушению питания растений

катионами  $Mg^{2+}$  и  $K^+$ . Высокое содержание в почвенном растворе катионов  $Na^+$  ухудшает условия питания растений  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , а присутствие в почвах  $Na_2CO_3$  обуславливает щелочную реакцию среды, что препятствует нормальному развитию большинства сельскохозяйственных культур.

Еще один механизм неблагоприятного воздействия легкорастворимых солей на растения заключается в резком ухудшении физических свойств почв в присутствии  $Na^+$ . При этом почва теряет структуру, ухудшается ее водный и воздушный режим.

В естественных экосистемах легкорастворимые соли частично находятся в составе почвенного раствора, частично – в составе твердых фаз почвы.

Кроме легкорастворимых минералов на концентрацию солей в почвенных растворах заметное влияние оказывает гипс ( $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ ). В связи с тем, что растворимость гипса сравнительно мала, его относят к солям нетоксичным.

Используют два подхода к оценке засоления почв. Степень засоления почв оценивают либо по общему содержанию легкорастворимых солей в почве, либо по концентрации солей в почвенном растворе. Значения этих показателей – количество легкорастворимых солей в почве и их концентрации в почвенном растворе – используют в качестве диагностических.

К засоленным относят почвы, у которых концентрация легкорастворимых солей в почвенном растворе превышает 5 – 7 г/л, или почвы, содержащие 0,05 – 0,15 % легкорастворимых солей в зависимости от их состава.

Общее содержание легкорастворимых солей в почвах и количество отдельных катионов и анионов оценивают по данным анализа водной вытяжки.

Об общем количестве солей в почвах судят по удельной электропроводности жидкой фазы почвы или по величине плотного остатка.

Суммарное содержание солей в почвенном растворе (плотный остаток мг/л) связано с электропроводностью (ЭП, мСм/см) эмпирической формулой:

$$\text{Плотный остаток} = 0,64 \text{ ЭП.}$$

Большая часть зерновых культур снижает урожайность при электропроводности равной 4 – 6 мСм/см. Для овощных культур и плодовых деревьев эти величины еще ниже 1 – 2 мСм/см.

### *Получение водных вытяжек*

Водные вытяжки получают при обработке почв дистиллированной водой, не содержащей  $\text{CO}_2$  (соотношение почва – вода = 1:5).

Водные вытяжки получают и анализируют в помещениях, воздух которых не содержит хлороводорода и аммиака, так как их поглощение почвами, водой и вытяжками может повлиять на результаты анализа.

Водные вытяжки анализируют сразу же после их получения. Со временем могут измениться рН, концентрация карбонатных ионов и кальция. Эти изменения могут быть связаны с поглощением вытяжками  $\text{CO}_2$  из атмосферного воздуха или с переходом  $\text{CO}_2$  из водной вытяжки в атмосферу.

#### Посуда и реактивы

Вода дистиллированная без  $\text{CO}_2$ , получают 30-минутным кипячением.

Цилиндр мерный вместимостью 250 мл.

Колба коническая вместимостью 250 мл.

Воронка диаметром 15 – 20 см.

Химический стакан вместимостью 100 мл.

Фильтры бумажные.

#### *Получение водной вытяжки*

Навеску почвы (50 г), пропущенной через сито с отверстиями диаметром 2 мм, помещают в сухую колбу вместимостью 500 мл. В колбу с навеской почвы приливают 250 мл дистиллированной воды, не содержащей  $\text{CO}_2$ . Колбу закрывают резиновой пробкой и взбалтывают 3 мин.

Затем суспензию выливают на двойной складчатый фильтр, стараясь перенести возможно большее количество почвы. Первые порции фильтрата (около 10 мл) собирают в химический стакан и затем выбрасывают. Если фильтрат прозрачный, то его собирают в коническую колбу вместимостью 250 – 300 мл, если мутный, то его собирают в колбу, в которой проводилось взбалтывание суспензии, и перефильтровывают до тех пор, пока он не станет прозрачным.

При анализе водных вытяжек обязательно проводят контрольный опыт. Для этого 250 мл дистиллированной воды без  $\text{CO}_2$  проводят через все операции анализа, включая фильтрацию. Результаты анализа контрольного раствора вычитают из результатов каждого из определений.

### *Определение сухого или плотного остатка водной вытяжки*

Сухим или плотным остатком водной вытяжки называют массовую долю (%) высушенного при 100 – 105 °С остатка, полученного выпариванием аликвоты (части) водной вытяжки.

Сухой остаток дает представление об общем содержании в почве минеральных и органических соединений, извлекаемых из почвы методом водной вытяжки. По величине сухого остатка устанавливают степень засоления почвы.

В некоторых случаях проводят определение прокаленного остатка, который дает представление о массовой доле в почве минеральных веществ, переходящих в водную вытяжку. Его определяют прокаливанием сухого остатка или озолением в нем органических веществ пероксидом водорода.

### Аппаратура и реактивы

Эксикатор.

Сушильный шкаф.

Водяная баня с электронагревателем или этернитовая плитка.

Фарфоровая чашка.

Бюкс стеклянный.

Пипетка вместимостью 20 или 50 мл.

В зависимости от содержания легкорастворимых солей 20 – 50 мл водной вытяжки помещают в фарфоровую чашку диаметром 5 – 7 см. Чашку предварительно высушивают при температуре 105 °С в течение 3 часов и взвешивают на аналитических весах. Содержимое чашки выпаривают на водяной бане с электронагревателем. Чашку с остатком вытирают снаружи и выдерживают в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 3 часов. Чашку охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Если в дальнейшем не предполагают определять прокаленный остаток, анализ можно проводить в стеклянных бюксах, выпаривая водную вытяжку на слабонагретых (этернитовых) плитках, следя, чтобы не произошло озоление органического вещества.

Массовую долю (%) сухого остатка рассчитывают по уравнению

$$\text{Сухой остаток} = \frac{m_{\text{ост}} \cdot V_0 \cdot 100}{m \cdot V_{\text{ал}}} \%,$$

где  $m_{\text{ост}}$  – масса сухого остатка, г;

$m$  – масса почвы, г;

$V_0$  – общий объем воды, добавленной к почве при получении водной вытяжки, мл;

$V_{\text{ал}}$  – объем аликвоты водной вытяжки, мл.

### 2.6.2. Определение щелочности почв

Щелочность почв традиционно связывают с анионами слабых минеральных кислот ( $S^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HSiO_3^-$ ,  $H_2BO_3^-$ ,  $HS^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ) и относительно более сильных органических кислот почвы. Эти анионы проявляют свойства акцепторов протонов, или оснований; при взаимодействии с водой они принимают от нее протон и в растворе появляются гидроксид-ионы. Уравнения и константы равновесия реакций приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

*Уравнения и константы равновесия реакций гидролиза*

Уравнения реакций	$pK_{\text{осн}}$
$S^{2-} + H_2O \leftrightarrow H_2S + OH^-$	1,10
$PO_4^{3-} + H_2O \leftrightarrow HPO_4^{2-} + OH^-$	1,65
$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$	3,67
$HSiO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2SiO_3 + OH^-$	4,29
$H_2BO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_3BO_3 + OH^-$	4,80
$[Al(H_2O)_2(OH)_4]^- + H_2O \leftrightarrow [Al(H_2O)_2(OH)_4] + OH^-$	5,90
$HS^- + H_2O \leftrightarrow H_2S + OH^-$	6,80
$HPO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow H_2PO_4^- + OH^-$	6,98
$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-$	7,64
$RCOO^- + H_2O \leftrightarrow RCOOH + OH^-$	-

Константы основности  $K_{\text{осн}}$  свидетельствуют о том, что степень возможности влияния анионов на pH увеличивается от анионов органических и гидрокарбонат-ионов к сульфид-ионам по мере роста констант основности.

В слабозасоленных почвах акцептором протонов может быть содержащий обменный натрий почвенный поглощающий комплекс, который взаимодействует с водой подобно соли слабой кислоты.

Все компоненты, приведенные в табл. 2.4., взаимодействуют с кислотой при титровании по метиловому оранжевому и включаются в величину общей щелочности. При титровании по фенолфталеину взаимодействуют лишь те основания,  $pK_{\text{осн}}$  которых меньше 6.

При анализе водных вытяжек из почв принято различать актуальную (активную) кислотность, а также щелочность от карбонатов и гидрокарбонатов. Общую щелочность находят путем титрования водной вытяжки кислотой в присутствии метилового оранжевого до  $pH$  4,4.

Карбонатную щелочность находят при титровании водной вытяжки по фенолфталеину до  $pH$  8,2.

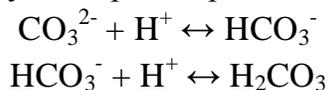
Актуальная щелочность обусловлена активностью  $OH^-$ -ионов в жидкой фазе почвы. Ее оценивают, измеряя  $pH$  почвенных суспензий или вытяжек.

С щелочностью связаны многие неблагоприятные свойства почв: пептизируемость, слитность, осолонцевание. На орошаемых почвах наблюдаются сравнительно кратковременные вспышки щелочности почв, отрицательно влияющие на состояние растений. Для устранения щелочности прибегают к гипсованию почв.

#### *Определение общей щелочности*

Общую щелочность рассматривают как показатель щелочности почв, характеризующий общее содержание компонентов, которые проявляют свойства оснований и переходят из твердых фаз почв в почвенные растворы, фильтраты из почвенных паст, водные вытяжки и т.п. Общую щелочность определяют титрованием кислотой по индикатору метиловому оранжевому или потенциометрически до  $pH$  4,4. В этом случае титруются все основания, присутствующие в аликвоте анализируемого раствора.

В практике лабораторных работ содержание  $CO_3^{2-}$  и общую щелочность определяют в одной аликвоте раствора. Сначала с индикатором фенолфталеином определяют количество карбонат-ионов, титруя до перехода  $CO_3^{2-}$  в  $HCO_3^-$ . Затем в анализируемый раствор добавляют индикатор метиловый оранжевый и продолжают титрование до перехода  $HCO_3^-$  в  $H_2CO_3$ . В этом случае кислотой титрируются гидрокарбонат-ионы: как те, которые образовались при титровании  $CO_3^{2-}$  по фенолфталеину, так и те, которые присутствовали в анализируемом растворе до начала титрования кислотой:



### Аппаратура и реактивы

Кислота серная, 0,02 н раствор.

Метиловый оранжевый, 1 %-ный водный раствор.

Фенолфталеин, 1 %-ный спиртовой раствор.

Конические колбы вместимостью 250 мл – 2 шт.

Бюретка вместимостью 10 мл.

Пипетка вместимостью 50 мл.

Иономер универсальный.

### Ход анализа

В конические колбы вместимостью 250 мл помещают 50 мл водной вытяжки, добавляют 2 – 3 капли фенолфталеина и если раствор окрасился в розовый цвет, его титруют 0,02 н раствором серной кислоты до обесцвечивания. Затем в колбу добавляют 2 – 3 капли метилового оранжевого и титруют до перехода желтой окраски в оранжевую. Титрование проводят со свидетелем, который готовят, добавляя к 50 мл водной вытяжки или воды 2 – 3 капли метилового оранжевого.

В тех случаях, когда водные вытяжки окрашены, щелочность, обусловленную  $\text{CO}_3^{2-}$ , и общую щелочность определяют методом потенциометрического титрования в системе стеклянного и хлорсеребряного электрода. Титруют до рН 8,2 и 4,0.

Расчет количества эквивалентов карбонат-ионов ( $1/2 \text{CO}_3^{2-}$ ) проводят по формуле

$$\text{CO}_3^- \text{ мэкв/100 г почвы} = \frac{2V_1 C_k V_0 \cdot 100}{V_{\text{ал}} m},$$

где  $V_1$  – объем кислоты, пошедшей на титрование по фенолфталеину (до рН 8,2), мл;

$V_0$  – объем воды, взятой для получения водной вытяжки, мл;

$C_k$  – концентрация кислоты, экв/л;

$V_{\text{ал}}$  – объем аликвотной части, взятой для титрования, мл;

$m$  – навеска почвы, г.

Чтобы получить массовую долю  $\text{CO}_3^{2-}$ , полученный результат умножают на молярную массу эквивалента ( $1/2 M (\text{CO}_3^{2-})$ ).

Общую щелочность  $\text{Щ}_{\text{общ}}$  вычисляют по уравнению, мэкв / 100 г почвы:

$$\text{Щ}_{\text{общ}} = \frac{(V_1 + V_2)c_k V_0 100}{V_{\text{ал}} m},$$

где  $V_2$  – объем кислоты, пошедшей на последующее титрование той же аликвотной части водной вытяжки по метиловому оранжевому, мл.

При расчете массовой доли компонентов, обуславливающих щелочность почв, принимают, что общая щелочность связана только с  $\text{HCO}_3^-$ -ионами. Тогда

$$\text{Щ}_{\text{общ}} = \text{Щ}_{\text{общ}} (\text{мэкв}/100) M \%,$$

где  $M$  – молярная масса эквивалента гидрокарбонат-иона, г/моль.

### **2.6.3. Определение сульфат-ионов в почве**

Сера является важнейшим макроэлементом в минеральном питании растений.

Валовое содержание серы в почве составляет 0,05 – 0,25 %. Меньше всего серы в легких почвах в зоне избыточного увлажнения, тогда как средне- и тяжелосуглинистые почвы и особенно торфяные в этих условиях имеют более высокое содержание. Почвы сухих районов, как правило, хорошо обеспечены серой. Здесь часто наблюдается даже и сульфатное засоление. В почве и растениях сера чаще всего содержится в степени окисления -2 и +6.

Из почвы растения усваивают серу в виде сульфат-ионов. Содержание серы в растительных тканях относительно невелико и составляет 0,2 – 1,0 % в расчете на сухую массу. Потребность в сере высока у растений, богатых белками, например у бобовых. Но особенно сильно она выражена у представителей семейства крестоцветных, которые в больших количествах синтезируют серосодержащие горчичные масла. При недостатке серы у растений начинают желтеть молодые листья, на них может появляться красноватый оттенок.

Сера в почвы попадает главным образом в виде сульфат-ионов и серной кислоты из аэровыпадения, с минеральными удобрениями и со сточными водами, используемыми для орошения полей, с органическими удобрениями.

Для характеристики обеспеченности почв серой определяют ее валовое содержание, а также содержание органической и минеральной серы.

При определении валового содержания разложение проб почвы проводят смесью  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  в соотношении 1:3 при нагревании.

Водорастворимые формы серы в почвах определяют из водных вытяжек. Сульфат-ионы в составе водных вытяжек могут быть определены как химическими, так и физико-химическими методами. Все методы определения сульфат-ионов основаны на образовании труднорастворимых сульфатов, главным образом сульфата бария и сульфата свинца.

По ГОСТ 26426-85 сульфат-ионы определяют турбидиметрическим методом. В качестве осаждающего реагента используют солянокислый раствор хлорида бария, смешанный с глицерином. Оптическую плотность взвеси измеряют спустя 10 мин после добавления осаждающего раствора и тщательного перемешивания. Оптическую плотность взвеси рекомендуется измерять при длине волны 520 нм.

Для получения воспроизводимых результатов строго соблюдают условия проведения анализа: порядок сливания растворов, скорость и время перемешивания и другие условия.

#### Аппаратура и реактивы

Фотоэлектроколориметр.

Мерные колбы вместимостью 50 мл – 8 шт.

Пипетки вместимостью 5, 10, 25 мл.

Стандартный раствор, содержащий 1 мг/мл  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов:

1,8145 г прокаленного при 400 – 450 °С  $\text{K}_2\text{SO}_4$  растворяют в воде и доводят объем до 1 л.

Барий хлористый, 0,01 М раствор: 2,0807 г  $\text{BaCl}_2$  или 2,4430 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  растворяют в 600 мл дистиллированной воды, добавляют 100 мл  $\text{HCl}$  (1:1) и доводят объем глицерином до 1 л.

#### Построение градуировочного графика

Из основного раствора готовят рабочий стандартный раствор с концентрацией  $\text{K}_2\text{SO}_4$  50 мкг/мл разбавлением в 20 раз.

В мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 50,100, 150, 200, 250, 300 мкг сульфат-ионов, по 10 мл осаждающего реагента ( $\text{BaCl}_2$ ) и воды до метки. Содержимое колб тщательно перемешивают и фотометрируют через 10 мин в кювете с рабочей длиной 1 – 5 см при длине волны 520 нм.

#### Ход анализа

В мерную колбу переносят 10 – 25 мл водной вытяжки из почвы. В колбу добавляют 10 мл осаждающего реагента и воды до метки. Через 10 мин фотометрируют как при построении градуировочного графика.

Содержание сульфат-ионов в почве рассчитывают по формуле, мг/кг:

$$X = \frac{m V_0}{V_{\text{ал}} a},$$

где  $m$  – масса  $\text{SO}_4^{2-}$  – ионов, найденная по градуировочному графику, мкг;

$V_0$  – общий объем, взятый для получения водной вытяжки, мл;

$V_{\text{ал}}$  – объем аликвотной части водной вытяжки, взятой для анализа, мл;

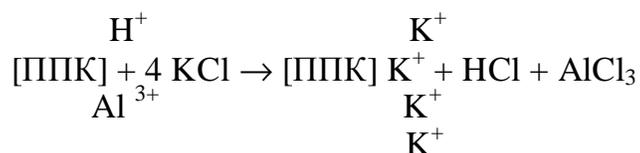
$a$  – навеска почвы, г.

#### **2.6.4. Фотометрическое определение подвижных форм алюминия в почвах**

Общее содержание алюминия в почве составляет 8 – 15 % в пересчете на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Алюминий в основном содержится в виде труднорастворимых соединений – алюмосиликатов, гидратов, фосфатов. В кислых почвах алюминий может находиться в обменно-поглощенном состоянии. Содержание подвижного алюминия определяется кислотностью почвы. При закислении почв концентрация подвижного алюминия в них увеличивается. Алюминий считается условно необходимым элементом для одних культур и необходимым для других. Среднее содержание его в растениях – 0,02 %.

В природных условиях явления недостаточности алюминия для растений не отмечено. Более того, подвижный алюминий является токсичным для корневой системы растений. Уже при концентрации подвижного алюминия 2 – 5 мг на 100 г почвы наблюдается угнетение роста и развития растений, а при содержании более 10 мг на 100 г резко снижается урожайность и часто наблюдается гибель растений.

Метод определения подвижного алюминия в почве основан на вытеснении ионов алюминия из почвенно-поглощающего комплекса ([ППК]) 1 М раствором хлорида калия:



и фотометрическом определении его с хромазуолом S в слабокислой среде. Мешающее влияние железа (III) устраняют восстановлением его аскорбиновой кислотой или гидроксиламином.

#### Аппаратура и реактивы

Фотоколориметр.

Хлорид калия, 1 М раствор.

Гидроксиламин солянокислый, 5 %-ный раствор.

Хромазуол S, 0,1 %-ный спиртовой раствор.

Ацетатный буфер, рН 5,0.

Стандартный раствор алюминия с концентрацией 100 мкг/мл.

Мерные колбы вместимостью 50 мл – 8 шт.

Химический стакан вместимостью 200 мл.

Воронка.

#### Построение градуировочного графика

В 6 мерных колб вместимостью 50 мл отбирают 0; 10; 20, 30, 40, 50 мкг алюминия, добавляют 5 мл гидроксиламина, 5 мл ацетатного буфера, перемешивают, добавляют 1,0 мл хромазуола S и до метки доводят дистиллированной водой. Через 10 мин измеряют оптическую плотность растворов, содержащих алюминий, в кювете с толщиной слоя 1 см при длине волны 540 нм относительно первого раствора (не содержащего алюминия).

#### Ход анализа

Навеску воздушно-сухой почвы массой 1 г помещают в химический стакан, прибавляют 50 мл 1 М раствора хлорида калия и перемешивают пробу на магнитной мешалке 40 мин. Отфильтровывают через воронку с сухим бумажным фильтром «белая лента», собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 50 мл. Раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой.

В мерную колбу вместимостью 50 мл переносят пипеткой 1 – 10 мл полученной почвенной вытяжки, добавляют все необходимые реактивы, как при построении градуировочного графика, доводят до метки дистиллированной водой и через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора в кювете с толщиной слоя 1 см при длине волны 540 нм относительно раствора, содержащего все предусмотренные методикой компоненты, кроме алюминия.

По результатам анализа рассчитывают содержание алюминия по формуле, мкг/100 г почвы:

$$X = \frac{C_{Al} V_0 \cdot 100}{a V_{ал}},$$

где  $C_{Al}$  – содержание алюминия в анализируемой пробе, найденное из градуировочного графика, мкг;

$V_0$  – объем воды, взятой для получения водной вытяжки, мл.

$V_{ал}$  – объем вытяжки, взятой для анализа, мл;

$a$  – навеска почвы, г.

### **2.6.5. Определение нитратов в почве и продуктах растениеводства**

Азот – один из важнейших макрокомпонентов растений. Общее содержание азота в верхних горизонтах почв измеряется десятными долями процента. Основная часть азота почвы связана с гумусом. В состав гумуса входит 93 – 97 % общего содержания азота. Азот составляет около 5 % от общей массы гумуса в почве.

Минеральные соединения азота в почвах представлены солями азотной и азотистой кислот и ионами аммония.

При исследованиях почв обычно определяют общее содержание азота в почве, концентрацию нитратов и солей аммония. Общий запас азота в почве является важнейшим показателем ее плодородия. В гумусосодержащих горизонтах почв преобладающая часть азота входит в состав органических соединений, на долю минеральных форм ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) приходится 1 – 3 % общего содержания азота.

Нитраты в почвы попадают главным образом с минеральными и органическими удобрениями, с атмосферными осадками, сточными водами, используемыми для полива и орошения.

Почвенный азот усваивается растениями в пределах 25 – 83 %. Однако удобрения вносят с избытком, и в результате увеличивается содержание нитратов в растительной продукции, возрастает уровень загрязнения соединениями азота грунтовых и поверхностных вод.

Высокий уровень загрязнения нитратами объектов окружающей среды приводит к образованию в них более опасных и токсичных вторичных загрязнителей – нитрозаминов и других нитрозопроизводных.

Смертельная доза нитратов для человека при поступлении через желудочно-кишечный тракт составляет 8 – 10 г, допустимое суточное потребление согласно рекомендациям ФАО / ВОЗ – 5 мг/кг.

Предельно допустимая концентрация нитратов в почве – 130 мг/кг.

Метод определения нитратов основан на измерении эдс гальванического элемента, составленного из нитратселективного и хлорсеребряного электродов.

Нитраты извлекаются из почвы или растительной массы 1 %-ным раствором алюмокалиевых квасцов.

Нижний предел обнаружения нитратов в почве составляет 2 мг/кг почвы, погрешность анализа – 25 %, измеряемые концентрации нитратов – 2 – 500 мг/кг.

Предел обнаружения нитратов в продукции растениеводства – 30 мг/кг, суммарная погрешность метода – 12 %.

При анализе лука репки, капусты и других растений семейства крестоцветных обязательным является фильтрование для устранения мешающего влияния сопутствующих веществ или окисление их перманганатом калия.

#### Аппаратура и реактивы

Иономер с нитратселективным и хлорсеребряным электродами.

Квасцы алюмокалиевые, 1 %-ный раствор.

Стандартный раствор нитрата калия, 0,1 М. Готовят растворением 10,11 г нитрата калия в 1 %-ном растворе алюмокалиевых квасцов в мерной колбе вместимостью 1 л.

Колбы мерные вместимостью 50 мл – 5 шт.

Стаканы химические вместимостью 100 мл – 2 шт.

Пипетки вместимостью 1,5,50 мл.

Терка, ножницы (для анализа продукции растениеводства).

### Построение градуировочного графика

Готовят растворы с концентрацией нитрата калия  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  М в мерных колбах вместимостью 50 мл последовательным разбавлением стандартного и приготовленных растворов 1 %-ным раствором алюмокалиевых квасцов.

Растворы перемешивают, переносят последовательно в стакан, начиная с раствора наименьшей концентрации и заканчивая стандартным раствором, опускают в растворы электроды и измеряют эдс. Перед погружением в растворы электроды промывают водой, остатки которой удаляют фильтровальной бумагой.

По полученным данным строят градуировочный график в координатах  $E$ , мВ –  $pNO_3^-$ .

### Ход анализа при определении нитратов в почве

Переносят в стакан 20 г воздушно-сухой почвы, приливают 50 мл алюмокалиевых квасцов и взбалтывают 30 мин. В полученную суспензию опускают электроды и измеряют эдс. По градуировочному графику находят содержание нитрат-ионов в пробе.

Содержание нитрат-ионов в почве (мг/кг почвы) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{CMV_0 \cdot 1000}{a},$$

где  $C$  – концентрация нитрат-ионов в анализируемой пробе, найденная из градуировочного графика, моль/л;

$M$  – молярная масса нитрат-ионов, г/моль;

$V_0$  – объем воды, взятой для получения водной вытяжки, мл.

$a$  – навеска почвы, г.

### Ход анализа при определении нитратов в продукции растениеводства

Пробу измельчают с помощью терки или ножниц. Навеску массой 10,0 г помещают в стакан, приливают 50 мл раствора алюмокалиевых квасцов и перемешивают в течение 5 – 10 мин.

Измеряют эдс и по градуировочному графику определяют концентрацию нитратов в пробе.

Содержание нитрат-ионов в образце (мг/кг) рассчитывают по формуле, мг/кг:

$$X = \frac{CMV_0 \cdot 1000}{a},$$

где  $C$  – концентрация нитрат-ионов в анализируемой пробе, найденная из градуировочного графика, моль/л;

$M$  – молярная масса нитрат-ионов, г/моль;

$V_0$  – объем воды, взятой для получения водной вытяжки, мл.

$a$  – навеска почвы, г.

При анализе проб с твердыми тканями образец растирают в ступке с прокаленным песком или битым стеклом до однородной массы.

При анализе крестоцветных к навеске добавляется раствор алюмокалиевых квасцов, содержащий перманганат калия, после перемешивания в раствор добавляют 2 – 3 капли пероксида водорода.

#### **2.6.6. Определение подвижных форм фторидов в почве**

##### *Источники поступления фторидов в почву. Действие на живые организмы*

Источниками загрязнения почв фторидами являются предприятия по переработке фторосодержащего сырья (суперфосфатные и кирпичные заводы, предприятия по производству фторидов); предприятия, на которых используются соединения фтора (предприятия черной металлургии, стекольные заводы, алюминиевые комбинаты и др.), а также внесение в почву фосфорных удобрений.

Фтор, попадая в почву, мигрирует в растения и далее распространяется по пищевым цепям. Концентрация фторидов в листьях citrusовых, растущих в районе суперфосфатного завода, достигает 740 мг/кг. При этом выявлены хлороз и омертвление листового покрова деревьев, уменьшение размеров листьев, замедленный рост и снижение урожайности. Наиболее устойчивы к загрязнению почв фторидами являются некоторые разновидности ив и белая акация, поэтому их рекомендуют выращивать на территории заводов по производству алюминия и на окрестных территориях.

На поглощение фторидов растениями из почвы влияют содержание их подвижных форм, рН, структура почвы, физическое состояние выращиваемых растений.

Концентрация фторидов свыше 50 мг/кг оказывает выраженное угнетающее действие на развитие растения, особенно на корневую систему, на почвенный микробиоценоз и самоочищающую способность почвы. Фториды относятся к числу загрязнителей, вызывающих в больших концентрациях тератологические изменения у растений.

Потребление сельскохозяйственными животными растительной продукции, содержащей фториды, вызывает истощение, анемию, припухлость и боли в суставах, хромоту, утолщение костей и частые переломы, появление желтых и коричневых пятен на зубах, нарушения в развитии рогов.

Избыточное поступление фторидов в организм человека с пищей и питьевой водой приводит к заболеванию флюорозом. Появляются пятнистость зубов, боль в суставах и спине, затруднение при вставании, слабость в конечностях, потеря чувствительности.

Опасность флюороза появляется при содержании фторидов в почве свыше 0,05 %. В районах, эндемичных по флюорозу, содержание фторидов в воде доходит до 20 мг/кг, а в пищевых продуктах (зерновые) – до 74 мкг/кг. Низкое содержание кальция в воде (30 мг/л) и в пищевых продуктах (300 – 400 мг/кг) усугубляет течение флюороза.

Предельно допустимая концентрация водорастворимых соединений фтора в почве – 10 мг/кг; подвижных форм – 2,8 мг/кг; класс опасности – первый.

Определение основано на измерении ЭДС гальванического элемента, составленного из фторидселективного и хлоридсеребряного электродов.

Нижний предел обнаружения водорастворимых фторидов – 0,75 мг/кг, погрешность анализа – 25 %, измеряемые концентрации – 2 – 200 мг/кг почвы.

Мешающее влияние железа, алюминия устраняют путем маскирования этилендиаминтетраацетатом и ацетатом натрия.

#### Аппаратура и реактивы

Иономер с фторидселективным и хлорсеребряным электродами.

Стандартный раствор фторида натрия, 0,1 М. Готовят растворением 4,1990 г фторида натрия, высушенного при 105 °С, в воде в мерной колбе вместимостью 1 л. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

Буферный раствор с рН 5,8. В стакан вместимостью 1 л вносят 1 г ЭДТА, 58 г хлорида натрия, 57 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют до 700 мл дистиллированной водой. Затем раствор нейтрализуют 50 % -ным раствором гидроксида натрия до рН 5,8; приливают 10 мл 0,01 М раствора нитрата лантана и 3 мл 0,01 М раствора фторида натрия. Смесь переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и до метки доводят водой. Раствор хранят в полиэтиленовой емкости.

Пипетки вместимостью 1,10 мл.

Колбы мерные, вместимостью 50 мл – 5 шт.

### Построение градуировочного графика

Готовят рабочие растворы с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$  М фторида натрия путем последовательного разбавления исходного стандартного раствора и приготовленных растворов водой. В стакан последовательно вносят по 20 мл приготовленных рабочих растворов и 20 мл буферного раствора и измеряют разность потенциалов. По полученным данным строят градуировочный график в координатах  $E$ , мВ – рF.

### Ход анализа

Помещают 10 г почвы в стакан, добавляют 50 мл воды, перемешивают в течение 15 мин, дают отстояться. В другой стакан отбирают 20 мл надосадочной жидкости, добавляют 20 мл буферного раствора и измеряют разность потенциалов.

По градуировочному графику определяют концентрацию фторидов, моль/л, и рассчитывают содержание фторидов в почве по формуле, мг/кг:

$$X = \frac{C_F M_F V_0 \cdot 1000}{a},$$

где  $C_F$  – концентрация фторидов в анализируемой пробе, моль/л;

$M_F$  – молярная масса фторид-ионов, г/моль;

$V_0$  – объем воды, взятой для получения водной вытяжки, мл;

$a$  – навеска почвы, г.

### **2.6.7. Определение подвижных форм калия в почве**

Калий – один из самых необходимых элементов минерального питания растений. Его содержание в тканях растений составляет в среднем 0,5 – 1,2 % в расчете на сухую массу. Причем его содержание в клетке в 100 – 1000 раз превышает его уровень во внешней среде. Калий необходим для поглощения и транспортировки воды в растении. Калий является одним из катионов – активаторов ферментативных систем растений. В настоящее время известно более 60 ферментов, активируемых калием с различной степенью специфичности. Наибольшее количество калия поглощается растениями из почвы в период интенсивного нарастания вегетативной массы. При недостатке калия начинается пожелтение листьев снизу вверх – от старых к молодым. Листья желтеют с краев. В дальнейшем их края и верхушки приобретают бурую окраску, иногда с красными «ржавыми» пятнами: происходит отмирание и разрушение этих клеток. Недостаток калия снижает продуктивность фотосинтеза, прежде всего за счет уменьшения скорости оттока ассимилянтов из листьев: при калиевом голодании она падает более чем в два раза.

В почве калий может находиться в следующих формах: в составе кристаллической решетки минералов, в обменном и необменном состоянии в почвенном поглощающем комплексе, в составе пожнивных остатков, в микроорганизмах и в виде минеральных солей почвенного раствора.

Наилучшим источником питания растений являются растворимые формы калия почвенного раствора (0,5 – 2 % от валовых запасов в почве). По мере потребления подвижных форм калия запасы его в почве восполняются за счет обменных форм, а при уменьшении последних – за счет необменных, фиксированных форм калия. Попеременное подсушивание и увлажнение почвы, а также деятельность корневой системы растений и микроорганизмов способствуют переходу калия в доступные для растений формы.

Калийные удобрения ( $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $K_2CO_3$  и другие) хорошо растворимы в воде. При попадании в почву калий вступает в обменное взаимодействие с коллоидами почвенного поглощающего комплекса. В результате 25 – 80 % калия могут связаться с почвенным поглощающим комплексом. При этом в почвенный раствор вытесняются ионы  $H^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Ag^+$ ,

Mg<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup> и другие катионы. Поэтому по своему характеру калийные удобрения – физиологически кислые соли, так как они способствуют накоплению в почве хлороводородной, сероводородной, серной и азотной кислот, что приводит к подкислению почв.

От содержания обменного калия в почве зависит накопление растениями радионуклида <sup>137</sup>Cs. Применение повышенных доз калийных удобрений рассматривается в настоящее время в качестве основного агрохимического мероприятия, направленного на уменьшение накопления <sup>137</sup>Cs в урожае сельскохозяйственных культур. Повышение обеспеченности дерново-подзолистых почв калием уменьшает в 1,5 – 2 раза содержание обменной формы <sup>137</sup>Cs в почве и соответственно накопление его растениями.

Для определения подвижных форм калия методом фотометрии пламени в подзолистых и серых лесных почвах используют водные вытяжки или CaCl<sub>2</sub>-вытяжки из почв, при ионометрическом определении – вытяжки 0,02 М раствором NaCl.

Ионометрическое определение калия основано на измерении разности потенциалов между калий-селективным и хлорсеребряным электродами в почвенной вытяжке, которая пропорциональна активности ионов калия в растворе:

$$E = E_0 + 0,059 \lg a (K^+).$$

### Аппаратура и реактивы

Иономер универсальный с системой калий-селективного и вспомогательного хлорсеребряного электродов.

Магнитная мешалка.

Мерные колбы вместимостью 50 мл – 5 шт.

Конические колбы вместимостью 250 мл – 2 шт.

Воронка диаметром около 15 см.

Цилиндр мерный вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 5 мл

Химические стаканы вместимостью 150 мл – 2 шт.

Фильтры бумажные беззольные с синей лентой.

Натрий хлористый, 0,020 М раствор.

Калий хлористый, 0,100 М раствор в 0,02 М растворе NaCl.

### Построение градуировочного графика

В мерных колбах вместимостью 50 мл готовят из стандартного 0,1 М раствора КСl путем последовательного разбавления 0,02 М раствором NaCl растворы КСl с концентрацией 0,01; 0,001; 0,0001 и 0,00001 М.

Растворы переносят в химический стаканчик, в который осторожно опускают калий-селективный электрод, предварительно дважды промытый дистиллированной водой, и солевой мостик (электролитический ключ), заполненный раствором 0,02 М NaCl. Другой конец солевого мостика должен находиться в стакане с 0,02 М раствором NaCl. После установления равновесного потенциала электрода (3 мин) измеряют разность потенциалов между электродами. Измерения целесообразно начинать с растворов наименьшей концентрации.

По результатам измерений строят градуировочный график в координатах  $E, \text{ мВ} - \text{pK}$ ; ( $\text{pK} = -\lg a(\text{K}^+)$ ).

### Ход анализа

В сухую коническую колбу вместимостью 250 мл переносят 5,00 г воздушно-сухой почвы, предварительно растертой в фарфоровой ступке и пропущенной через сито с диаметром отверстий 1 – 2 мм. В колбу с помощью мерного цилиндра добавляют 50 мл 0,02 М раствора NaCl. Содержимое колбы в течение часа перемешивают на ротаторе или магнитной мешалке, дают отстояться 10 – 15 мин и фильтруют, собирая фильтрат в коническую колбу на 250 мл. 30 мл полученного фильтрата переносят в химический стакан на 150 мл и измеряют разность потенциалов так же, как при построении градуировочного графика. По градуировочному графику находят  $\text{pK}$  и рассчитывают содержание калия в почве, мг/кг.

$$X = \frac{CM V_0 \cdot 1000}{a},$$

где  $C$  – концентрация фторидов в анализируемой пробе, моль/л;

$M$  – молярная масса фторид-ионов, г/моль;

$V_0$  – объем воды, взятой для получения водной вытяжки, мл;

$a$  – навеска почвы, г.

### **2.6.8. Определение кислотности почв**

На рост и состояние растений сильное влияние оказывает кислотность почв. Высокая кислотность почвы отрицательно влияет на развитие большинства сельскохозяйственных растений и многих полезных почвенных микроорганизмов. Ионы водорода снижают насыщенность почвы основаниями и уменьшают количество питательных элементов, доступных растениям. Эти факторы влияют на общее плодородие почвы, что ведет к уменьшению урожайности и снижению качества продукции.

Защеление почвы замедляет скорость разложения органических веществ, так как для большинства почвенных бактерий, грибов и водорослей оптимальной является нейтральная среда. Это снижает интенсивность круговорота биогенных элементов в системе почва – растение. Кроме того, в кислой среде уменьшается продуктивность азотфиксирующих бактерий. Типичный представитель аэробных бактерий – азотбактер – полностью погибает при  $pH < 5,0$ . Это приводит к ограничению поступления связанного азота в растение и замедлению скорости его роста. Кроме того, при повышении кислотности почв изменяется ее физическая структура. В частности, снижается грануляция, отдельные комочки слипаются, почва уплотняется и становится похожей на плотную глину. Воздухопроницаемость почвы при этом резко падает, что негативно сказывается на жизнедеятельности корневой системы.

Степень кислотности зависит от содержания в почвенном растворе ионов водорода, а также обменных ионов водорода и алюминия в поглощающем слое.

Режим кислотности почв складывается под влиянием целого комплекса факторов: свойств материнской породы (например, граниты дают продукты выветривания с кислой реакцией), климатических условий, загрязнения воздуха и грунтовых вод, применения минеральных удобрений.

При недостатке тепла и обилии атмосферных осадков разложение органических остатков идет с образованием большого количества органических кислот, которые увеличивают кислотность почвенного раствора. Загрязнение воздуха оксидами азота и серы приводит к возникновению кислотных дождей, содержащих сильные кислоты ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  и др.), что также способствует загрязнению почв и поверхностных вод. В разных почвах  $pH$  варьирует от 3 до 11.

Растения неодинаково относятся к кислотности почв. Во флоре каждого района есть растения, приуроченные к почвам с более кислой реакцией, с нейтральной и близкой к ней, либо к почвам более или менее щелочным.

Растения, предпочитающие кислые почвы с небольшим значением рН, называют ацидофилами, противоположный тип (растения щелочных почв – базифилами. Приуроченность растений к почвам с определенным значением рН дает возможность использовать растения в качестве индикатора почвенных условий по степени кислотности.

Индикаторами наиболее кислых почв служат такие типичные ацидофилы (рН 3,5 – 4,5), как вереск, белоус, щавелек малый, щучка извилистая.

Среднекислые и слабокислые почвы (рН 4,5 – 6,5) занимают ацидофилы с более широкой экологической амплитудой или мезофилы, выносливые к кислотности: полевица собачья, погремек большой, лютик едкий (*Ranunculus acris*).

Индикаторы нейтральных почв – лисохвост луговой, овсяница луговая, сныть и др.

На щелочных почвах растут песчанка высокая, мать-и-мачеха, очиток едкий.

Из древесных пород дуб предпочитает нейтральные и слабощелочные почвы, ель – умеренно кислые. У сосны обыкновенной по отношению к кислотности отмечается широкая экологическая амплитуда.

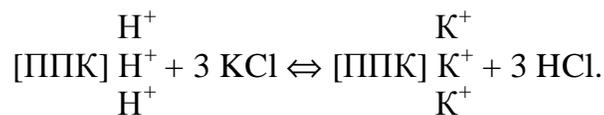
Индикация кислотности почв по растительности имеет практическое применение: так, появление в луговом травостое большого количества ацидофилов свидетельствует о нежелательном направлении почвенного процесса, иногда о начавшемся вырождении луга и о необходимости известкования почвы.

*Формы почвенной кислотности.* Различают три вида кислотности почв: активную, обменную и гидролитическую.

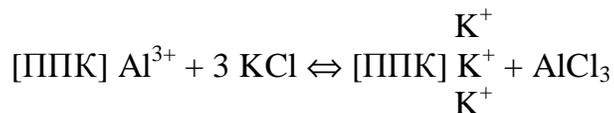
Активная кислотность почвы определяется наличием в почвенном растворе свободных неорганических и органических кислот. Активная кислотность почвы выражается величиной  $pH = - \lg [H^+]$ . В зависимости от величины рН водной вытяжки почвы относят к кислым (рН < 7 – подзолистые, болотные почвы) и щелочным (рН > 7 – солонцеватые, карбонатные).

Обменная кислотность обусловлена ионами водорода и алюминия, связанными с почвенным поглощающим комплексом (ППК). Эта форма

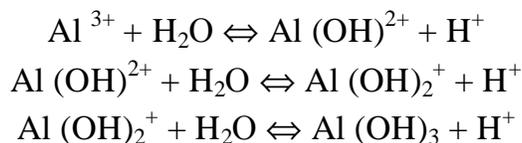
кислотности определяется взаимодействием ППК с нейтральными солями (обычно используют 1 н раствор KCl):



Количество образовавшихся по этой реакции кислот отражает количество связанных с ППК ионов водорода, которые легко могут быть вытеснены в почвенный раствор другими ионами. В иных случаях в ППК могут преобладать ионы алюминия. Тогда при взаимодействии ППК с нейтральной солью происходит реакция:



Ионы алюминия, выделенные из ППК, оказывают влияние на степень кислотности, поскольку гидролизуются с образованием ионов  $\text{H}^+$ :



Обменную кислотность оценивают по величине рН солевой вытяжки. Для количественного определения солевую вытяжку титруют раствором щелочи.

Гидролитическая кислотность почвы обусловлена ионами водорода и ионами алюминия, более прочно связанными с почвенным поглощающим комплексом и вытесняемыми из ППК при взаимодействии почвы с раствором гидролитически щелочной соли (обычно используют 1 н раствор ацетата натрия):



Поскольку в результате реакции образуется слабая уксусная кислота, равновесие в большей степени смещено вправо, т.е. происходит более полное вытеснение ионов водорода из ППК, чем по реакции с KCl. Таким образом, величина гидролитической кислотности всегда выше, чем величина обменной кислотности. Значения рН вытяжки после обработки почвы 1 н раствором  $\text{CH}_3\text{COONa}$  находятся в интервале 6,2 – 7,5, в отличие от рН 3,0 – 6,5, характерного для случая обработки почв раствором KCl. Харак-

терно, что при этом в вытяжке, полученной орботкой почвы раствором ацетата натрия, соединений алюминия практически нет, что объясняется минимальной растворимостью в соответствующем интервале рН (6,2 – 7,5)  $Al(OH)_3$ , образующегося в результате гидролиза.

Величина гидролитической кислотности используется на практике для расчета количества извести, необходимой для нейтрализации кислотности данной почвы.

#### *Определение активной кислотности почв*

Метод основан на измерении рН водной вытяжки на лабораторном иономере в системе стеклянного и хлорсеребряного электродов.

#### Аппаратура и реактивы

Вода дистиллированная.

Весы технические.

Цилиндр мерный вместимостью 50 или 100 см<sup>3</sup>.

Стакан химический вместимостью 150 – 300 мл.

Магнитная мешалка.

Иономер универсальный.

#### Ход анализа

Взять навеску воздушно-сухой почвы массой  $20,0 \pm 0,1$  г на технических весах, на кальке либо на плотной глянцевой бумаге и количественно перенести в химический стакан вместимостью 150 – 300 мл. Прилить к навеске цилиндром 50 мл дистиллированной воды. Стакан поместить на магнитную мешалку и перемешивать в течение часа, дать жидкости отстояться до полного просветления. Осторожно слить жидкость с осадка в химический стакан на 100 мл, опустить в стакан электроды и измерить значение рН на приборе.

#### *Определение обменной кислотности и алюминия по методу Соколова*

Метод основан на вытеснении ионов водорода и алюминия из почвенного поглощающего комплекса 1М раствором хлорида калия, гидролизе ионов алюминия при кипячении и последующем титровании образовавшейся суммы кислот стандартным раствором гидроксида натрия или

калия. После титрования образовавшейся кислоты рассчитывают величину обменной кислотности, которая обусловлена суммой ионов водорода и алюминия. Титрование раствора после кипячения и осаждения ионов алюминия раствором фторида калия в виде криолита позволяет определить кислотность, обусловленную только ионами  $H^+$ , и рассчитать количество ионов алюминия в миллиграммах на 100 г почвы.

#### Аппаратура и реактивы

1 М раствор KCl; 7,4 г KCl (х.ч.) растворяют в 1 л дистиллированной воды, рН реактива 5,6 – 6,0 (проверить перед началом анализа), в случае необходимости установить нужное значение рН с помощью раствора KOH или NaOH.

0,01 – 0,02 М раствор KOH или NaOH. Концентрацию раствора устанавливают по стандартному раствору янтарной или щавелевой кислоты.

3,5 %-ный раствор NaF, приготовленный на дистиллированной воде без диоксида углерода (кипятить дистиллированную воду до 1/3 первоначального объема).

Фенолфталеин, 1 %-ный раствор в 70 %-ном этиловом спирте.

Пипетки вместимостью 50 и 25 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Цилиндр вместимостью 200 – 250 мл.

Конические колбы вместимостью 300 – 500 мл.

Воронка диаметром 15 – 20 см.

Фильтры (белая или красная лента).

Горелка или электроплитка.

#### Ход анализа

На технических весах взять навеску воздушно-сухой средней пробы почвы массой  $80,0 \pm 0,1$  г и перенести в коническую колбу вместимостью 300 – 500 мл, прилить цилиндром 200 мл 1 М раствора KCl и опустить в колбу магнитный элемент. Установить колбу на магнитную мешалку и перемешивать 1 час. Дать жидкости отстояться и отфильтровать через воронку с сухим бумажным фильтром, отбросив первую порцию фильтрата. Для определения обменной кислотности взять пипеткой 50 мл фильтрата в коническую колбу и кипятить на электроплитке 5 мин для удаления углекислого газа и полного гидролиза ионов алюминия. В горячий раствор доба-

вить 3 – 4 капли фенолфталеина и титровать раствором щелочи с точно установленной концентрацией до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с.

Обменная кислотность  $H_{\text{обм}}$ , обусловленная ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{Al}^{3+}$  (в мэкв/100 г абсолютно сухой почвы), рассчитывают по формуле

$$H_{\text{обм}} = V_1 C p \cdot 100 K / a,$$

где  $V_1$  – объем КОН (NaOH), пошедший на титрование, мл;

$C$  – концентрация КОН (NaOH), моль/л;

$P$  – разбавление,  $p = 200/50 = 4$ ;

$K$  – коэффициент влажности почвы,  $K = 1,8$ ;

$a$  – навеска почвы, г.

Для определения кислотности, обусловленной только ионами  $\text{H}^+$ , взять пипеткой 50 мл фильтрата и перенести в коническую колбу, содержимое колбы прокипятить в течение 5 мин, затем охладить под струей воды. В охлажденный фильтрат прибавить пипеткой 3 мл 3,5 %-ного раствора фторида натрия для осаждения ионов алюминия, несколько капель фенолфталеина и титровать стандартным раствором гидроксида до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с.

Расчет кислотности, обусловленной ионами водорода, производят по формуле

$$[\text{H}^+] = V_2 C p \cdot 100 K / a,$$

где  $V_2$  – объем КОН (NaOH), пошедший на титрование фильтрата после осаждения алюминия, мл.

Расчет содержания алюминия ( $C_{\text{Al}}$ , мг/100г почвы) производят по формуле

$$C = (H_{\text{обм}} - [\text{H}^+]) / \text{Э},$$

где  $\text{Э}$  – молярная масса эквивалента алюминия,  $\text{Э} = 27/3 = 9$  г/моль.

#### *Определение гидролитической кислотности почвы*

Метод основан на обработке навески почвы раствором гидролизующейся соли слабой кислоты и сильного основания с последующим титрованием образующейся слабой кислоты стандартным раствором гидроксида щелочного металла в присутствии индикатора фенолфталеина.

### Аппаратура и реактивы

Ацетат натрия, 1 н. раствор (свежеприготовленный).

Гидроксид натрия или калия, 0,02 М раствор.

Технические весы.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Конические колбы вместимостью 100, 250 – 300 мл.

Магнитная мешалка.

Воронка диаметром 8 – 10 см.

Пипетка вместимостью 50 мл.

Фильтры бумажные (белая лента).

Цилиндр вместимостью 100 или 200 мл.

### Ход анализа

Навеску воздушно-сухой почвы массой  $40,0 \pm 0,1$  г перенести в коническую колбу вместимостью 250 – 300 мл. К навеске прилить цилиндром 100 мл 1 н раствора ацетата натрия (рН 8,0 – 8,2). В колбу опустить магнитный элемент. Содержимое колбы перемешать на магнитной мешалке в течение часа и отфильтровать, собирая фильтрат в коническую колбу на 100 мл. Первые порции фильтрата отбросить (5 – 6 мл).

Расчет величины гидролитической кислотности почвы  $H_r$ , мэкв/100 г абсолютно сухой почвы, производят по формуле:

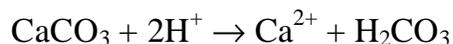
$$H_r = V_0 C_0 p \cdot 100 K \cdot 1,75 / a,$$

где 1,75 – коэффициент, учитывающий полноту вытеснения ионов  $H^+$  из почвенного поглощающего комплекса;

$K$  – коэффициент влажности почвы ( $K = 1,8$ ).

### *Расчет дозы извести по величине гидролитической кислотности почвы*

Дозу извести рассчитывают в тоннах на 1 га. Установлено, что для нейтрализации 1 мэкв  $H^+$  в 100 г почвы необходимо 50 мг карбоната кальция:



Масса пахотного слоя почвы толщиной в 20 см на 1 га земли равна 3000 т. Содержание ионов водорода в пахотном слое на 1 га вычисляется из пропорции:

$$\frac{50 \cdot 10^{-3}}{X} = \frac{100}{3000 \cdot 10^6},$$

откуда  $X = 1,5 \cdot 10^6 \text{ г} = 1,5 \text{ т}$ .

Т.е. на 1 га пашни для нейтрализации 1 мэкв ионов водорода в 100 г почвы необходимо внести 1,5 т  $\text{CaCO}_3$ . Таким образом, умножив величину гидролитической кислотности на коэффициент 1,5, получим дозу извести, необходимую для нейтрализации кислотности данной почвы на 1 га:

$$D(\text{CaCO}_3) = H_r \cdot 1,5 \text{ т/га.}$$

Например, если гидролитическая кислотность почвы равна  $H_r = 4,4$  мэкв/100 г почвы, тогда  $D(\text{CaCO}_3) = 4,4 \cdot 1,5 = 6,6 \text{ т/га}$ .

Опытным путем установлено, что при небольших добавках извести (до 5 т/га) прирост урожайности для кислых почв Европы и Северной Америки практически пропорционален количеству вносимой извести. Прирост урожая в пересчете на 1 т внесенной извести составляет обычно 1 – 2 ц/га зерновых культур, 10 – 20 ц/га свеклы и капусты, 2 – 3 ц/га многолетних трав.

### **2.6.9. Оценка буферности почв к кислотным осадкам**

В связи с возросшей антропогенной нагрузкой на почвы встают вопросы оценки устойчивости почв к этим факторам. Почвы – открытые буферные динамические системы, связанные с окружающей средой потоками вещества и энергии. Поэтому, по мнению М.А. Глазовской, устойчивость почв – это способность их возвращаться в исходное состояние после возмущения (воздействия антропогенного фактора) и сохранять производительную функцию в социально-экономической системе.

Способность почвы к сохранению рН почвенного раствора при добавлении к ней кислоты или щелочи называется буферностью почв к кислотам и основаниям. Буферность почв к кислотам (кислотным осадкам) оценивается по величине изменения рН ( $\Delta\text{pH}$ ) при воздействии 1 ммоль хлороводородной кислоты на 10 г почвы (табл. 2.5).

## Буферность почв к кислотам

$\Delta \text{pH}$	Буферность почв
$> 3,5$	Очень низкая
$3,5 - 2,5$	Низкая
$2,5 - 1,5$	Средняя
$1,5 - 1,0$	Выше средней
$< 1,0$	Высокая
Не снижается	Очень высокая

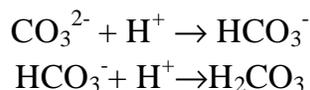
Кислотно-основная буферность почвенного раствора обусловлена присутствием в нем буферных систем, содержащих слабую кислоту и ее соль  $\text{HAn}$  и  $\text{KtAn}$  или слабое основание и его соль  $\text{KtOH}$  и  $\text{KtAn}$ .

$\text{HAn}$  (слабая кислота) и  $\text{KtAn}$  (соль данной слабой кислоты).

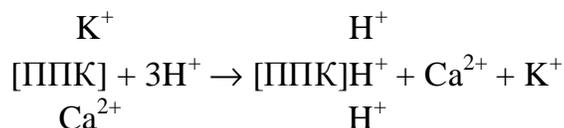
$\text{KtOH}$  (слабое основание) и  $\text{KtAn}$  (соль данного слабого основания).

Природа буферности почв к кислотам обусловлена определенным характером взаимодействия кислот с компонентами почвы и зависит от ее исходной кислотности.

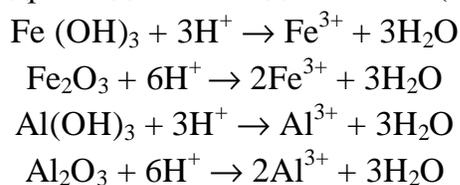
Буферность почв к кислотным выпадениям при  $\text{pH}$  почвенного раствора  $8,2 - 6,2$  связана с взаимодействием кислот с карбонатами почв:



В области  $\text{pH}$   $4,2 - 5,0$  буферность к кислотам обусловлена обменными реакциями и вытеснением ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{K}^+$  из почвенного поглощающего комплекса (ППК)



В области  $\text{pH}$  почвенного раствора менее  $4,2$  устойчивость к кислотам связана с растворением гидроксидов и оксидов железа (III) и алюминия:



В широком диапазоне рН нейтрализующее действие на кислоты оказывают органические вещества почв, буферность которых на порядок превышает буферность минеральных компонентов почвы. Наибольшей буферностью к кислотам обладают хорошо гумусированные карбонатные почвы, богатые тонкодисперсными глинистыми минералами, с высокой емкостью катионного обмена и с преобладанием среди обменных катионов кальция и магния.

Метод основан на потенциометрическом измерении рН почвенного раствора после добавления к почве определенного количества хлороводородной кислоты.

#### Аппаратура и реактивы

Хлороводородная кислота, 0,1 М раствор.

Иономер универсальный с системой стеклянного и хлорсеребряного электродов.

Магнитная мешалка или ротатор.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Химические стаканы вместимостью 150 мл – 4 шт.

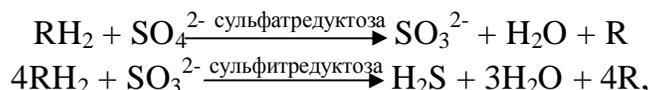
#### Ход работы

В химические стаканы на 150 мл переносят по 20 г почвы. Почву предварительно высушивают до воздушно-сухого состояния, измельчают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с диаметром отверстий 1,0 мм. К почве в первом стакане добавляют 50 мл дистиллированной воды, а во втором стакане – 20 мл 0,1 М раствора хлороводородной кислоты (2 ммоль) и 30 мл дистиллированной воды. Обе пробы перемешивают в течение часа на ротаторе или магнитной мешалке. После отстаивания в течение 10 мин по 25 мл жидкости над осадком из каждого стакана осторожно сливают в чистый сухой стакан и измеряют рН почвенных вытяжек на иономере в системе стеклянного и хлоридсеребряного электродов. Оценивают изменение рН после добавления кислоты и буферность почв к кислотным осадкам (см. табл. 2.5) и объясняют механизм буферного действия исследуемой почвы.

$$\Delta pH = pH_{\text{контр}} - pH_{\text{нсл}}$$

### 2.6.10. Определение содержания сульфид-ионов в почвах, загрязненных нефтепродуктами

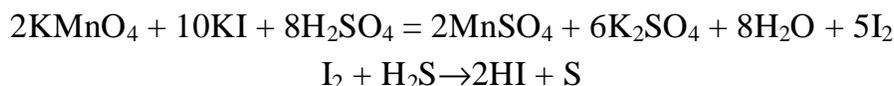
При загрязнении нефтепродуктами изменяются окислительно-восстановительный и воздушный режимы почв. В анаэробных условиях сульфаты восстанавливаются до сульфидов при участии ферментов сульфатредуктазы и сульфитредуктазы.



где  $\text{RH}_2$  – восстановленная форма органического вещества – донора водорода.

Эти процессы приводят к накоплению в почвах сероводорода и сульфид-ионов, токсичных для многих педобионтов. Кроме того, накопление в почвах сульфид-ионов способствует их подщелачиванию. ПДК сероводорода в почвах – 0,4 мг/кг.

Определение основано на окислении сероводорода йодом, выделившимся при взаимодействии йодида калия с  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде



Нижний предел обнаружения – 0,32 мг/кг почвы. Точность измерения – 25 %, измеряемые концентрации – 0,32 – 2300 мг/кг.

Мешающее влияние ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  устраняют добавлением комплексона III.

#### Аппаратура и реактивы

Магнитная мешалка или аппарат для встряхивания.

Бюретки вместимостью 5 мл – 2 шт.

Конические колбы вместимостью 250 мл – 2 шт.

Пипетки вместимостью 1 и 2 мл.

Пипетка или цилиндр вместимостью 50 мл.

Бюкс.

Воронка диаметром 7 – 10 см.

Перманганат калия, 0,01 М раствор.

Тиосульфат натрия, 0,05 М раствор.

Йодид калия, 10 %-ный раствор.

Комплексон III, 0,05 М раствор.  
Кислота серная,  $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ; разбавленная 1:3.  
Крахмал растворимый, 1 %-й раствор.  
Фильтровальная бумага.  
Сульфат натрия, 0,1 М раствор

#### Ход анализа

Помещают 25,0 г почвы в коническую колбу, приливают 50 мл 0,1 М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Колбу закрывают пробкой и встряхивают 10 – 15 мин. Затем суспензию фильтруют через складчатый фильтр, собирая фильтрат в коническую колбу на 250 мл. В колбу для титрования добавляют 2 мл 0,05 М комплексона III, несколько капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) и 1 мл 10 %-ного раствора KI. Содержимое колбы энергично взбалтывают и приливают из бюретки 0,01 М раствор  $\text{KMnO}_4$  до появления желтой окраски  $\text{I}_2$ . Непро-реагировавший с  $\text{H}_2\text{S}$  йод оттитровывают раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до слабо-желтой окраски. Затем в колбу добавляют 0,5 мл раствора крахмала и до-титровывают до исчезновения синей окраски.

Разность между объемами прилитого 0,01 М раствора  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованного на титрование ( $V$ ), соответствует количеству 0,01 М раствора йода, израсходованного на окисление  $\text{H}_2\text{S}$  в 100 мл фильтрата. 1 мл 0,01 М раствора йода соответствует 0,17 мг  $\text{H}_2\text{S}$ .

Отсюда концентрация сероводорода во влажной почве  $C_{\text{вл}}$ , мг/кг, будет равна:

$$C_{\text{вл}} = \Delta V \cdot 0,17 \cdot 1000/a,$$

где  $a$  – навеска почвы, г.

Одновременно с определением  $\text{H}_2\text{S}$  проводят оценку влажности почвы для пересчета результатов на абсолютно сухую почву.

#### *Определение влажности почвы*

Для определения влажности почвы чистый бюкс выдерживают в сушильном шкафу при температуре 100 – 105 °С до постоянной массы (около часа). При этом крышечка бюкса должна быть открыта! Массу бюкса устанавливают взвешиванием на аналитических весах. В сухой взвешенный бюкс помещают 20 г почвы. Массу почвы определяют на аналитических весах. Бюкс с почвой помещают в сушильный шкаф с температурой 105 °С и выдерживают около трех часов. Высушенную почву переносят в эксика-

тор и через 20 – 30 мин бюкс закрывают крышкой. После остывания навески бюкс с почвой взвешивают на аналитических весах. Высушивание продолжают до постоянной массы.

Влажность почвы  $W$ , вычисляют по формуле, %

$$W = \frac{(m_1 - m_0)100}{(m_0 - m)},$$

где  $m_1$  – масса влажной почвы с бюксом, г.

$m_0$  – масса высушенной почвы с бюксом, г.

$m$  – масса бюкса, г.

Вычисления проводят с точностью до 0,1 %. Концентрацию  $H_2S$  в абсолютно сухой почве  $C$  рассчитывают по формуле

$$C = C_{\text{вл}} K,$$

где  $K$  – коэффициент пересчета на абсолютно сухую почву:

$$K = 100/(100 - W).$$

### **2.6.11. Определение подвижных форм хлоридов в почвах**

Хлор в почвах встречается в виде легко-растворимых хлоридов:  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $FeCl_3$  и других. Хлорид-ион может удерживаться в почве в виде обменного аниона почвенного поглощающего комплекса. Находящиеся в почвенном поглощающем комплексе анионы способны эквивалентно обмениваться на анионы взаимодействующего с почвой раствора.

Основная часть обменных анионов находится в почвах на поверхности гидроксидов железа и алюминия, которые в условиях кислой реакции среды имеют положительный заряд. Уровни содержания хлоридов в почвах колеблются в пределах от 1 – 10 мг на 1 кг почвы (в гумидных областях) до нескольких процентов (в засоленных почвах). Миграция и накопление соединений хлора в почвах зависят от температурного и водного режимов территории. Максимальное накопление характерно для бессточных впадин аридных районов.

Негативные экологические последствия избыточного содержания хлоридов в почве возможны в виде ухудшения физико-химических свойств почвы, загрязнения грунтовых и поверхностных вод и проявления токсичности почв для многих сельскохозяйственных культур.

В почвы сельскохозяйственного назначения хлорид-ионы могут попадать вместе с калийными удобрениями (KCl), хлорорганическими пестицидами и атмосферными осадками. В почвы городских ландшафтов хлорид-ионы могут попадать с атмосферными осадками и со средствами борьбы с гололедом на городских улицах (хлориды натрия, кальция и др.)

Хлорид-ионы из почвы легко усваиваются растениями. В небольших количествах хлориды необходимы растениям для нормального протекания процесса фотосинтеза. В больших дозах они оказывают негативное влияние на большинство растений умеренных широт.

Растений, испытывающих недостаток хлора, в природе не отмечено. Высокое содержание хлоридов в почве и легкое их поступление в растения может, с одной стороны, оказывать негативное влияние посредством снижения поступления других жизненно важных анионов, а с другой стороны, при высоких концентрациях хлориды могут оказывать и прямое токсическое действие на растения. Например, установлено, что хлориды тормозят синтез крахмала и тем самым ухудшают качество клубней картофеля. Поэтому хлорид калия в качестве удобрения рекомендуют вносить в почву осенью.

Учитывая, что хлориды не образуют прочных комплексных связей с минералами и органическими компонентами почвы и слабо сорбируются на поверхности почвенного поглощающего комплекса, их можно извлекать всеми слабокислыми или нейтральными, не содержащими хлоридов экстрагентами, применяемыми для извлечения подвижных форм других микроэлементов. Нельзя использовать концентрированные растворы кислот, так как они разрушают минералы, в состав которых входят хлориды. Для ионометрического определения хлоридов в почве их можно экстрагировать водой и слабыми растворами  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$  и  $CH_3COONH_4$ .

В ГОСТ 26425-85 для определения хлорид-ионов электрометрическими методами рекомендованы прямая ионометрия и ионометрическое титрование. При использовании метода прямой ионометрии измеряют разность потенциалов между электродом, селективным к хлорид-ионам, и вспомогательным электродом сравнения. Она зависит от активности хлорид-ионов в анализируемом растворе. В качестве вспомогательного используют хлоридсеребряный электрод. Чтобы хлорид-ионы не попали в

анализируемый раствор из солевого контакта электрода сравнения, его нельзя опускать в анализируемый раствор. Поэтому его помещают в стакан с раствором нитрата калия, стаканы с анализируемым раствором и электродом сравнения соединяют специальным электролитическим мостиком, заполненным раствором  $\text{KNO}_3$ .

Потенциал хлорид-селективного электрода  $E$  зависит от активности хлорид-ионов в анализируемом растворе:

$$E = E_0 - 0,059 \lg a(\text{Cl}).$$

### Аппаратура и реактивы

Иономер универсальный с системой хлоридселективного и хлоридсеребряного электродов.

Мерные колбы вместимостью 50 мл – 4 шт.

Конические колбы вместимостью 250 мл – 4 шт.

Химические стаканы вместимостью 150 мл – 2 шт.

Воронки диаметром 15 см.

Пипетки вместимостью 5 и 50 мл.

Фильтры бумажные (синяя лента).

$\text{NaNO}_3$  или  $\text{KNO}_3$  – 0,1 М растворы.

Стандартный 0,1 М раствор  $\text{KCl}$  в 0,1 М растворе  $\text{NaNO}_3$  или  $\text{KNO}_3$ .

### Построение градуировочного графика

В мерных колбах вместимостью 50 мл готовят из 0,1 М раствора  $\text{KCl}$  путем последовательного разбавления 0,1 М раствором  $\text{KNO}_3$  или  $\text{NaNO}_3$  растворы с концентрацией 0,01; 0,001 и 0,0001 моль/л.

Растворы поочередно переносят в химический стаканчик, в который осторожно опускают хлоридселективный электрод, предварительно промытый дистиллированной водой, и солевой мостик, заполненный раствором  $\text{KNO}_3$ . Другой конец солевого мостика находится в стакане с 0,1 М раствором  $\text{KNO}_3$ . Через 3 мин измеряют разность потенциалов между электродами. Измерения целесообразно начинать с растворов наименьшей концентрации.

По результатам измерений строят градуировочный график в координатах  $E$ , мВ –  $p\text{Cl}$ ; ( $p\text{Cl} = -\lg a_{\text{Cl}}$ ).

## Ход анализа

В сухую коническую колбу вместимостью 250 мл переносят 10 г воздушно-сухой почвы, предварительно растертой в фарфоровой ступке и пропущенной через сито с диаметром отверстий 1 – 2 мм. В колбу с навеской почвы с помощью пипетки добавляют 50 мл 0,1 М раствора  $\text{KNO}_3$ . Колбу закрывают резиновой пробкой, и содержимое колбы энергично взбалтывают в течение 3 мин. Фильтруют суспензию через двойные складчатые фильтры. Размер складчатого фильтра должен соответствовать размеру воронки, т.е. лежать на 0,5 – 1,0 см ниже ее края.

Суспензию выливают на фильтр, стараясь перенести возможно большее количество почвы. Первые порции фильтрата (около 10 мл) собирают в химический стаканчик, затем выбрасывают.

Полученный фильтрат переносят в химический стакан и измеряют разность потенциалов так же, как при построении градуировочного графика.

По градуировочному графику находят значение  $pCl$  и рассчитывают содержание хлорид-ионов в почве (мг/кг) по формуле:

$$X = \frac{C M V_0 \cdot 1000}{a},$$

где  $C$  – концентрация фторидов в анализируемой пробе, моль/л;

$M$  – молярная масса фторид-ионов, г/моль;

$V_0$  – объем воды, взятой для получения водной вытяжки, мл;

$a$  – навеска почвы, г.

## 2.7. Задачи

### 2.7.1. Решение типовых задач

1. В стандартных растворах соли  $\text{KNO}_3$  были измерены потенциалы нитратселективного электрода относительно хлорсеребряного электрода и получены следующие данные:

$C(\text{NO}_3^-)$ , моль/л	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$E$ , мВ	80	120	160	210

По полученным данным построили градуировочный график в координатах  $E - pNO_3^-$ . Навеску почвы массой 20 г растворили в 50 мл 1 %-ного раствора алюмокалиевых квасцов, взболтали на ротаторе и измерили электродный потенциал в полученной суспензии в условиях построения градуировочного графика. Получили значение  $E_x = 155$  мВ.

Определить концентрацию нитратов в почве.

*Решение*

1) по градуировочному графику находим  $pNO_3^-$  и вычисляем  $C(NO_3^-)$ , моль/л:

$$pNO_3^- = 4, \text{ значит } C(NO_3^-) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

2) рассчитываем концентрацию нитратов в почве:

$$X = \frac{C(NO_3^-) \cdot M(NO_3^-) \cdot V_0 \cdot 1000}{a},$$

где  $C(NO_3^-)$  – найденная концентрация  $NO_3^-$ , моль/л;

$M(NO_3^-)$  – молярная масса  $NO_3^-$ , г/моль;

$V_0$  – объем раствора для извлечения нитратов, мл;

$a$  – навеска почвы, г.

$$X = \frac{1 \cdot 10^{-4} \cdot 62 \cdot 50 \cdot 1000}{20} = 1,55.$$

2. При определении марганца в почве после соответствующей обработки навески массой 0,2025 г получили 100 мл раствора, содержащего ионы  $MnO_4^-$ . Измерили оптическую плотность этого раствора при длине волны 540 нм и получили значение  $A_x = 0,320$ . Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100,0 мл внесли 10,00; 15,00; 20,00 мл стандартного раствора перманганата с содержанием марганца  $T_{Mn} = 109,0$  мкг/мл. Получили следующие значения оптической плотности

$V$ , мл	10,00	15,00	20,00
$A$	0,23	0,35	0,47

Определить массовую долю марганца в почве, %.

*Решение*

1) рассчитываем концентрации стандартных растворов после разбавления:

$$C_1 = T_{\text{Mn}} V_1 / 100 = 109,0 \cdot 10 / 100 = 10,90 \text{ мкг/мл};$$

$$C_2 = T_{\text{Mn}} V_2 / 100 = 109,0 \cdot 15 / 100 = 16,40 \text{ мкг/мл};$$

$$C_3 = T_{\text{Mn}} V_3 / 100 = 109,0 \cdot 20 / 100 = 21,80 \text{ мкг/мл};$$

2) строим градуировочный график в координатах  $A - C$ , используя полученные данные. По градуировочному графику находим концентрацию марганца в анализируемой пробе:  $C_{\text{Mn}} = 15,0 \text{ мкг/мл}$ ;

3) рассчитываем массовую долю марганца в исследуемой почве:

$$\omega = \frac{C \cdot 10^{-6} \cdot V_{\text{к}} \cdot 100}{a},$$

где  $C$  – найденная концентрация марганца, мкг/мл;

$V_{\text{к}}$  – объем колбы, мл;

$a$  – масса навески, г.

$$\omega = \frac{15,0 \cdot 10^{-6} \cdot 100,0 \cdot 100}{0,2025} = 0,74 \%$$

3. Молярный коэффициент светопоглощения дитизоната меди (II) в тетрахлориде углерода при  $\lambda_{\text{эфф}} = 550 \text{ нм}$  равен  $4,52 \cdot 10^4$ .

Из навески образца почвы массой 1,00 г получают 25,00 мл раствора дитизоната в  $\text{CCl}_4$  и измеряют оптическую плотность в кювете с рабочей длиной  $l = 5,0 \text{ см}$ . Минимальное значение оптической плотности  $A = 0,020$ . Какую минимальную концентрацию (% , мг/кг) меди в почве можно определить по этой методике?

*Решение*

1) находим концентрацию меди в анализируемом растворе:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C,$$

где  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения,  $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ;

$l$  – длина светопоглощающего слоя, см;

$C$  – концентрация фотометрической формы, моль/л.

$$C = A / (\varepsilon \cdot l) = 0,020 / (4,52 \cdot 10^4 \cdot 5) = 8,849 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л};$$

2) находим массу меди в анализируемой навеске:

$$m = C M V = 8,849 \cdot 10^{-8} \cdot 63,55 \cdot 0,025 = 14,06 \cdot 10^{-8} \text{ г};$$

3) находим массовую долю меди в почве:

$$\omega = 14,06 \cdot 10^{-8} \cdot 100 / 1,00 = 1,4 \cdot 10^{-5} \%$$

и содержание меди, мг / кг, почвы:

$$X = 14,06 \cdot 10^{-8} \cdot 1000 \cdot 1000 / 1,00 = 14,06 \cdot 10^{-2} \text{ мг/кг.}$$

4. При определении железа в почве для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл поместили 5,00; 8,00 и 10 мл стандартного раствора железоммонийных квасцов с концентрацией железа 0,05 мг/мл, добавили HCl (1:1) и KCNS, довели водой до метки и измерили оптические плотности при 495 нм.

Получили следующие результаты:

V, мл	5,00	8,00	10,00
A	0,365	0,595	0,750

Раствор после соответствующей обработки почвы собрали в мерную колбу на 100 мл и разбавили водой до метки. Аликвотную часть (10 мл) перенесли в мерную колбу на 50 мл, добавили HCl, KCNS и воды до метки. Оптическая плотность полученного раствора при 495 нм равна 0,460.

Рассчитать концентрацию железа (III) в почве (X, мг/кг), если навеска почвы, взятая для анализа, равна 20,100 г.

*Решение*

1) рассчитываем концентрации стандартных растворов железа (III) после разбавления, мг/мл:

$$C_1 = V_1 T_{\text{Fe}} / 50 = 5 \cdot 0,05 / 50 = 0,005 \text{ мг/мл,}$$

$$C_2 = 8 \cdot 0,05 / 50 = 0,018 \text{ мг/мл,}$$

$$C_3 = 10 \cdot 0,05 / 50 = 0,010 \text{ мг/мл;}$$

2) строим градуировочный график в координатах A – C, используя полученные данные, и находим концентрацию железа (III) в анализируемой пробе:  $C_x = 0,062$  мг/мл.;

3) находим массу железа в анализируемой пробе, мг:

$$m_{\text{Fe}} = V_0 C_x V_k / V_{\text{ал}} = 100 \cdot 0,0062 \cdot 50 / 10 = 3,1 \text{ мг;}$$

4) находим содержание железа в почве, мг/кг:

$$X = m \cdot 1000 / a = 3,1 \cdot 1000 / 20,100 = 154,2 \text{ мг/кг.}$$

5. Для определения марганца (II) в почве комплексонометрическим методом навеску перевели в мерную колбу вместимостью 200 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора после устранения влияния мешающих катионов затрачено 2,42 мл 0,005 М раствора комплексона (III) в присутствии индикатора хромогена черного ЕТ. Вычислить концентрацию Mn (II) в почве ( $X$ , мг/кг), если масса навески равна 20,05 г.

*Решение*

$$X = \frac{C V M V_0 \cdot 1000}{a V_{\text{ал}}},$$

где  $C$  – концентрация комплексона (III), моль/л;

$V$  – объем комплексона, пошедший на титрование, мл;

$M$  – молярная масса марганца, моль/л;

$V_0$  – объем пробы, мл;

$V_{\text{ал}}$  – объем аликвоты для титрования, мл;

$a$  – масса навески почвы, г

$$X = \frac{0,005 \cdot 2,42 \cdot 55 \cdot 200 \cdot 1000}{20,05 \cdot 20} = 331,9 \text{ мг/кг.}$$

6. При определении никеля в почве промзоны машиностроительного завода фотоколориметрическим методом с диметилглиоксимом навеску почвы массой 5,4500 г после соответствующей обработки перевели в колбу на 200,00 мл. 10 мл полученного раствора перенесли в мерную колбу на 100 мл и подготовили для фотометрирования. Оптическая плотность исследуемого раствора, найденная по градуировочному графику, построенному в условиях анализа образца почвы, соответствовала 15 мкг/100 мл раствора. Вычислите содержание никеля в почве ( $X$ , мг/кг).

*Решение*

$$X = V_0 C_{\text{Ni}} / (V_{\text{ал}} a),$$

где  $V_0$  – объем пробы, мл;

$C_{\text{Ni}}$  – концентрация никеля, найденная по градуировочному графику, моль/л;

$V_{\text{ал}}$  – объем аликвоты для фотометрирования, мл;

$a$  – масса навески, г

$$X = 200 \cdot 15 / (10 \cdot 5,4500) = 55,05 \text{ мг/кг.}$$

7. При определении кальция в почве комплексонометрическим методом к навеске почвы массой 10,00 г прилили 250 мл воды, отфильтровали. На титрование 50 мл полученного фильтрата при рН 12 в присутствии мурексида пошло 0,68 мл 0,002 М раствора комплексона (III). Вычислите концентрацию кальция в почве (X, мг/кг).

*Решение*

$$X = \frac{V_0 \cdot M \cdot C \cdot V \cdot 1000}{V_{ал} \cdot a},$$

где  $V_0$  – объем прибавленной к почве воды, мл;

$M$  – молярная масса кальция, г/моль;

$C$  – концентрация раствора комплексона (III), моль/л;

$V$  – объем титранта, пошедший на титрование, мл;

$V_{ал}$  – объем аликвоты для титрования, мл;

$a$  – масса навески, г.

$$X = \frac{250 \cdot 40 \cdot 0,002 \cdot 0,68 \cdot 1000}{50 \cdot 10} = 272 \text{ мг/кг.}$$

### 2.7.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Для определения подвижных форм сульфатов в почве навеску почвы массой 5,000 г обработали 250 мл воды; 25 мл полученного раствора перевели в мерную колбу на 50 мл и подготовили для анализа. Для построения градуировочного графика приготовили стандартные растворы сульфата натрия. При измерении потенциала сульфат-селективного электрода относительно хлоридсеребряного получили следующие результаты:

$C(\text{SO}_4^{2-})$ , моль/л	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
$E$ , мВ	60	110	150	190

По градуировочному графику, построенному в координатах  $E - p \text{SO}_4^{2-}$ , найдено значение электродного потенциала в анализируемой пробе:  $E = 175$  мВ. Вычислите концентрацию подвижных форм  $\text{SO}_4^{2-}$  в анализируемой почве (мг/кг).

2. Для определения подвижных форм сульфатов в почве навеску почвы массой 1,0220 г обработали 25 мл воды и сульфат-ионы оттитровали потенциометрически 0,05 М раствором  $\text{BaCl}_2$  в системе сульфатселективного и хлоридсеребряного электродов. Получили следующие данные:

V, мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,2	2,5	3,0	3,5	4,0
E, мВ	240	250	270	300	350	400	425	440	450

Построить кривую титрования и рассчитать концентрацию сульфат-ионов в почве (мг/кг, % (мас.)).

3. Для определения подвижных форм железа (III) в почве проводят извлечение его из почвы 1 М раствором хлорида калия. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100,00 мл, добавляют сульфосалициловую кислоту, ацетатный буфер и разбавляют дистиллированной водой до метки. Измеряют оптическую плотность при  $\lambda_{\text{эфф}} = 420$  нм ( $\epsilon = 6,0 \cdot 10^3$ ) и длине поглощающего слоя  $l = 1$  см.

Рассчитать массу навески почвы для анализа, если оптимальное значение измеряемой оптической плотности равно 0,435, а массовая доля подвижных форм железа в почве составляет  $2,1 \cdot 10^{-3}$  %.

4. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса  $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$  в изоамиловом спирте при  $\lambda_{\text{эфф}} = 475$  нм равен  $\epsilon = 1,5 \cdot 10^4$ . Из навески почвы массой 20,00 г извлекают молибден в колбу вместимостью 200 мл оксалатным буфером. Отбирают 150 мл фильтрата и после соответствующей обработки экстрагируют образовавшийся комплекс  $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$  15 мл изоамилового спирта. Экстракт фотометрируют в кювете с рабочей длиной  $l = 3$  см. Минимальную измеряемую оптическую плотность принять равной 0,02. Вычислить минимальную долю (%) молибдена в почве, которую можно определить этим методом.

5. При определении хрома в почве промзоны гальванического цеха навеску почвы массой 0,2025 г после соответствующей обработки для перевода хрома в дихромат-ионы перенесли в мерную колбу на 100 мл и измерили оптическую плотность фильтрата при  $\lambda_{\text{эфф}} = 432$  нм. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100,00 мл поместили 10,00; 15,00 и 20,00 мл стандартного раствора дихро-

мата, содержащего 0,0001 г/мл Cr. Рассчитать концентрацию хрома в исследуемой почве (% , мг/кг) по следующим данным:

V, мл $K_2Cr_2O_7$	10	15	20
$A_{\text{станд}}$	0,430	0,600	0,780

$$A_{\text{иссл}} = 0,720.$$

6. Для фотометрического определения валового содержания висмута в почвах стиомочевинной навеску почвы массой 1,00 г обработали соответствующим образом и фильтрат собрали в мерную колбу вместимостью 100,00 мл. Для фотометрирования 10 мл полученного раствора перенесли в мерную колбу вместимостью 50 мл и подготовили для фотометрирования. Оптическая плотность исследуемого раствора, найденная по градуировочному графику, построенному в условиях анализа почвы, соответствовала 0,3 мкг  $Bi$  / 50 мл раствора. Вычислите концентрацию висмута в почве в процентах и миллиграммах на килограмм.

7. Для определения подвижных форм алюминия в почве в мерные колбы вместимостью 100,00 мл внесли известные количества алюминия, хромазуrol S и соответствующие реагенты, разбавили до метки водой и получили следующие данные:

$C_{Al}$ , мкг/100 мл	0	20	40	60	80
$A$	-	0,11	0,21	0,30	0,40

Для извлечения подвижных форм алюминия 0,5 г почвы обработали 20 мл раствора  $KCl$ , фильтрат собрали в мерную колбу на 100 мл и разбавили дистиллированной водой до метки; 10 мл полученного раствора перенесли в мерную колбу на 100,00 мл, добавили необходимые реагенты и фотометрировали. Найденное значение оптической плотности:  $A_x = 0,25$ . Вычислите содержание подвижных форм алюминия в исследуемой почве, мг/кг.

8. В стандартных растворах соли NaF были измерены электродные потенциалы фторидселективного электрода относительно хлоридсеребряного электрода и получены следующие данные:

$C(F)$ , моль/л	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
$E$ , мВ	110	180	270	350

К навеске почвы массой 20 г прибавили 100 мл дистиллированной воды и отфильтровали. Отобрали 20 мл фильтрата и измерили потенциал эдс в условиях построения градуировочного графика. Получили значение  $E_x = 230$  мВ. Вычислите концентрацию фторидов в почве, мг/кг.

9. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100,0 мл поместили 5,00; 10,00; 12,00; 15,00; 20,00 мл стандартного раствора Mn (II), содержащего 10,5 мг/мл марганца. Окислили Mn (II) до  $MnO_4^-$ , разбавили водой до метки и измерили оптическую плотность растворов при  $\lambda_{эфф} = 533$  нм. Получили следующие данные:

$V$ , мл	5,00	10,00	12,00	15,00	20,00
$A$	0,180	0,200	0,240	0,310	0,420

Навеску почвы массой 5,00 г обработали серной кислотой, фильтрат собрали в мерную колбу вместимостью 100,0 мл. В 25 мл полученного фильтрата окислили Mn (II) до  $MnO_4^-$ , измерили оптическую плотность как при построении градуировочного графика и получили значение оптической плотности  $A_x = 0,085$ . Вычислить массовую долю марганца в почве и его содержание, мг/кг.

10. При комплексонометрическом определении железа (III) в почве навеску массой 5 г растворили в 20 мл 1,0 М  $H_2SO_4$ , отфильтровали и собрали фильтрат в коническую колбу, добавили 5 мл 0,5 М сульфосалициловой кислоты, довели рН до 2,0, нагрели до 70 °С и оттитровали 0,003 М раствором комплексона (III). Вычислите содержание железа в почве, % и мг/кг.

11. Рассчитать чувствительность определения меди в почве (определяемый минимум, мкг) по реакции с диэтилдитиокарбаматом (состав комплекса  $\text{CuR}$ ) при  $\lambda = 436$  нм, если толщина поглощающего слоя  $l = 5$  см, а минимальный объем окрашенного раствора  $V = 25$  см<sup>3</sup>. Молярный коэффициент поглощения окрашенного комплекса  $\epsilon = 1,28 \cdot 10^4$ . Минимальная величина оптической плотности, измеряемая прибором, равна 0,01.

12. Для определения никеля навеску почвы обрабатывают соответствующими реагентами, фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют раствор до метки дистиллированной водой. В колбу вместимостью 50 мл переносят 5 мл фильтрата, добавляют необходимые реактивы и разбавляют водой до метки. Полученный раствор фотометрируют в кювете с рабочей длиной 10 мм при  $\lambda = 470$  нм ( $\epsilon = 1,3 \cdot 10^4$ ). Вычислить массу навески почвы для анализа, если оптимальное значение измеряемой оптической плотности равно 0,400, а предполагаемая концентрация никеля в почве равна 100 мг/кг.

13. Образец почвы, взятой из промзоны металлургического комбината, массой 1,000 г растворили в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , фильтрат собрали в мерной колбе вместимостью 100,00 мл. В мерную колбу на 50 мл перенесли 20 мл фильтрата, добавили реагенты для получения окрашенного комплекса меди и разбавили дистиллированной водой до метки. Измерили оптическую плотность окрашенного раствора в кювете с рабочей длиной  $l = 50$  мм при оптимальной длине волны ( $\epsilon = 4,5 \cdot 10^4$ ). Получили значение  $A_x = 0,365$ . Определить содержание меди (%) в образце почвы.

Для определения концентрации свинца в городской почве взяли навеску почвы массой 5,000 г, после соответствующей обработки фильтрат собрали в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и довели объем до метки. Для получения окрашенного раствора в мерную колбу на 50 мл перенесли 5,0 мл фильтрата, добавили необходимые реагенты, разбавили раствор в колбе до метки и фотометрировали в кювете с рабочей длиной  $l = 10$  см при длине волны  $\lambda = 490$  нм ( $\epsilon = 1,5 \cdot 10^4$ ). Вычислить концентрацию свинца в почве, мг/кг.

### **3. МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ, СТОЧНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОД**

#### **3.1. Характеристика природных вод как объектов анализа**

Природные водоемы служат естественным аккумулятором большинства загрязняющих веществ, поступающих непосредственно в атмосферу или литосферу. Это связано с глобальным круговоротом воды, способностью воды растворять различные газы и минеральные вещества, а также с тем, что любой водоем служит своего рода ямой, куда вместе с потоками воды смываются с суши всевозможные твердые частицы. Кроме того, вода в силу широкого использования в быту, сельском хозяйстве, промышленности подвержена постоянному непосредственному антропогенному загрязнению. Эта использованная человеком сточная вода вновь поступает в природные водоемы без очистки или после неполной очистки.

Во все водные системы загрязняющие вещества поступают в растворенном или суспензированном состоянии. Попадая в водную систему, они растворяются в ней и переносятся за счет движения водных масс, другие адсорбируются на взвешенных частицах и оседают на дно, третьи могут вовлекаться в биологические циклы и переноситься различными организмами. Распределение веществ в воде зависит от многих локальных условий: скорости и характера движения воды, осадков, наносов, физико-химических свойств загрязняющих веществ, их устойчивости в воде и т.п.

В загрязненной воде имеются две зоны концентрирования – придонный осадок и поверхностная пленка.

На дно оседают нерастворимые в воде соединения, а сам осадок является сорбентом многих веществ. Например, нерастворимые в воде хлорорганические соединения оседают на дне и сохраняются там длительное время. Поэтому химический состав донных отложений позволяет получить общую картину загрязнения водоема за длительный период.

Поверхностная пленка – особая область, ее толщина 50 – 500 мкм. В поверхностной пленке протекают равновесные процессы массообмена ме-

жду воздухом и водой. Установлено, что в поверхностной пленке толщиной 100 – 150 мкм концентрируется множество загрязняющих веществ: синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), нефтепродукты, тяжелые металлы и др.

В случае образования поверхностных пленок, содержащих нефтяные углеводороды и СПАВ, нарушается газообмен на границе воздух – вода, что пагубно отражается на состоянии гидробиоцинозов.

Природные воды представляют собой сложные растворы различных веществ: минеральных солей, органических соединений, газов. Химические соединения, содержащиеся в природных водах, принято делить на шесть групп. В табл. 3.1. представлены эти соединения, их содержание в природных водах, источники поступления, экологическая характеристика и показатели превышения естественного уровня содержания их в воде водоемов.

Таблица 3.1

*Основные компоненты природных вод*

№ п/п	Названия групп	Состав	Источники поступления (загрязнения)	Показатели превышения естественного уровня содержания
1	Макрокомпоненты	$K^+$ , $Na^+$ , $Ca^{++}$ , $Mg^{++}$ , $Cl^-$ , $SO_4^{2-}$ , $HCO_3^-$ , $CO_3^{=}$	Горные породы, минералы, почвы, сточные воды, аэровыпадения	Увеличение ионной силы, электропроводности, жесткости, pH
2	Растворенные газы	$O_2$ , $N_2$ , $CO_2$ , $CH_4$ , $H_2S$ , $NH_3$ и др.	Из воздуха и в результате разложения органических остатков в анаэробных условиях	Снижение концентрации растворенного кислорода
3	Биогенные вещества	Соединения N, P, K, S, (Si, Fe, коллоиды)	Аэровыпадения, почвенный сток, сточные воды, промышленные и сельхозпредприятия, хозяйственно-бытовые стоки, внутриводоемные процессы	Эвтрофикация водоемов, изменение видового состава гидробиоценозов
4	Микроэлементы	$Cu^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Br^-$ , $I^-$ , $F^-$ , тяжелые металлы	Горные породы и минералы	При недостатке и избытке – гибель некоторых видов гидробионтов

№ п/п	Названия групп	Состав	Источники поступления (загрязнения)	Показатели превышения естественного уровня содержания
5	Растворенные органические вещества	Гуминовые вещества, углеводы, аминокислоты, спирты, амины и др.)	Поверхностный сток, сточные воды предприятий пищевой промышленности (аллохтонные); продукты метаболизма и биохимического распада остатков гидробионтов (автохтонные)	Увеличение ХПК, БПК, перманганатной окисляемости, уменьшение концентрации растворенного кислорода
6	Токсические загрязняющие вещества	Тяжелые металлы, нефтепродукты, хлорорганические соединения, ПАУ, фенолы, цианиды и др.	Сточные воды, поверхностный сток, аэровыпадения	Изменение видового состава гидробиоценоза, снижение биологической продуктивности, аккумуляция в биоте, повреждения отдельных организмов, нарушение процессов самоочищения водоемов

### 3.2. Методы определения загрязняющих веществ в водоемах

В зависимости от природы и уровня содержания компонента при мониторинге вод используют химические, физико-химические, физические и биологические методы.

При определении содержания таких макрокомпонентов, как  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $O_2$ ,  $HCO_3^-$  используются различные химические титриметрические методы. Калий и натрий чаще всего определяют методами фотометрии пламени. Химические методы используют также при определении жесткости воды, БПК, ХПК, перманганатной окисляемости.

С появлением ионселективных электродов в мониторинге вод широко стали использовать потенциометрические методы. Ионметрия используется для определения нитратов, хлоридов, сульфатов, фторидов, калия и натрия.

Для определения микроэлементов и тяжелых металлов в настоящее время широко используют полярографические, атомно-абсорбционные, экстракционно-спектрофотометрические, фотометрические и флуориметрические методы (табл. 3.2).

Таблица 3.2

*Методы определения микроэлементов и тяжелых металлов  
в природных водах*

Элемент	ПДК, мг/л	Метод	Принцип метода
Бериллий	0,0002	Атомно-абсорбционный  Флуориметрический	Определение основано на селективном поглощении света при $\lambda = 294,9$ нм атомами Be при непламенной атомизации в графитовой кювете. Определение основано на реакции Be с морином с образованием соединения, флуорисцирующего при $\lambda = 365$ нм
Ванадий	0,1	Фотометрический	Определение основано на образовании соединения, окрашенного в желто-бурый цвет, при взаимодействии Be с 8-оксихинолином
Кадмий	0,01	Атомно-абсорбционный	Определение основано на селективном поглощении света при $\lambda = 228,8$ нм атомами Cd при непламенной атомизации в графитовой кювете
Кобальт	1,0	Фотометрический	Определение основано на образовании окрашенного в оранжево-розовый цвет комплексного соединения при взаимодействии Co с нитрозо-R-солью
Молибден	0,5	Фотометрический	Определение основано на образовании комплексного соединения при взаимодействии Mo с дитио-пирилпропиламином

Окончание табл. 3.2

Элемент	ПДК, мг/л	Метод	Принцип метода
Никель	0,1	Фотометрический  Поляррографический	Определение основано на образовании комплексного соединения Ni с диметилглиоксимом, окрашенного в розовый цвет. Метод основан на восстановлении Ni на ртутном капельном электроде в среде 1 М по NH <sub>4</sub> OH и NH <sub>4</sub> Cl
Ртуть	0,0005	Атомно-абсорбционный	Определение основано на восстановлении соединений Hg <sup>2+</sup> до металлической Hg и измерении атомной адсорбции резонансного излучения атомов Hg при $\lambda = 253,7$ нм
Свинец	0,03	Поляррографический	Метод основан на восстановлении Pb(II) на ртутном капельном электроде до свободного металла на фоне 1М ортофосфорной кислоты
Сурьма	0,05	Рентгено-флуоресцентный	Определение основано на измерении интенсивности вторичной рентгеновской флуоресценции после обработки пробы $\gamma$ -квантами
Хром (VI)	0,05	Фотометрический	Определение основано на образовании окрашенного комплекса Cr(VI) с дифенилкарбазидом
Цинк	0,1	Поляррографический	Метод основан на восстановлении Zn(II) на ртутном капельном электроде до свободного металла на фоне 1 М ортофосфорной кислоты
Цирконий		Фотометрический	Определение основано на образовании окрашенного в оранжевый цвет комплексного соединения, образующегося при взаимодействии Zr с пикрамин-арсином

Летучие загрязняющие вещества и многие органические соединения антропогенного происхождения в природных и сточных водах определяют методами газовой, газожидкостной хроматографии, полярографии, фотометрии и спектрофотометрии.

Так как перечень загрязняющих веществ в водоемах постоянно пополняется и на живые организмы они воздействуют одновременно, для интегральной оценки эффектов совместного воздействия всех химических факторов используют биологические методы – биоиндикацию и биотестирование.

### **3.3. Отбор, консервация и хранение проб**

При мониторинге вод важнейшим этапом является отбор проб, так как ошибки, возникшие вследствие неправильного отбора пробы, в дальнейшем исправить нельзя.

Отбор пробы, хранение, транспортировка и работа с ней должны проводиться так, чтобы не произошло изменений в содержании определяемых компонентов или в свойствах воды.

В зависимости от поставленных задач отбор проб может быть разовый или серийный. Отбирают простые и смешанные пробы. Простые пробы отбирают однократно, когда необходимы сведения о составе воды в конкретном случае. Смешанные пробы готовят из простых проб, отобранных либо одновременно в различных местах, либо в одном месте, но в разное время. Количество отобранной пробы воды, необходимое для анализа, указано в каждой методике и зависит от свойств определяемого компонента и от способа определения.

Отбор проб воды производится с помощью различных сосудов. Сосуд для отбора пробы должен быть чистым, его предварительно ополаскивают отбираемой пробой.

Наиболее часто для отбора проб воды используют батометры (бутылки Майера). На установленную глубину на подвесном тросике опускают бутылку, снабженную грузом и закрытую пробкой, к которой прикреплены дополнительный тросик, соединенный с основным. После достижения требуемой глубины резким рывком за тросик подвеса вытягивают пробку из горлышка бутылки, которую после заполнения водой поднимают при помощи основного подвесного тросика.

При мониторинге малых рек и ручьев пробы отбирают в местах наиболее сильного течения, лучше в фарватере течения. Пробу берут под поверхностью воды, лучше в верхней трети общей глубины (обычно 20 – 30 см над поверхностью). Стоячие воды неоднородны по качеству в различных местах и на различных глубинах. Поэтому при мониторинге водохранилищ, озер и прудов пробы следует отбирать из различных мест и с разных глубин глубинным пробоотборником.

Состав промышленных сточных вод зависит от хода производственных процессов и прочих условий. Поэтому однократного взятия пробы воды недостаточно. Обычно проводится отбор средней смешанной пробы (за час, смену, сутки) или же серийных проб по предварительно разработанному плану. По мере надобности проводится отбор согласованных проб в различных местах течения сточной воды.

Отобранные пробы должны быть сохранены от воздействия атмосферного воздуха и других загрязнений.

При анализе поверхностных и питьевых вод с целью сохранения постоянства их свойств и исследуемых компонентов после отбора проб проводят консервацию воды, так как при хранении пробы, транспортировке возможны потери легколетучих компонентов или изменение их состава вследствие реакций гидролиза, окислительно-восстановительных процессов и т.п. Универсального консервирующего вещества не существует, поэтому для полного анализа воды обычно отбирают пробу в несколько бутылей, в которых ее консервируют добавлением различных веществ. В качестве консервирующих веществ наиболее часто используются хлороводородная, азотная, серная кислоты, раствор ацетата натрия, хлороформ и др. В конкретных методиках указаны обычно необходимые консерванты и условия хранения проб.

Нельзя консервировать пробы для определения биохимического потребления кислорода (БПК) из-за возможности нарушения протекающих в них биохимических процессов.

Консервация не обеспечивает сохранения постоянного состава воды на неограниченное время, поэтому к анализу воды необходимо приступать в кратчайший срок.

### 3.4. Лабораторные работы

#### 3.4.1. *Определение содержания активного хлора в питьевой, природной и сточных водах*

Понятие “активный” хлор включает содержание свободного хлора, хлорноватистой кислоты, гипохлорит-ионов и хлораминов. ПДК “активного” хлора в питьевой воде 0,2 – 0,3 мг/л.

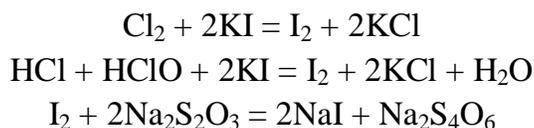
Хлор – дезинфицирующее и отбеливающее средство. Для ряда бактерий и вирусов минутное воздействие хлора, растворенного в воде, концентрацией менее 1 мг/л губительно. В текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности хлор используют для отбеливания сырья. В металлургии применяют хлор для хлорирующего обжига руд цветных металлов, в химической и фармацевтической промышленности – для хлорирования органических соединений.

Активный хлор содержится в дезинфицированной им питьевой воде, в сточных водах химических, металлургических, целлюлозно-бумажных и текстильных производств. В водоемы хлор поступает также с поверхностными стоками, так как соединения хлора широко применяются при производстве пестицидов, а также с бытовыми сточными водами, для обеззараживания которых, как правило, используют хлор.

В чистой воде концентрация “активного” хлора 2 мг/л не влияет на вкус и запах воды, но некоторые органические соединения, например фенол, придают неприятный запах и вкус воде даже при концентрации “активного” хлора менее 0,2 мг/л, так как при этом образуются хлорированные фенолы.

В водоемах рыбохозяйственного пользования хлор должен отсутствовать, так как он очень токсичен для гидробионтов. Токсичность хлора для гидробионтов находится в большой зависимости от температуры воды и содержания в ней кислорода. низкие концентрации хлора – в пределах 0,0001 мг/л – в присутствии фенолов вызывают ухудшение товарных качеств рыбы.

«Активный» хлор определяют иодометрически. Метод основан на способности хлора и гипохлорит-ионов выделять в кислой среде йод при взаимодействии с иодидом калия. Выделившийся йод титруют потенциометрически раствором тиосульфата натрия известной концентрации:



Определению хлора в питьевых и поверхностных водах с небольшим содержанием органических веществ не мешают нитриты, марганец, железо. В присутствии больших количеств органических соединений метод не дает правильных результатов.

#### Аппаратура и реактивы

Иономер с хлоридсеребряным и платиновым электродами.

Уксусная кислота ледяная.

Иодид калия.

Тиосульфат натрия, 0,005 М.

Химические стаканы вместимостью 400 мл.

Бюретка вместимостью 5 мл.

#### Ход анализа

В химический стакан насыпают около 1 г иодида калия и растворяют его в 2 мл дистиллированной воды, затем добавляют 5 мл ледяной уксусной кислоты и 300 мл исследуемой воды при предположительном содержании “активного” хлора 0,1 – 1,0 мг/л. Стакан помещают в темное место на 10 мин. Выделившийся йод оттитровывают 0,005 М раствором тиосульфата натрия в системе платинового и хлоридсеребряного электродов до постоянного значения потенциала. Параллельно проводят титрование контрольной пробы (500 мл дистиллированной воды). Концентрацию “активного” хлора рассчитывают по формуле, мг/л:

$$x = (V_1 - V_2) c \cdot 35,45 \cdot 1000/V,$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объемы раствора тиосульфата натрия, затраченные на титрование рабочей и контрольной проб соответственно, мл;

$c$  – концентрация тиосульфата натрия, моль/л;

$V$  – объем пробы, взятой для анализа, мл.

### **3.4.2. Определение растворенного кислорода в воде водоемов**

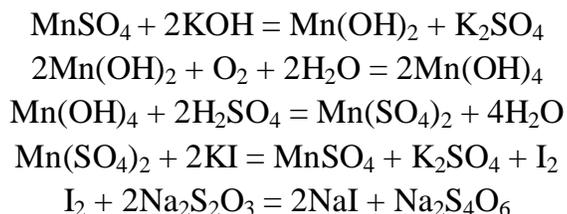
Вода, соприкасающаяся с воздухом, содержит растворенный кислород, концентрация которого зависит от атмосферного давления, температуры, солевого состава воды, интенсивности процессов фотосинтеза и разложения органического вещества.

Содержание растворенного кислорода определяют при оценке качества поверхностных и сточных вод, при контроле работы станций биологической очистки. При смешении сточных вод, содержащих органические загрязнения,

с водами водоемов концентрация кислорода в последних не должно быть ниже минимально допустимой концентрации, которая составляет для водоемов рыбохозяйственного назначения 6 мг/л (для осетровых, форели) и 4 мг/л (для менее ценных рыб).

Содержание растворенного кислорода в водоемах может резко уменьшиться при гниении в аэробных условиях органических веществ, поступающих в водоемы со сточными водами, либо при отмирании сине-зеленых водорослей. Резкое снижение концентрации кислорода в водоеме может привести к массовой гибели рыбы.

Для определения растворенного кислорода в воде наиболее часто используют иодометрический метод Винклера. Метод основан на окислении растворенным в воде кислородом соли марганца (II) в щелочной среде до гидроксида марганца (IV); взаимодействии последнего с иодидом калия с выделением иода; титровании выделившегося иода раствором тиосульфата натрия:



Указанный метод дает возможность определять кислород при содержании его не ниже 0,2 – 0,3 мг/л.

Определению мешают железо (III) и нитриты.

#### Аппаратура и реактивы

Иономер с платиновым и хлоридсеребряным электродами.

Склянка для отбора проб воды.

Кислородные склянки. Их вместимость находят взвешиванием: определяют массу тщательно высушенной пустой склянки вместе с пробкой и массу ее после наполнения дистиллированной водой при 20°C с закрытой пробкой.

Пипетки вместимостью 1, 2 и 10 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Химические стаканы вместимостью 300 – 400 мл.

Сульфат марганца (II), 40 %-ный раствор.

Гидроксид калия, 70 %-ный раствор.

Серная кислота, раствор 1:4.

Тиосульфат натрия, 0,02 М.

Иодид калия, 15 %-ный раствор.

### Ход анализа

В кислородные склянки, заполненные доверху пробой, вводят пипеткой 2 мл раствора соли марганца. Для этого наполненную этим раствором пипетку погружают до самого дна кислородной склянки, затем открывают ее верхний конец и пипетку медленно вынимают. Другой пипеткой прибавляют к пробе 2 мл раствора гидроксида калия. Кончик этой пипетки опускают только под уровень жидкости в горлышке кислородной склянки. Склянку осторожно закрывают так, чтобы под пробкой не образовались пузырьки воздуха. Горло склянки ополаскивают водой и содержимое хорошо перемешивают, переворачивая склянку до образования хлопьевидного осадка. Эту операцию фиксации кислорода необходимо провести непосредственно на месте взятия пробы воды у водоема. Дают осадку осесть на дно склянки, открывают склянку и наливают в нее 10 мл раствора серной кислоты, вновь закрывают пробкой. Тщательно перемешивают и количественно переносят в стакан для титрования, добавляют 2 мл иодида калия, перемешивают, титруют выделившийся йод потенциометрически тиосульфатом натрия до постоянного значения потенциала.

Содержание растворенного кислорода рассчитывают по формуле, мг/л:

$$X = V_1 c \cdot 8 \cdot 1000 / (V_2 - V_3),$$

где  $V_1$  – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, мл;

$c$  – концентрация тиосульфата натрия, моль/л;

$V_2$  – объем кислородной склянки, мл;

$V_3$  – общий объем реактивов, прибавленных в кислородную склянку для фиксации кислорода (2+2+10 мл).

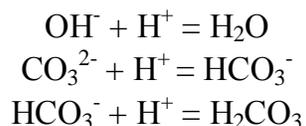
### **3.4.3. Определение рН и щелочности природных вод**

рН – один из важнейших показателей качества воды. Величина рН имеет большое значение для химических и биологических процессов, происходящих в природных водах. От величины рН зависят развитие и жизнедеятельность водных растений, устойчивость различных форм миграции элементов, агрессивное действие воды на металлы и бетон.

Содержание ионов водорода в природных водах в основном определяют количественным соотношением концентраций угольной кислоты и ее ионов.

Под общей щелочностью воды понимают сумму содержащихся в ней анионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ .

Метод определения общей щелочности воды и ее компонентов основан на потенциометрическом титровании 0,1 М раствором соляной кислоты с регистрацией всех возможных скачков рН. При этом могут происходить следующие реакции:



В зависимости от компонентов щелочности возможны следующие варианты титрования:

1. На кривой титрования один скачок:

а) начальное значение  $\text{pH} > 8,3$  – компонентами щелочности являются ионы  $\text{OH}^-$ ;

б) начальное значение  $\text{pH} < 8,3$  – компонентами щелочности являются ионы  $\text{HCO}_3^-$ .

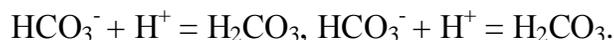
2. На кривой титрования два скачка:

а)  $V_1 = V_2$  – компонентами щелочности являются ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ , титруемые ступенчато. Для расчета карбонатной щелочности используют объем  $V_1 + V_2 = 2V_1 = 2V_2$ .

б)  $V_1 > V_2$  – компонентами щелочности являются ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . Первый скачок соответствует реакции  $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$ ; второй скачок:  $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3$ .

Для расчета карбонатной щелочности используют объем  $2V_2$ , щелочности, обусловленной содержанием ионов  $\text{OH}^-$ , – объем  $(V_1 - V_2)$ .

в)  $V_1 < V_2$  – компонентами щелочности являются ионы  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . Первый скачок соответствует реакции  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$ ; второй – реакция



Для расчета щелочности, обусловленной присутствием карбонатов, используют объем  $2V_1$ , гидрокарбонатной –  $(V_2 - V_1)$ . Общую щелочность воды рассчитывают с учетом  $(V_1 + V_2)$ .

### Аппаратура и реактивы

Установка для потенциометрического титрования.

Пипетка вместимостью 50 мл.

Стандартный раствор  $\text{HCl}$ , 0,1 М.

Стандартные буферные растворы с  $\text{pH} = 4,01$  и  $\text{pH} = 6,86$ .

### Ход анализа

Согласно инструкции настраивают прибор по стандартным буферным растворам. Пробу для определения рН помещают в ячейку для потенциометрического титрования и перемешивают с помощью магнитной мешалки. Перед началом измерения электроды промывают дистиллированной водой из промывалки, затем анализируемой водой и погружают в анализируемую пробу. По результатам определения рассчитывают концентрацию водородных и гидроксидных ионов, моль/л.

Пробу воды 50 мл для определения щелочности помещают в ячейку для титрования, погружают электроды, включают магнитную мешалку и титруют 0,1 М раствором соляной кислоты, добавляя титрант порциями по 0,1 – 0,25 мл. После добавления каждой порции титранта дают установиться показаниям прибора и записывают результаты измерения рН.

Титрование проводят до рН 2,5. Титрование повторяют до получения трех сходящихся результатов. По данным титрования строят кривые титрования в координатах рН – V. По кривым находят точки эквивалентности и определяют объем титранта, израсходованного на титрование по первому скачку рН ( $V_1$ ) и по второму скачку рН ( $V_2$ ).

Проанализировав кривые титрования, делают вывод о составе компонентов щелочности анализируемой воды. Щелочность воды (моль/л) рассчитывают по формуле

$$X = V_{\text{HCl}} C_{\text{HCl}} / 50.$$

#### ***3.4.4. Определение хлорид-ионов в питьевой и природной водах***

В природных водах Европейской части Российской Федерации хлориды содержатся в среднем в концентрации 6,5 мг/л. Значительные количества хлорид-ионов поступают в водоемы с поверхностным стоком, так как соединения хлора входят в состав многих удобрений, используемых в сельском хозяйстве, а также широко применяются как средства борьбы с гололедом на тротуарах и дорогах. Хлориды содержатся в бытовых сточных водах, а также в сточных водах многих производств: химических, нефтехимических, фармацевтических, целлюлозно-бумажных, цементных, мыловаренных, текстильных, лакокрасочных, пищевых, машиностроительных, дубильных.

Хлориды малотоксичны для гидробионтов, теплокровных животных и человека. По данным ученых, токсическое действие на форель оказывает концентрация 400 мг/л, на некоторые другие виды рыб – 2000 мг/л. Для крупного рогатого скота, овец, свиней опасна концентрация хлоридов в воде 1500 мг/л, а в концентрациях более 4000 мг/л хлориды вызывают гибель этих животных. На растения токсическое действие хлориды оказывают в концентрациях 100 – 350 мг/л. Особо чувствительны к хлоридам в воде для полива цитрусовые. На мандариновые деревья хлориды оказывают вредное влияние в концентрации 50 мг/л, на лимонные – 30 мг/л.

Предельно допустимые концентрации хлоридов, мг/л:

- питьевая вода – 350;
- водоемы хозяйственно-питьевого значения – 350;
- водоемы рыбохозяйственного значения – 100.
- вода для орошения почвы – 50;
- сточные воды при биологической очистке – 250.

Метод основан на измерении разности потенциалов между электродом, селективным к хлорид-ионам, и вспомогательным электродом сравнения. Величина разности потенциалов зависит от активности (концентрации) хлорид-ионов в анализируемом растворе. В качестве вспомогательного электрода используется хлоридсеребряный электрод, потенциал которого при измерениях остается постоянным. Чтобы хлорид-ионы не попадали в анализируемый раствор из солевого контакта электрода сравнения, его нельзя опускать в анализируемый раствор. Поэтому этот электрод помещают в другой стакан с раствором нитрата калия и соединяют раствор в этом стакане с анализируемым раствором специальным электролитическим мостиком, заполненным  $KNO_3$ .

Потенциал хлоридселективного электрода ( $E$ , мВ) зависит от активной концентрации хлорид-ионов в анализируемом растворе:

$$E = E_{0(Cl_2/2Cl^-)} - 0,059 \lg a_{Cl^-}.$$

#### Аппаратура и реактивы

Иономер универсальный с системой хлоридселективного и хлоридсеребряного электродов.

Мерные колбы вместимостью 100 мл – 6 шт.

Пипетки вместимостью 1 и 10 мл.

Химические стаканы вместимостью 150 мл – 2 шт.

Стандартный раствор KCl, 0,1 М в 0,1 М растворе KNO<sub>3</sub> или NaNO<sub>3</sub>.  
Нитрат калия или натрия, 0,1 М и 1 М растворы.

#### Построение градуировочного графика

В мерных колбах вместимостью 100 мл готовят из 0,1 М раствора KCl в 0,1 М растворе KNO<sub>3</sub> или NaNO<sub>3</sub> путем последовательного разбавления 0,1 М раствором нитрата натрия растворы с концентрацией 0,01; 0,001; 0,0001; и 0,00001М.

Растворы последовательно переносят в химический стакан, в который осторожно погружают хлоридселективный электрод, предварительно промытый дистиллированной водой и осушенный с помощью фильтровальной бумаги, и солевой мостик, заполненный раствором KNO<sub>3</sub> или NaNO<sub>3</sub>. Другой конец солевого мостика должен находиться в стакане с 0,1 М раствором нитрата.

Измерения потенциала целесообразно проводить через 3 мин. Начинают измерения с раствора с наименьшей концентрацией. По результатам измерений строят градуировочный график в координатах E, мВ – pCl<sup>-</sup> (pCl<sup>-</sup> = -lg a<sub>Cl<sup>-</sup></sub>).

#### Ход анализа

В мерную колбу на 100 мл переносят 1 мл 1 М раствора KNO<sub>3</sub> или NaNO<sub>3</sub> и исследуемой воды до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают и переносят в стакан, измеряют разность потенциалов как при построении градуировочного графика. По градуировочному графику находят pCl<sup>-</sup> и рассчитывают содержание хлорид-ионов в анализируемой воде, г/мл.

### **3.4.5. Определение нитрат-ионов в питьевой и в природных водах**

В чистых поверхностных водоемах нитраты содержатся в концентрациях 0,1 – 10,0 мг/л. В природные воды нитраты поступают со сточными водами химических, лакокрасочных, стекольных производств, а также с хозяйственными и бытовыми сточными водами, стоками с животноводческих комплексов, смывом с сельхозугодий, с атмосферными осадками.

Образование нитратов в атмосфере происходит в ходе различных фотохимических реакций, в которые вовлекаются молекулярный азот и его оксиды природного и антропогенного происхождения. Основной механизм

получения нитратов заключается в образовании азотной кислоты при взаимодействии оксида азота (IV) с гидроксильными радикалами, образующимися при фотоллизе воды:



При содержании в природных водах нитратов в концентрациях более 0,3 мг/л развиваются сине-зеленые водоросли. Предельно допустимые концентрации нитратов (мг/л), установленные в РФ или рекомендуемые ВОЗ, следующие (табл. 3.3).

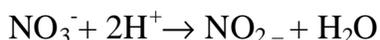
Таблица 3.3

*ПДК нитратов в водных объектах*

Объект	ПДК, мг/л	
	в РФ	по рекомендации ВОЗ
Питьевая вода	45	50
Водные объекты хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения	45	50
Водоемы рыбохозяйственные	45	50
Вода для нужд производств:		
- пивоваренных	15-20	15-20
- пищевых	0	—
- текстильных	30	—
Сточные воды при сбросе в водоемы	45	—

При повышении концентрации нитратов в водоемах происходит их эвтрофикация и возрастает вероятность образования нитритов в количествах, токсичных для рыб, нарушается круговорот азота в экосистеме.

Для теплокровных животных и человека выделяют первичную токсичность собственно нитрат-иона; вторичную, связанную с образованием нитрит-ионов, и третичную, обусловленную образованием из нитритов и аминов нитрозаминов. Таким образом, опасность нитратов следует оценивать не только по их абсолютному содержанию в средах, но и по наличию условий, способствующих их восстановлению в нитриты:

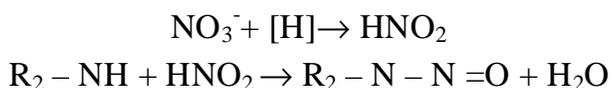


Предполагается, что основным проявлением собственно нитратной токсичности является тканевая гипоксия, вызванная угнетением дыхательной цепи.

Смертельная доза нитратов для человека составляет 8 – 15 г, допустимое суточное потребление согласно рекомендациям ВОЗ – 5 мг/кг.

Длительное употребление питьевой воды и пищевых продуктов, содержащих значительные количества нитратов, приводит к повышенному содержанию метгемоглобина в крови. Особо опасны нитраты для грудных детей, что объясняется пониженной кислотностью желудочного сока, способствующей развитию в желудке микроорганизмов-редуцентов; наличием эмбрионального гемоглобина, который легче превращается в метгемоглобин; отсутствием ферментной системы, способствующей восстановлению метгемоглобина в гемоглобин. Повышение уровня метгемоглобина в крови тяжело переносится людьми с сердечно-сосудистыми заболеваниями.

Выявлена прямая зависимость между случаями возникновения злокачественных опухолей и интенсивностью поступления в организм нитратов из-за образования из них нитрозаминов:



Особенно опасны для человека нитраты, содержащиеся в питьевой воде, так как образование канцерогенных нитрозаминов из нитратов, содержащихся в овощах, подавляется аскорбиновой кислотой и пектиновыми веществами.

#### *Определение нитратов в питьевой воде и в природных водоемах*

Метод основан на измерении эдс (разности потенциалов) гальванического элемента, состоящего из нитратселективного и хлоридсеребряного электродов. Для создания постоянной ионной силы измеряемых растворов используется раствор алюмокалиевых квасцов.

#### Аппаратура и реактивы

Иономер с фторидселективным и хлоридсеребряным электродами.

Пипетка градуированная вместимостью 5 мл.

Колбы мерные вместимостью 50 мл – 6 шт.

Химические стаканы вместимостью 150 мл – 2 шт.

Стандартный раствор нитрата калия, 1 М (готовят растворением навески 101,1 г нитрата калия в 1 л 1 %-ного раствора алюмокалиевых квасцов).

Алюмокалиевые квасцы 1 % и 10 %-ные растворы.

### Построение градуировочного графика

В колбах вместимостью 50 мл путем последовательного разбавления каждого предыдущего раствора в 10 раз 1 %-ным раствором алюмокалиевых квасцов готовят растворы  $\text{KNO}_3$  с концентрацией  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  моль/л.

Растворы тщательно перемешивают, поочередно переносят в химический стакан, опускают электроды и через 2 мин измеряют разность потенциалов (Е, мВ). Начинать измерения необходимо с раствора с наименьшей концентрацией. По полученным данным строят градуировочный график в координатах Е, мВ –  $\text{pNO}_3^-$ , ( $\text{pNO}_3^- = -\lg a(\text{NO}_3^-)$ ).

### Ход анализа

В мерную колбу вместимостью 50 мл приливают 5 мл 10 %-ного раствора алюмокалиевых квасцов и анализируемой воды до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают, переносят в химический стакан и измеряют разность потенциалов как при построении градуировочного графика. По градуировочному графику определяют  $\text{pNO}_3^-$  в анализируемой воде и рассчитывают содержание нитрат-ионов, мг/л.

### **3.4.6. Определение фторидов в питьевой и природных водах**

В природных водах фториды содержатся в концентрациях 0,01 – 0,3 мг/л. В питьевой воде средняя концентрация фторидов 0,25 мг/л, максимальная достигает 9,7 мг/л.

В природные воды фториды поступают со сточными водами горнорудных, металлургических, химических, нефтехимических, деревообрабатывающих, стекольных, цементных, керамических, текстильных, лакокрасочных и других производств.

Фтор является одним из самых биологически активных микрокомпонентов питьевой воды. Недостаток или избыток фторид-иона в питьевой воде ведет к заболеванию зубов. При этом заболеваемость кариесом (недостаток фторидов) или флюорозом (избыток фторидов) носит эндемический характер.

Источники питьевого водоснабжения с низким содержанием фторидов располагаются на западе РФ, в Сибири, на Дальнем Востоке, в Ленинградской и Мурманской областях. К районам с повышенным содержанием

фторидов в питьевой воде относятся подмосковная палеозойская котловина, охватывающая территории Тверской, Московской, Рязанской областей, район Урала, ограниченный Свердловской и Челябинской областями, отдельные участки Перми, Иркутска. Наиболее богаты фторидами водоносные слои палеозоя, а также подземные водоисточники, прилегающие к месторождениям фторсодержащих минералов, к областям бывшей или существующей вулканической или тектонической деятельности.

Эффект воздействия фторидов на организм зависит от температуры, поэтому содержание фторидов в питьевой воде нормируется по климатическим зонам. В России ПДК фторидов в питьевой воде установлена для первого и второго климатических районов – 1,5 мг/л, для третьего – 1,2 мг/л, а для четвертого – 0,7 мг/л.

Фториды в концентрациях более 1,5 мг/л токсичны для рыб и икринок. Средняя смертельная концентрация фторида натрия для форели – 2,3 – 7,3 в мягкой воде при 18 °С, а при 7,5 °С – 5,9 – 7,5 мг/л.

В водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового пользования ПДК фторидов – 1,2 мг/л, рыбохозяйственного пользования – не выше 0,75 мг/л. Сточные воды при сбросе в канализацию или водоемы должны содержать фториды в концентрации не более 1,5 мг/л.

Отечественные гигиенисты и санитарные врачи придают особое значение коррекции содержания фторидов в питьевой воде. Они рекомендуют удалять фторид-ионы при избытке в природной воде или искусственно обогащать питьевые воды фторсодержащими соединениями при его недостатке.

Сущность обесфторивания поверхностных вод заключается в процессах адсорбции фторид-ионов на специальных сорбентах. Этот процесс, как правило, проводится одновременно с осветлением и обесцвечиванием воды с применением соединений алюминия.

Для обесфторивания подземных вод, не нуждающихся в других процессах обработки, используют фильтрование через специальные фторселективные материалы или мембраны.

В соответствии с гигиеническими регламентациями при недостатке фторидов в питьевой воде (менее 0,5 мг/л) производят ее фторирование. Под фторированием воды понимается процесс ее искусственного обогащения соединениями, содержащими фторид-ионы.

Для фторирования питьевой воды чаще всего используются такие фторсодержащие соединения, как кремнефтористый натрий ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ), кремнефтористый калий ( $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ), кремнефтористый аммоний ( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ), кремнефтористый алюминий ( $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$ ), фтористый кальций ( $\text{CaF}_2$ ), фтористый калий (KF), фтористый натрий (NaF), фтористый алюминий ( $\text{AlF}_3$ ). Однако наиболее распространенным реагентом для фторирования питьевой воды является кремнефтористый натрий.

### *Ионометрическое определение фторид-ионов*

Метод основан на измерении эдс (разности потенциалов) гальванического элемента, состоящего из фторидселективного и хлоридсеребряного электродов. Для устранения мешающего влияния ионов кальция, магния, железа, алюминия и свинца используют ацетатный буфер с  $\text{pH}=5,8$ , содержащий 0,05 моль/л ЭДТА (комплексон III).

#### Аппаратура и реактивы

Иономер с фторидселективным и хлоридсеребряным электродами.

Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 мл.

Колбы мерные вместимостью 100 мл – 6 шт.

Стаканы химические вместимостью 150 мл – 2 шт.

Стандартный раствор фторида натрия 0,01М.

Ацетатный буфер с  $\text{pH} 5,6$  0,05М по ЭДТА.

#### Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 100 мл вносят с помощью пипетки 0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 и 10 мл стандартного раствора NaF и дистиллированной воды до метки. В каждую колбу добавляют по 2 мл ацетатного буфера и содержимое колб тщательно перемешивают. Полученные растворы поочередно выливают в стакан, начиная с раствора меньшей концентрацией, в стакан опускают электроды и через 3 мин измеряют разность потенциалов в милливольтках (мВ). По полученным данным строят градуировочный график в координатах  $E, \text{ мВ} - \text{pF}$  ( $\text{pF} = -\lg a_{\text{F}^-}$ ).

#### Ход анализа

В мерную колбу приливают до метки анализируемую воду, добавляют 2 мл ацетатного буфера и тщательно перемешивают. Содержимое кол-

бы переносят в химический стакан и измеряют разность потенциалов как при построении градуировочного графика. По графику находят рF в анализируемой воде и рассчитывают содержание фторид-ионов (мг/л), сравнивают с ПДК и делают заключение о необходимости фторирования воды или ее обесфторивания.

### **3.4.7. Определение сульфат-ионов в питьевой и природных водах и атмосферных осадках**

В природных водах сульфаты содержатся от нескольких миллиграммов в кубическом метре до сотен миллиграммов в литре, в дождевых водах содержание сульфатов от 1 до 20 мг/л, в снежном покрове – от 1 до 20 мг/л. В реках Европейской части РФ средняя концентрация сульфатов – 26,6 мг/л.

В природные водоемы сульфаты могут поступать со сточными водами химических, металлургических, машиностроительных, текстильных, пищевых, стекольных, целлюлозно-бумажных, мыловаренных и других производств.

Сульфаты малотоксичны для человека и теплокровных животных. Смертельная доза для человека – 45 г, смертельная концентрация для крупного рогатого скота – 2000 мг/л. Концентрация сульфатов в питьевой воде 1000 – 2000 мг/л вызывает у человека расстройства желудочно-кишечного тракта. Токсическое действие на детей оказывают сульфаты при длительном употреблении воды с содержанием их 600 – 1000 мг/л.

Для гидробионтов сульфаты так же малотоксичны. Средняя смертельная концентрация через 96 часов составляет для дафний 630 мг/л ( для рыб – 869 мг/кг ( $K_2SO_4$ ) или 100 мг/л ( $Na_2SO_4$ )).

Предельно допустимые концентрации сульфатов представлен в табл. 3.4.

Таблица 3.4

*ПДК сульфатов в водных объектах*

Водный объект	ПДК, мг/л
Питьевая вода	500
Водоемы рыбохозяйственные	100
Водоемы хозяйственно-питьевого и культурно-бытового значения	500
Вода для орошения растений	200
Сточные воды при сбросе в канализацию и водоемы	250

В воде для технологических нужд производств рекомендованы следующие ПДК сульфатов (табл. 3.5).

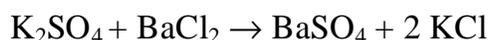
Таблица 3.5

*ПДК сульфатов в воде для технических нужд*

Производство	ПДК, мг/л
Сахарные, консервные, морозильные, молочные	20
Пивоваренные	60
Прохладительных напитков	250
Текстильные	100
Цементные	250

*Фототурбидиметрическое определение сульфат-ионов*

Метод основан на измерении поглощения света суспензией сульфата бария. Для стабилизации суспензии используют гликоль, введенный в реакционную смесь при осаждении сульфата бария по уравнению:



Произведение растворимости сульфата бария  $\text{PP}(\text{BaSO}_4) = 10^{-10}$ .

Для обеспечения избирательности определения сульфатов относительно карбонатов, фосфатов и хроматов реакцию проводят в кислой среде. Чувствительность метода – 2 мг/л  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Аппаратура и реактивы

Фотоэлектроколориметр.

Мерные колбы вместимостью 100 мл – 10 шт.

Градуированные пипетки вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл.

Стандартный раствор  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , содержащий 0,5 мг/мл  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов. (Готовят растворением 0,9071 г  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в воде в мерной колбе вместимостью 1 л).

Гликолевый реагент: раствор хлористого бария в смеси этиленгликоля (глицерина) и этанола. Для приготовления этого раствора смешивают один объем 5 %-ного водного раствора  $\text{BaCl}_2$  с тремя объемами глицерина или этиленгликоля и тремя объемами этилового спирта. Смесь тщательно перемешивают, подкисляют  $\text{HCl}$  до pH 2,5 – 2,8.

Кислота соляная, раствор 1:1.

### Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика готовят рабочий стандартный раствор с концентрацией 0,05 мг/мл. Для этого 10 мл основного стандартного раствора переносят в мерную колбу на 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

В мерные колбы вместимостью 100 мл вносят 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 20 мл рабочего стандартного раствора и разбавляют до метки дистиллированной водой. Концентрация сульфат-ионов в полученных растворах соответственно равна: 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; и 1,0 мг/100 мл.

В каждую колбу прибавляют по две капли раствора HCl (1:1) и 5 мл гликолевого реагента. Содержимое колб тщательно перемешивают, выдерживают 20 мин и фотометрируют в кюветах с рабочей длиной 20 мм при длине волны 364 нм (синий светофильтр). По результатам измерений строят градуировочный график.

### Ход анализа

В мерную колбу вместимостью 100 мл переносят 100 мл исследуемой воды, добавляют 2 капли HCl (1:1), 5 мл гликолевого реагента и тщательно перемешивают. Через 20 мин измеряют оптическую плотность полученной суспензии и рассчитывают концентрацию сульфат-ионов в исследуемой воде, мг/л.

### **3.4.8. Определение меди в питьевой и природных водах**

#### *Источники поступления, токсичность, гигиенические нормативы*

Содержание меди в водоемах и источниках водоснабжения колеблется от 0,001 до 0,98 мг/л. Вблизи меднорудных предприятий концентрация меди в поверхностных водоемах может достигать 100 мг/л.

Медь в поверхностные водоемы может поступать со сточными водами производств металлургических, машиностроительных, приборостроительных, металлообрабатывающих, химических, химико-фармацевтических, лакокрасочных, текстильных и др.

Медь (II) придает воде неприятный привкус, окрашивает воду и снижает ее прозрачность. Ниже показано влияние меди (II) на органолептические свойства воды (табл. 3.6).

Таблица 3.6

*Влияние меди (II) на органолептические свойства воды*

№ п/п	Концентрация, мг/л	Действие
1	0,5	Окрашивает воду
2	1,0	Заметно увеличивает мутность воды
3	1,0	Образует зеленый осадок под влиянием мыла
4	1,5	Придает привкус
5	2,0	Придает воде металлический привкус
6	3,0-5,0	Изменяет вкус воды

Соединения меди весьма токсичны для гидробионтов. Токсическое действие солей меди сильнее проявляются в мягкой воде, так как в жесткой часть  $\text{Cu (II)}$  связывается в виде карбонатов. В табл. 3.7 показано влияние соединений меди на водные организмы.

Таблица 3.7

*Влияние соединений меди на гидробионты*

Объект наблюдения	Концентрация, мг/л	Токсическое действие
Сине-зеленые водоросли	0,001	Тормозит развитие
Дафнии	0,005	Гибель через 48 ч 50 % особей
Сине-зеленые водоросли	0,1	Гибель
Микроорганизмы	0,1	Снижает число микроорганизмов в 2 раза
Голец	0,02	Гибель через 5-7 ч
Сомик коричневый	0,18	Гибель через 96 ч
Гольян	0,05	Гибель через 96 ч
Колюшка	0,03	Гибель через 160 ч

Соединения меди тормозят процессы самоочищения водоемов и нитрификации сточных вод, снижают эффект биологической очистки сточных вод на сооружениях биологической очистки.

Соединения меди токсичны для теплокровных и человека. Попадание значительных количеств  $\text{Cu (II)}$  в желудок человека с пищей и водой

может вызвать тяжелое отравление. Описаны случаи массового отравления людей питьевой водой, содержащей до 44 мг/л Cu(II). Возможны отравления соединениями меди пищи, приготовленной или хранящейся в медной посуде.

При хронической интоксикации соединениями меди возможны функциональные расстройства нервной системы, печени и почек.

Соединения меди нормируются как в питьевой воде, так и в воде природных водоемов (табл. 3.8).

Таблица 3.8

*Предельно допустимые концентрации*

№ п/п	Объект	ПДК, мг/л
1	Водоемы рыбохозяйственные	0,01
2	Водоемы хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	0,1
3	Вода для электростанций	0,01
4	Питьевая вода	1,0
5	Сточные воды при поступлении на сооружения биологической очистки	0,5

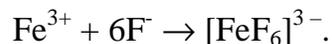
*Определение меди (II)*

Определение меди основано на измерении разности потенциалов между медьселективным кристаллическим электродом ЭЛИС-131 Cu и электродом сравнения.

Потенциал ионселективного кристаллического электрода ЭЛИС-131Cu связан с концентрацией ионов меди (II) в анализируемом растворе следующим уравнением:

$$E = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + 0,059/2 \lg a_{Cu^{2+}}.$$

Диапазон измерений с электродом pCu при 20 °С от 1 до 6. Диапазон температур анализируемой среды от 5 до 50 °С. Величина pH анализируемого раствора должна быть в пределах от 3 до 6. Мешают определению меди с данным электродом большие концентрации ртути, серебра и железа (III). Мешающее влияние железа (III) устраняют добавлением в анализируемые объекты фторид-ионов, связывающих железо в прочные комплексы:



Измерения потенциала электрода проводят относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Электрод сравнения должен быть снабжен электролитическим ключом (солевым мостиком), заполненным 0,1 М раствором азотнокислого калия ( $\text{KNO}_3$ ). Перед началом работы мембрану медьселективного электрода необходимо промыть дистиллированной водой с двухкратной сменой воды.

#### Аппаратура и реактивы

Иономер универсальный с системой медьселективного и хлоридсеребряного электродов.

Солевой мостик, заполненный 0,1 М раствором  $\text{KNO}_3$ .

Химические стаканы вместимостью 150 мл – 3 шт.

Пипетка градуированная вместимостью 5 мл.

Колбы мерные вместимостью 50 мл – 8 шт.

Стандартный 0,1 М раствор нитрата меди, содержащий 0,1 моль/л  $\text{NaNO}_3$  и 0,01 моль/л  $\text{NaF}$ .

Нитрат натрия, 0,1 М раствор в 0,01 М растворе  $\text{NaF}$ .

Нитрат натрия, 1 М раствор в 0,1 М растворе  $\text{NaF}$ .

#### Построение градуировочного графика

В мерных колбах вместимостью 50 мл готовят путем последовательного разбавления 0,1 М раствором  $\text{NaNO}_3$ , содержащим  $\text{NaF}$ , стандартного 0,1 М раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  серию рабочих стандартных растворов с концентрацией  $\text{Cu}^{2+}$  0,01; 0,001; 0,0001; 0,00001; 0,000001 моль/л. Растворы последовательно переносят в химический стакан, в который осторожно погружают медьселективный электрод и один конец солевого мостика, заполненного 0,1 М раствором  $\text{KNO}_3$ . Другой конец солевого мостика опускают в химический стакан с 0,1 М  $\text{KNO}_3$ . Туда же помещают хлоридсеребряный электрод. Измеряют разность потенциалов. Измерения целесообразно проводить начиная с раствора наименьшей концентрации. Показания прибора записывают спустя 1,5 – 2 мин, когда установится равновесный потенциал. По результатам измерений строят градуировочный график в координатах  $E$ , мВ-  $p\text{Cu}^{2+}$ , где  $p\text{Cu} = -\lg a_{\text{Cu}^{2+}}$ .

### Ход анализа

В мерную колбу на 50 мл приливают пипеткой 5 мл 1 М раствора  $\text{NaNO}_3$  в 0,1 М растворе  $\text{NaF}$  и исследуемой воды до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают и переносят в стакан, измеряют разность потенциалов как при построении градуировочного графика. По градуировочному графику находят  $p_{\text{Cu}}$  и рассчитывают содержание ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в анализируемой воде, мг/л.

### **3.4.9. Определение хрома в питьевой и природных водах**

Хром в природных водах может содержаться в виде соединений хрома (III) и хрома (VI).

Незагрязненные поверхностные воды содержат хром в концентрациях 10–2 – 10–3 мг/л, в некоторых случаях максимальная концентрация хрома в водоемах может достигать 0,112 мг/л.

В водопроводной воде средняя концентрация хрома составляет 0,0023 мг/л, максимальная – 0,079 мг/л.

В природные водоемы хром может поступать со сточными водами машиностроительных, металлургических, металлообрабатывающих, станкостроительных, текстильных, лакокрасочных, резинотехнических, стекольных, кожевенных, химических и других производств.

Соединения хрома (VI) в больших дозах оказывают на организм человека и теплокровных животных общетоксическое, раздражающее, аллергенное, канцерогенное и мутагенное действия (класс опасности первый). Соединения хрома (III) менее токсичны (класс опасности третий).

Хром в организме человека входит в состав гормонов, регулирующих углеводный обмен. При недостатке хрома происходит нарушение углеводного обмена и синтеза некоторых нуклеиновых кислот. Ежедневно с пищей и питьевой водой в организм человека поступает около 65 мкг хрома. Содержание хрома в крови человека составляет 1 мкг/л. В большинстве тканей человека содержание хрома составляет 0,02 – 0,04 мг/кг сухого вещества. Общее количество хрома в организме человека, не имеющего профессионального контакта, составляет около 6 мг. В отличие от большинства микроэлементов уровень хрома в тканях с возрастом снижается, поэтому чаще возникают нарушения в эндокринной системе.

Содержание хрома в пищевых продуктах колеблется в широких пределах: от 0,57 мг/кг в щавеле до 0,01 мг/кг в рисе.

Хром оказывает токсическое действие на микрофлору сооружений биологической очистки сточных вод при концентрации 2 –5 мг/л; концентрация 0,01 мг/л тормозит БПК<sub>5</sub>, а 0,05 мг/л – нитрификацию. В сточных водах, поступающих на биологическую очистку, для хрома (III) установлена ПДК 2,5 мг/л.

CL<sub>50</sub> хрома (VI) для рыб составляет 30 – 50 мг/л, для дафний – 0,22 мг/л, для лососевых рыб опасна даже концентрация 0,02 мг/л.

ПДК в питьевой воде хрома (VI) – 0,05 мг/л, в водоемах рыбохозяйственного назначения – 0,02 мг/л. Для хрома (III) ПДК в воде водоемов и питьевой воде составляет 0,5 мг/л.

#### *Методика фотоколориметрического определения общего хрома*

Метод основан на фотометрировании комплекса хрома (VI) с дифенилкарбазидом. Дифенилкарбазид реагирует с хромом (VI) в кислой среде (pH≅ 1) с образованием соединения фиолетового цвета. Метод чувствителен и специфичен. Определению хрома (VI) мешают только большие количества железа, ванадия, молибдена, меди и ртути. Большое количество железа (III) маскируют фосфорной кислотой или комплексом III, молибден маскируют щавелевой кислотой, а ртуть переводят в хлоридный комплекс.

Молярный коэффициент поглощения продукта реакции хрома (VI) с дифенилкарбазидом равен  $4,2 \cdot 10^4$  при длине волны 546 нм.

Для определения общего содержания хрома соединения хрома (III) окисляют до хрома (VI) персульфатом аммония в присутствии ионов серебра (катализатор). Избыток персульфата разлагают кипячением раствора. Для маскирования железа (III) добавляют дигидрофосфат калия (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>).

#### Аппаратура и реактивы

Фотоэлектроколориметр.

Электроплитка.

Колбы мерные вместимостью 50 мл – 8 шт.

Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 и 50 мл.

Стаканы химические вместимостью 300 мл – 2 шт.

### Построение градуировочного графика

Разбавлением стандартного раствора хрома (VI), содержащего 0,1 мг/мл (100 мкг/мл) Cr(VI) готовят в мерной колбе рабочий стандартный раствор с концентрацией хрома 1 мкг/мл.

В мерные колбы вместимостью 50 мл вносят пипеткой 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 мкг хрома (VI) и приливают дистиллированной воды до метки. Содержимое колб тщательно перемешивают и в каждую колбу добавляют 0,5 мл дифенилкарбазида, 1 мл 2М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, вновь перемешивают и через 15 мин измеряют оптические плотности растворов при длине волны 540 нм в кюветах с толщиной слоя 5 см относительно первого раствора. Измерения начинают с раствора наименьшей концентрации. По полученным данным строят градуировочный график.

### Анализ воды

В химический стакан вместимостью 300 мл пипеткой вносят 50 мл анализируемой воды, добавляют 1 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 мл дифенилкарбазида и по одному кристаллику (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

Содержимое стакана перемешивают, нагревают на электроплитке до кипения и кипятят в течение 10 мин, затем охлаждают до комнатной температуры и измеряют оптическую плотность окрашенного раствора в кювете с рабочей длиной 5 см при длине волны 540 нм. По градуировочному графику определяют концентрацию хрома (VI) и рассчитывают содержание хрома в исследуемой воде, мг/л.

### **3.4.10. Определение алюминия в питьевой и природных водах**

Концентрация алюминия в природных водах колеблется от его следов до 242,2 мг/л. Алюминий в поверхностные водоемы может поступать со сточными водами производств: алюминиевых, горнорудных, химических, химико-фармацевтических, лакокрасочных, целлюлозно-бумажных, текстильных, синтетического каучука, машиностроительных.

Концентрация алюминия может возрастать в условиях закисления природных вод и наличия в подстилающих породах бокситов и алюмосиликатов.

Многие растворимые соли алюминия, сбрасываемые в водоемы с промышленными сточными водами, сохраняются в растворенном состоянии длительное время и могут оказывать токсическое действие на человека

и теплокровных животных через питьевую воду. Наиболее ядовиты хлориды, нитраты, ацетаты, сульфаты и др.

Наиболее вредны для рыб нитрат, хлорид и оксид алюминия. Менее токсичны сульфат и квасцы.

Ион алюминия вредно действует на низшие водные организмы, участвующие в самоочищении водоемов и представляющие собой кормовые ресурсы для рыб, а также на микроорганизмы.

Алюминий оказывает вредное действие на растения, начиная с концентрации 1 мг/л воды. Поэтому использование сточных вод, содержащих алюминий, для орошения сельскохозяйственных культур нецелесообразно, так как алюминий снижает продуктивность растений и может вызывать даже их гибель.

Алюминий токсичен и для человека. Поступающие с пищей и водой соединения алюминия выводятся из организма человека в форме нерастворимых фосфатов с фекалиями, частично всасываются в желудочно-кишечном тракте в кровь и выводятся почками. Если деятельность почек нарушена, происходит накопление алюминия в организме, сопровождающееся ростом хрупкости костей, нарушением метаболизма кальция, магния, фосфора, фтора, развитием различных форм анемии и энцефалопатии. При длительной интоксикации человека соединениями алюминия может развиться болезнь Альцгеймера.

Схожие признаки хронического отравления соединениями алюминия были обнаружены у жителей острова Гуам, почва которого обогащена алюминием.

Предельно допустимые концентрации алюминия для водоемов рыбохозяйственного значения – 0,04 мг/л, для водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового значения – 0,2 мг/л, для питьевой воды – 0,2 мг/л.

В питьевую воду соединения алюминия попадают в процессе осветления и обесцвечивания воды на водозаборах с использованием сернокислого алюминия или смеси коагулянтов, содержащих соединения алюминия и железа (III).

#### *Фотокolorиметрическое определение алюминия с хромазуролом S*

Метод основан на образовании окрашенного соединения хромазурола S с ионами алюминия при pH 5. Определению мешают железо (III), бе-

рилий, скандий, кальций. Реакция отличается высокой чувствительностью. Молярный коэффициент светопоглощения при 580 нм равен  $6 \cdot 10^4$ . Мешающее влияние железа (III) устраняют восстановлением его до железа (II) аскорбиновой кислотой или гидроксиламином. Кальций маскируют сульфат-ионами.

#### Аппаратура и реактивы

Фотоколориметр.

Колбы мерные вместимостью 100 мл – 8 шт.

Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл.

Стакан химический вместимостью 150 мл.

Хромазуrol S, 0,2 %-ный раствор в 25 %-ном этиловом спирте.

Ацетатный буфер с pH = 5.

Гидроксиламин серноокислый, кристаллический, х.ч.

Серная кислота, 0,1 М раствор.

Стандартный раствор алюминия с концентрацией 0 1 мг/мл (100 мкг/мл).

#### Построение градуировочного графика

Разбавлением стандартного раствора готовят рабочий раствор алюминия с концентрацией 10 мкг/мл.

В мерных колбах вместимостью 100 мл готовят смесь стандартных растворов, содержащих 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 мкг в 100 мл. Для этого в мерные колбы приливают 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 мл рабочего стандартного раствора алюминия и дистиллированной воды до метки. В каждую колбу последовательно добавляют по 0,5 мл  $H_2SO_4$ , кристаллик гидроксиламина серноокислого, 2 мл ацетатного буфера и 1 мл хромазуrolа S. Содержимое колбы тщательно перемешивают и через 15 мин измеряют оптическую плотность растворов относительно нулевого раствора при длине волны 580 нм в кювете с толщиной слоя 50 мм.

#### Ход анализа

В мерную колбу вместимостью 100 мл переносят анализируемую воду, добавляют 0,5 мл  $H_2SO_4$ , кристаллик гидроксиламина серноокислого, 2 мл ацетатного буфера и 1 мл хромазуrolа S. Содержимое колбы тщательно перемешивают и через 15 мин измеряют оптическую плотность

растворов относительно нулевого раствора. По градуировочному графику находят концентрацию алюминия и рассчитывают его концентрацию в анализируемой воде, мг/л.

#### **3.4.11. Определение концентрации общего железа в поверхностных водоемах и питьевой воде**

В природных водах и источниках питьевого водоснабжения содержание железа колеблется в больших пределах – от 0,01 до 26,0 мг/л. В водоемы железо попадает со сточными водами многих производств и из подстилающих горных пород. Железо содержится в сточных водах химических, металлургических, машиностроительных, металлообрабатывающих, нефтехимических, химико-фармацевтических, лакокрасочных, текстильных и многих других производств.

В поверхностных водах железо, как правило, встречается в виде минеральных и органических комплексных соединений с гуминовыми и фульвокислотами, а также в виде коллоидных или тонкодисперсных взвесей гидроксида железа (III) –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

В подземных водах преобладающей формой железа является  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , устойчивый лишь в отсутствии растворенного кислорода. Реже встречаются сульфиды, карбонаты и сульфаты железа (II).

Железо в концентрациях более 0,05 мг/л придает воде желтоватую окраску, при концентрации более 0,3 мг/л – металлический привкус. Сульфат и хлорид железа определяют привкус воды в концентрации 0,1 – 0,2 мг/л.

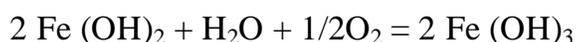
Около третьей части водопроводов Российской Федерации подают воду с повышенным содержанием железа. Избыток железа в питьевой воде приводит к появлению у человека головных болей, потери аппетита, сильной усталости, головокружений, аллергических реакций, болезней крови.

Железо для человека, животных и растений является важным микроэлементом. Физиологическая роль железа в организме человека и животных обусловлена его способностью образовывать различные комплексные соединения с молекулярным кислородом, азотом, серой, а также с кислород-, азот-, серо-селенсодержащими лигандами. Железосодержащие белки обладают различными жизненно важными функциями: гемоглобин транспортирует кислород, миоглобин запасает его в связанном виде, цитохромы обеспечивают тканевое дыхание.

Суточная потребность взрослого человека в железе составляет 11 – 30 мг. Она значительно возрастает при беременности, кормлении грудью, а также при интенсивной физической работе. При недостатке железа в организме возникает железодефицитная анемия (малокровие), которая сопровождается резким снижением количества эритроцитов в крови. Железо в организм человека поступает главным образом с пищевыми продуктами. Железо (II), содержащееся в питьевой воде, не усваивается организмом человека. Много железа содержат следующие пищевые продукты, мкг/100 г: мясо – 3000; хлеб – 4000; картофель – 900; рыба – 1000, овощи в среднем – 700.

Источником избыточного поступления в организм железа могут быть пищевые продукты, длительно хранящиеся в луженых молочных флягах. В связи с высоким содержанием железа в пищевом рационе могут возникнуть сидероз печени и селезенки и связанные с ними случаи остеопороза позвонков.

Токсичность железа для гидробионтов зависит от pH. В щелочной среде токсичность для рыб резко возрастает, так как образуются гидроксиды железа, которые осаждаются на жабрах, закупоривают их и разъедают. Кроме того, железо (II) в щелочной среде легко окисляется до железа (III), связывая растворенный в воде кислород, что может привести к массовой гибели рыб и других гидробионтов:



При концентрации хлорида железа (III) 0,2 мг/л гибнут караси и вьюны, при 0,6 – 9,0 мг/л – колюшка. Сульфат железа (III) в концентрации 0,7 – 2,9 мг/л вызывает гибель карпов и лещей, а гидроксид железа (III) при концентрации 2 мг/л – гибель форели, лосося, плотвы.

Очень чувствительны к гидроксиду железа (III) двустворчатые моллюски, прудовики, улитки. Оптимальная концентрация для водорослей – 0,14 – 1,4 мг/л.

Железо снижает скорость процессов самоочищения водоемов. Концентрация железа 1,25 мг/л снижает БПК<sub>5</sub> разведенных сточных вод на 1,51 мг/л по сравнению с контрольными пробами.

Предельно допустимая концентрация общего железа в пересчете на железо (III) в водоемах рыбохозяйственного и питьевого назначения – 0,03 мг/л. Железо нормируется по органолептическому признаку вредности.

В питьевой воде ПДК также равен 0,3 мг/л.

При высоких содержаниях железа в питьевой воде, особенно из подземных источников, на станциях водоподготовки проводят обезжелезивание. Сущность всех процессов обезжелезивания воды заключается в коагулировании коллоидных или тонкодисперсных взвешенных частиц гидроксида железа (II) и последующего их удаления. Для этого железо (II) окисляют до железа (III) или разрушают путем окисления стойкие комплексные соединения с образованием нерастворимых форм железа (III). Это достигается в результате применения реагентной (поверхностные воды) или безреагентной (подземные источники) технологии водоподготовки. В некоторых случаях обезжелезивание подземных вод может быть осуществлено непосредственно в подземном водоносном горизонте. Для этого туда направляется поток воды, содержащий растворенный кислород или воздух. За счет кислорода происходит окисление Fe (II) до Fe (III). Железо (III) осаждается в виде Fe(OH)<sub>3</sub> и задерживается в порах водовмещающих пород.

Метод основан на взаимодействии железа (II) в сильноокислой среде с роданид-ионами с образованием окрашенного в красный цвет комплексного соединения:  $Fe^{3+} + 6CN^{-} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}$

Интенсивность окраски пропорциональна концентрации железа. Чувствительность метода – 0,05 мг/л Fe.

#### Аппаратура и реактивы

Фотоэлектроколориметр.

Мерные колбы вместимостью 50 мл – 6 шт.

Пипетки вместимостью 1, 2, 5 мл.

Персульфат аммония, х.ч., кристаллический.

Аммоний или калий роданистый, 50 %-ный раствор.

Кислота хлороводородная плотностью 1,12 г/см<sup>3</sup>.

Стандартный раствор железа (II) с концентрацией 0,1 мг/мл.

#### Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика готовят рабочий стандартный раствор с концентрацией 0,01 мг/л разбавлением основного стандартного раствора в 10 раз дистиллированной водой.

В мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл приготовленного рабочего раствора и доводят дистиллирован-

ной водой до метки. Получают серию растворов с концентрацией железа (Ш) 0,0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мг/л.

К стандартным растворам и раствору сравнения прибавляют по 1 мл раствора HCl ( $\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$ ) и несколько кристаллов персульфата аммония для окисления железа (II). Содержимое колб тщательно перемешивают. Затем в каждую колбу прибавляют по 1 мл раствора роданида калия или аммония, содержимое перемешивают и сразу же измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 5,0 см. Роданид калия добавляют непосредственно перед измерением оптической плотности. Оптическую плотность измеряют применяя сине-зеленый светофильтр ( $\lambda = 400 - 500 \text{ нм}$ ).

#### Ход анализа

В мерную колбу вместимостью 50 мл отбирают 50 мл исследуемой воды. Затем добавляют 1 мл HCl ( $\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$ ), несколько кристалликов персульфата аммония, перемешивают и добавляют 1 мл роданида. Содержимое колбы тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность анализируемого раствора в кювете с толщиной слоя 5,0 см. Содержание железа в исследуемой воде находят по градуировочному графику.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допустимые расхождения между которыми не должны превышать 25 %.

#### **3.4.12. Определение цинка в питьевой и природных водах**

В природных водах России цинк содержится в концентрациях 0,0001 – 5,8 мг/л. В водоемы цинк может попадать со сточными водами рудников, горнообогатительных и рудообогатительных фабрик, плавильных заводов, металлургических комбинатов, гальванических цехов машиностроительных, приборостроительных, станкостроительных заводов, химических, химико-фармацевтических, деревообрабатывающих, текстильных, целлюлозно-бумажных, цементных и других производств.

При концентрации 2 мг/л цинк придает воде привкус, при концентрации 5 мг/л – вязущий привкус и опалесценцию. При концентрации 30 мг/л вода принимает молочный вид.

Цинк оказывает токсическое действие на низшие водные организмы и рыб уже при концентрации 0,07 мг/л. Цинк способен к кумуляции тканя-

ми рыб, моллюсков и других гидробионтов. Цинк ингибирует процессы самоочищения водоемов; тормозит БПК<sub>5</sub>, нитрификацию, тормозит очистку сточных вод в сооружениях биологической очистки, ухудшает работу биологических фильтров.

Для человека и теплокровных животных цинк малотоксичен. Предельно допустимые концентрации цинка в питьевой воде – 3 мг/л, в водоемах культурно-бытового и хозяйственно-питьевого назначения – 1,0 мг/л, рыбохозяйственного значения – 0,01 мг/л.

#### *Методика фотоколориметрического определения цинка*

Метод основан на фотометрировании красного комплексного соединения цинка с дитизоном (дифенилтиокарбазоном) в хлороформе или четыреххлористом углероде.

Дитизон  $SC(-N=N-C_6H_5)_2$  представляет собой мелкокристаллический порошок черного цвета, труднорастворим в воде, хорошо растворим в четыреххлористом углероде и хлороформе. Чувствительность реакции 0,5 мкг Zn в 15 мл экстракта. Молярный коэффициент поглощения в четыреххлористом углероде  $\epsilon = 94000$  при 535 нм. Мешают определению висмут, кадмий, медь, свинец, ртуть, никель, кобальт, олово (II), серебро, золото. Их маскируют тиосульфатом натрия.

#### Аппаратура и реактивы

Фотоколориметр.

Колбы мерные вместимостью 100 мл – 8 шт.

Делительная воронка вместимостью 150 – 200 мл.

Колбочки для хранения дитизиновых экстрактов – 7 шт.

Цилиндр мерный вместимостью 100 мл.

Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5 мл.

Стандартный раствор цинка, содержащий 0,1 мг/мл цинка. Готовят растворением 0,1000 г металлического цинка в 1 мл разбавленной (1:1) хлороводородной кислоты и доводят раствор дистиллированной водой до объема 1 л.

Рабочий раствор цинка, содержащий 1 мкг/мл  $Zn^{2+}$ . Готовят разбавлением 1,00 мл стандартного раствора в мерной колбе на 100 мл дистиллированной водой.

Дитизон, 0,001 %-ный раствор в четыреххлористом углероде.

Ацетатный буферный раствор.

Готовят два раствора. Раствор А: в 250 мл дистиллированной воды растворяют 68 г ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Раствор Б: концентрированную уксусную кислоту разбавляют дистиллированной водой в отношении 1:7. Смешивают равные объемы растворов А и Б и проводят экстракцию 0,001 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Для этого 100 мл буферного раствора переносят в делительную воронку, добавляют 5 мл 0,001 %-ного раствора дитизона и энергично встряхивают в течение 4 мин, дают отстояться и после разделения жидкостей сливают слой четыреххлористого углерода в склянку для слива органических растворителей. Затем из буферного раствора извлекают остатки дитизона, экстрагируя его 5 мл четыреххлористого углерода.

Тиосульфат натрия. Растворяют 25 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл дистиллированной воды и очищают от следов цинка обработкой раствором дитизона в  $\text{CCl}_4$ , как описано выше.

Тетрахлорид углерода,  $\text{CCl}_4$ , ч.д.а.

Соляная кислота, ч.д.а., раствор 1:1.

#### Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 100 мл вносят 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; мкг цинка, в каждую колбу прибавляют по 2 капли  $\text{HCl}$  (1:1) и дистиллированной воды до метки. Содержимое колб тщательно перемешивают и по очереди помещают в делительную воронку вместимостью 150 – 200 мл, добавляют 5 мл ацетатного буфера ( $\text{pH} = 4,0 - 4,5$ ), перемешивают, приливают 1 мл 25 %-ного раствора тиосульфата натрия и вновь перемешивают. Добавляют пипеткой 3 мл раствора дитизона и энергично встряхивают в течение 3 мин. Ставят воронку в вертикальное положение для расслоения жидкости. Экстракт сливают в сухую колбочку с притертой пробкой. К водному раствору в делительной воронке приливают вновь 2 мл раствора дитизона, энергично встряхивают в течение 3 мин и после разделения жидкостей сливают слой дитизоната цинка в ту же пробирку, перемешивают. Полученные экстракты фотометрируют относительно нулевого раствора в кювете с толщиной слоя 1,0 см при длине волны 540 нм.

По полученным данным строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – концентрация.

### Ход анализа

100 мл анализируемой воды помещают в делительную воронку, добавляют 2 – 3 капли HCl (1:1), 5 мл ацетатного буфера, тщательно перемешивают, приливают 1 мл 25 %-ного раствора тиосульфата натрия и вновь перемешивают. В делительную воронку приливают 3 мл раствора дитизона и встряхивают энергично в течение 3 мин. Ставят воронку в вертикальное положение для расслоения жидкости. Экстракт сливают в кювету для фотометрирования. Кювету закрывают сухим чистым предметным стеклом. К водному раствору в делительной воронке приливают еще 2 мл раствора дитизона, энергично встряхивают 3 мин и после разделения жидкостей сливают слой дитизоната цинка в ту же кювету.

Раствор фотометрируют, находят по градуировочному графику концентрацию цинка и рассчитывают содержание цинка в анализируемой воде.

## **3.5. Мониторинг загрязнения снежного покрова**

### *Загрязнение снежного покрова антропогенными и природными веществами*

Снежный покров обладает рядом свойств, делающих его удобным индикатором загрязнения не только самих атмосферных осадков, но и атмосферного воздуха, а также последующего загрязнения вод и почв. При образовании и выпадении снега в результате процессов сухого и влажного вымывания концентрация загрязняющих веществ в нем оказывается обычно на 2 – 3 порядка выше, чем в атмосферном воздухе.

Отбор проб снежного покрова чрезвычайно прост и не требует сложного оборудования по сравнению с отбором проб воздуха. Послойный отбор проб снежного покрова позволяет получить динамику загрязнения за зимний сезон, а всего лишь одна проба по всей толще снежного покрова дает представительные данные о загрязнении в период от образования устойчивого снежного покрова до момента отбора пробы.

Снежный покров позволяет решить проблему количественного определения суммарных параметров загрязнения (сухих и влажных выпадений), является эффективным индикатором процессов закисления природных сред.

Загрязнение снежного покрова происходит в два этапа. Это загрязнение снежинок во время их образования в облаке и выпадения на местность – так называемое влажное выпадение загрязняющих веществ со снегом.

Далее на втором этапе происходит загрязнение уже выпавшего снега в результате сухого выпадения загрязняющих веществ из атмосферы, а также их поступления из подстилающих почв и горных пород.

Соотношение загрязнителей, поступающих в снежный покров за счет сухих и влажных выпадений, зависит от ряда факторов, главными из которых являются длительность холодного периода, в течение которого сохраняется снежный покров, частота снегопадов и их интенсивность, физико-химические свойства загрязняющих веществ, размер аэрозолей.

В начале зимы, когда отсутствует сплошной снежный покров, загрязнение снега может происходить в результате ветровой эрозии обнаженных участков замерзших почв. Основная часть этого загрязнения обусловлена главным образом достаточно крупными (50 мкм и более) минеральными частицами. Эти частицы переносятся на большие расстояния: от нескольких метров до десятков и сотен метров. По мере роста высоты снежного покрова такое загрязнение быстро падает и при образовании сплошного снежного покрова вовсе прекращается. В природных зонах с малым количеством атмосферных осадков и на пограничных с ними территориях этот фактор действует в течение всего холодного периода.

Среднее время пребывания в атмосфере антропогенных и природных веществ тесно связано с высотой первоначального выброса и их физико-химическими свойствами. Время пребывания, как правило, растет с высотой выброса и увеличением дисперсности аэрозольных частиц. Оно оказывается наибольшим для газов со слабой химической активностью. Для таких реакционноспособных оксидов, как  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_2$  оно не превышает одних суток. Время пребывания мелкодисперсных аэрозолей в нижней тропосфере, включая сульфаты и нитраты, образующиеся из сернистого газа и оксидов азота, составляет несколько суток, но обычно не более пяти. Крупные частицы могут находиться в нижней тропосфере в основном не более нескольких десятков минут.

Время пребывания мелкодисперсных аэрозолей в верхней тропосфере составляет до 10 – 20 дней. Газы с низкой химической активностью ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m$ , включая ПАУ, легкие нефтяные углеводороды, фреоны) имеют среднее время пребывания от месяца до нескольких лет. Ти-

пичные расстояния от источников выброса для веществ с коротким средним временем пребывания в атмосфере (десятки минут и часы) составляют единицы и десятки километров, со средним временем (десятки часов, дни) – сотни и тысячи километров. Для долгоживущих веществ (месяцы и годы) загрязнение приобретает глобальный характер, при котором загрязненные массы воздуха могут многократно обогнуть земной шар.

Указанные масштабы распространения загрязняющих веществ в атмосфере определяют вклад отдельных процессов в загрязнение снежного покрова на локальном, региональном и глобальном уровнях и состав загрязняющих веществ. Для локальных выпадений характерно сухое и во многих случаях влажное осаждение из подоблачного слоя веществ, имеющих малое время пребывания в атмосфере. В случае регионального загрязнения главную роль играет влажное вымывание из подоблачного слоя, сухое выпадение имеет подчиненное значение. То же характерно и для глобального загрязнения.

Часто одно и то же вещество присутствует в выбросах многих локальных источников и в значительной части определяет региональный фон атмосферы. В этом случае результирующее загрязнение снега  $C$  является суперпозицией локального и регионального загрязнений и для его концентрации в снеге можно записать

$$C = C_{\text{лок}} + C_{\text{рег}}$$

Такой случай характерен, в частности, для загрязнений городов тяжелыми металлами, иногда сульфатами и нитратами.

#### *Состав загрязняющих веществ в снежном покрове и талых водах*

Преобладающим ионом в снежном покрове центральных частей материков является  $\text{HCO}_3^-$ , а в приморских районах –  $\text{Cl}^-$ . В порядке убывания концентрации в снежном покрове для степной, лесостепной и лесной зон Русской равнины, Казахстана и Сибири можно записать:  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ . В районах, подверженных интенсивному антропогенному воздействию местных промышленных предприятий и воздействию дальнего переноса серосодержащих и азотных соединений, отмечаются повышенные концентрации  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  в снежном покрове.

По данным многолетних исследований загрязнения снежного покрова в Норвегии, подверженной влиянию загрязняющих веществ, поступаю-

щих из высокоиндустриальных районов Европы, концентрация ионов  $H^+$  (мг экв/л) может быть выражена соотношением (Ю.А. Израэль и др., 1983 г.):

$$[H^+] = 1,7 + 0,87 [NO_3^-] + [SO_4^{2-}] - [NH_4^+].$$

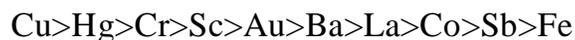
Связь концентрации водородных ионов с концентрациями других ингредиентов можно также выразить соотношением

$$[H^+] = 2 [SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [Cl^-] - 2[Ca^{2+}] - [K^+] - 2[Mg^{2+}] - [Na^+] - [NH_4^+] + 2,5 \cdot 10^{-6}$$

Остаточный член в этом выражении  $2,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л соответствует концентрации водородных ионов в равновесном водном растворе при среднем содержании диоксида углерода в атмосфере, равном  $648,2 \text{ мг/м}^3$  (0,03 % объемных) при температуре  $20^\circ\text{C}$ . Концентрации водородных ионов, равной  $2,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л, соответствует значение  $pH=5,6$ . Это значение обычно приписывается незагрязненным атмосферным осадкам.

Основное влияние на  $pH$  талых вод снежного покрова оказывают процессы, связанные с промышленным производством и сжиганием всех видов топлива, приводящие к загрязнению воздуха оксидами серы и азота.

Содержание тяжелых металлов в снежном покрове колеблется в очень широком диапазоне главным образом в зависимости от степени антропогенного влияния. Тяжелые металлы в снеге находятся в твердой (условно нерастворимой фракции) и жидкой (в водно-растворимой фракции) фазах. Тяжелые металлы в водно-растворимой фракции попадают при фильтровании растопленной пробы снега в фильтрате. Процент содержания микроэлементов в водно-растворимой фракции зависит от места отбора пробы, химического состава осадков, природы элемента. В твердой фазе тяжелые металлы обнаруживаются в обменной, подвижной, кислотно-растворимой и труднорастворимой формах. В городском снеге большинство тяжелых металлов находятся в труднорастворимой форме (73 – 92 %). По подвижности из твердой фазы (сумма обменных и подвижных форм) для проб городского снега металлы можно расположить в следующий ряд:



### 3.6. Лабораторные работы

#### *Отбор проб снега для анализа*

Отбор проб снега для анализа проводится специальными полихлорвиниловыми пробоотборниками с участков нетронутого снежного покрова

на всю его мощность, не доходя 5 см до почвы во избежание загрязнения пробы грунтом. Каждая проба снега отбирается из пяти выемок (метод «конверта») на площади 1 м<sup>2</sup>. Частота отбора проб при мониторинге загрязнения снежного покрова – 1 проба приблизительно на 1 км<sup>2</sup>. Снег анализируется в зонах влияния стационарных источников загрязнений и основных автомагистралей города, а также в фоновых участках. Пробы снега для анализа рекомендуют оттаивать при комнатной температуре в химических стаканах вместимостью 250 – 500 мл. В зависимости от определяемого компонента и метода определения полученную талую воду используют без фильтрования (ионометрические методы) либо после фильтрования (оптические методы). При определении очень малых концентраций загрязняющих веществ можно проводить их концентрирование методами экстрагирования, соосаждения, выпаривания и т.д.

### **3.6.1. Определение кислотности снежного покрова**

Кислотность снежного покрова оценивается величиной рН снеговой воды, измеренной рН-метром или универсальными иономерами разных марок в системе стеклянного и хлоридсеребряного электродов.

#### Аппаратура и реактивы

Иономер с хлоридсеребряным и стеклянными электродами.

Химические стаканы вместимостью 300-400 мл – 2 шт.

Химические стаканы вместимостью 150 мл – 2 шт.

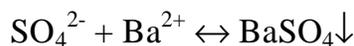
Стандартные буферные растворы для калибровки стеклянного электрода.

#### Ход анализа

В два химических стакана вместимостью 300 – 400 мл перенести пробы анализируемого снега приблизительно по 200 г в каждый и поставить стаканы для оттаивания снега. Включить иономер и прогреть в течение 20 – 25 мин. Настроить прибор по двум буферным растворам. В стаканчики на 150 мл перенести по 50 мл талой воды и измерить рН раствора. Сделать заключение о кислотности снежного покрова, степени загрязнения воздуха кислотными оксидами и их источниках.

### 3.6.2. *Определение концентрации сульфат-ионов в снежном покрове*

Метод основан на измерении поглощения света суспензией сульфата бария. Для стабилизации суспензии используют гликоль, введенный в реакционную смесь при осаждении сульфата бария по уравнению



Для обеспечения избирательности определения сульфатов относительно карбонатов, фосфатов и хроматов реакцию проводят в кислой среде.

Чувствительность метода – 2 мг/л  $\text{SO}_4^{2-}$ .

При малом загрязнении снежного покрова проводят концентрирование методом выпаривания пробы талой воды.

#### Аппаратура и реактивы

Фотоэлектроколориметр.

Мерные колбы вместимостью 50 мл – 8 шт.

Химические стаканы вместимостью 500 мл – 2 шт.

Градуированные пипетки вместимостью 2, 5 и 10 мл.

Воронка диаметром 5–7 см.

Фарфоровая чашка вместимостью 200-300 мл.

Фильтровальная бумага белая лента.

Стандартный раствор  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , содержащий 0,05 мг/мл  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Гликолевый реагент: раствор  $\text{BaCl}_2$  в смеси этиленгликоля (глицерина) и этанола. Для приготовления этого раствора смешивают 1 объем 5 %-ного водного раствора  $\text{BaCl}_2$  с тремя объемами глицерина или этиленгликоля и тремя объемами этилового спирта. Смесь тщательно перемешивают и подкисляют концентрированной  $\text{HCl}$  до pH 2,5-2,8.

Кислота хлороводородная, раствор 1:1.

#### Построение градуировочного графика

Градуировочный график строят в пределах концентраций сульфат-ионов от 2,0 до 10 мг/л. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 0, 2, 4, 6, 8, 10 мл стандартного раствора и разбавляют до метки дистиллированной водой. Концентрация сульфат-ионов в полученных растворах соответственно равна: 0, 2, 4, 6, 8, 10 мг/л. В каждую колбу добавляют по две капли раствора  $\text{HCl}$  (1:1) и 2 мл гликолевого реагента. Содержимое колб тщательно перемешивают, вы-

держивают 20 мин и фотометрируют в кюветах с рабочей длиной 50 мм. По результатам измерений строят график в координатах оптическая плотность – концентрация.

#### Ход анализа

В химический стакан вместимостью 500 мл помещают около 400 г снега для оттаивания. Полученную снеговую воду фильтруют в мерную колбу на 250 мл. Собирают 250 мл фильтрата. Собранный фильтрат переносят небольшими порциями (примерно 50 мл) в фарфоровую чашку и выпаривают до 20 мл. После окончания выпаривания к полученной жидкости добавляют 2 капли HCl (1:1). Содержимое чашки количественно переносят в мерную колбу на 50 мл и доводят дистиллированной водой до метки, добавляют 2 капли HCl (1:1), 2 мл гликолевого реагента и тщательно перемешивают. Через 20 мин измеряют оптическую плотность полученной суспензии и рассчитывают концентрацию сульфат-ионов в снеговой воде. Измерение оптической плотности снеговой воды необходимо проводить одновременно с измерениями стандартных растворов.

### ***3.6.3. Ионметрическое определение нитратов в снежном покрове***

Метод основан на измерении эдс (разности потенциалов) гальванического элемента, состоящего из индикаторного нитратселективного и хлоридсеребряного электродов. Для создания постоянной силы измеряемых растворов применяют 1 %-ный раствор алюмокалиевых квасцов.

#### Аппаратура и реактивы

Иономер с нитратселективным и хлоридсеребряным электродами.

Пипетка градуированная вместимостью 5 мл.

Колбы мерные вместимостью 50 мл – 6 шт.

Колба мерная вместимостью 250 мл.

Стакан химический вместимостью 150 мл – 2 шт, 500 мл – 1 шт.

Фарфоровая чашка вместимостью 150 – 200 мл.

Воронка стеклянная диаметром 5 – 7 см.

Фильтр бумажный белая лента.

Стандартный раствор нитрата калия 0,1 М в 1 %-ном растворе алюмокалиевых квасцов.

Алюмокалиевые квасцы 1- и 10 %-ные растворы.  
Кислота хлороводородная (1:1).

### Построение градуировочного графика

В мерных колбах вместимостью 50 мл путем последовательного разбавления каждого предыдущего в 10 раз 1 %-ным раствором алюмокалиевых квасцов готовят растворы  $\text{KNO}_3$  с концентрациями  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  и  $10^{-5}$  моль/л. Растворы тщательно перемешивают, поочередно переносят в химический стакан, опускают электроды и через 2 мин измеряют разность потенциалов (E, мВ). Измерения начинают с растворов минимальной концентрации. По полученным данным строят градуировочный график в координатах E, мВ –  $\text{pNO}_3^-$  ( $\text{pNO}_3^- = -\lg a_{\text{NO}_3^-}$ ).

### Ход анализа

Для анализа около 400 г снега помещают в химический стакан и отстаивают при комнатной температуре либо на водяной бане. Полученную снеговую воду фильтруют через складчатый фильтр с белой лентой, собирая фильтрат в мерную колбу на 250 мл. Полученный фильтрат выпаривают в фарфоровой чашке до окончательного объема 20 – 25 мл, добавляя в чашку небольшие порции (около 40 – 50 мл). По окончании выпаривания объем жидкости в чашке не должен превышать 25 мл. В чашку добавляют 2 – 3 капли хлороводородной кислоты и содержимое чашки количественно переносят в мерную колбу на 50 мл. В колбу приливают 5 мл 10 %-ного раствора алюмокалиевых квасцов и дистиллированной воды до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают, переносят в химический стакан на 150 мл и измеряют разность потенциалов как при построении градуировочного графика. По градуировочному графику определяют  $\text{pNO}_3^-$  и рассчитывают содержание нитрат-ионов в анализируемой снеговой воде, мг/л.

## **3.7. Задачи**

### **3.7.1. Решение типовых задач**

1. Для определения хрома (VI) в сточной воде в мерных колбах вместимостью 100,00 мл приготовили стандартные растворы хрома, содержа-

щие  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и дифенилкарбазид, и фотометрировали их относительно раствора сравнения, содержащего все реагенты, кроме  $\text{Cr(VI)}$ . Получили следующие результаты:

2.

$C$ , моль/л	0,0001	0,0002	0,0004	0,0006	0,0008
$A$	0,02	0,041	0,085	0,13	0,167

В мерную колбу вместимостью 100,00 мл внесли 50 мл сточной воды, серной кислоты, дифенилкарбазид, добавили воды до метки и измерили оптическую плотность в условиях построения градуировочного графика, получили  $A_x = 0,01$ . Рассчитать концентрацию  $\text{Cr(VI)}$  в сточной воде, мг/л.

*Решение*

1) по экспериментальным данным строим градуировочный график и по нему находим концентрацию исследуемого раствора  $C_x = 0,00005$  моль/л. Так как в анализируемую пробу внесли 50 мл сточной воды, то исходная концентрация  $\text{Cr(VI)}$  равна:

$$C_{\text{Cr}} = C_x \cdot 100/50 = 0,00005 \cdot 2 = 0,0001 \text{ моль/л};$$

2) вычисляем концентрацию  $\text{Cr(VI)}$  в сточной воде, мг/л:

$$X = C_{\text{Cr}} \cdot M_{\text{Cr}} \cdot 1000 = 1 \cdot 10^{-4} \cdot 52 \cdot 10^3 = 5,2 \text{ мг/л}.$$

2. При фотометрическом определении никеля в сточной воде с диметилглиоксимом в мерных колбах вместимостью 100,00 мл приготовили стандартные растворы, фотометрировали в кюветах с  $l = 50$  мм и получили следующие данные:

$C_{\text{Ni}}$ , мкг/100мл	20	40	60	80
$A$	0,092	0,185	0,280	0,375

В мерную колбу вместимостью 100,00 мл внесли 50,00 мл исследуемой воды, добавили все необходимые реагенты и дистиллированной воды до метки. Оптическая плотность полученного раствора оказалась равна  $A_x = 0,15$ . Рассчитать концентрацию никеля в сточной воде, мг/л.

*Решение*

1) по экспериментальным данным строим градуировочный график и по нему находим концентрацию никеля в исследуемой пробе, мкг/100 мл:

$$C_x = 32 \text{ мкг/100 мл};$$

2) вычисляем концентрацию никеля в исследуемой сточной воде, мг/л:

$$X = C_x \cdot 1000 / (V_x \cdot 1000) = C_x/V_x = 32/50 = 0,64 \text{ мг/л};$$

где  $V_x$  – объем сточной воды, взятой для анализа.

3. Для определения железа (III) в питьевой воде в трех мерных колбах вместимостью 100,00 мл были приготовлены следующие растворы:

1) 50 мл исследуемой воды, все реагенты для получения сульфосалицилатного комплекса и дистиллированная вода до метки;

2) 50 мл исследуемой воды, 30 мкг железа (III), все реагенты для получения сульфосалицилатного комплекса и дистиллированная вода до метки;

3) все реагенты для получения сульфосалицилатного комплекса и дистиллированная вода до метки (нулевой раствор).

Два первых раствора фотометрировали относительно третьего и получили следующие результаты:  $A_x = 0,40$ ;  $A_{x+ст} = 0,50$ .

Вычислите концентрацию железа в питьевой воде, мг/л.

*Решение*

Вычислим концентрацию железа, добавленного со стандартным раствором, мкг/мл:

$$C_{ст} = m/V_{кол} = 30 \text{ мкг}/100 \text{ мл} = 0,3 \text{ мкг/мл}.$$

Рассчитаем концентрацию железа в исследуемой пробе по формуле

$$C_x = C_{ст} A_x / (A_{x+ст} - A_x) = 0,3 \cdot 0,40 / (0,5 - 0,4) = 1,2 \text{ мкг/мл}.$$

С учетом того, что для анализа взяли 50 мл воды и разбавили в колбе до 100,00 мл, концентрация железа в исследуемой воде будет равна:

$$C_B = C_x \cdot 100 / 50 = 2,4 \text{ мкг/мл, или } 2,4 \text{ мг/л}.$$

4. Молярный коэффициент поглощения комплекса железа (III) с сульфосалициловой кислотой в щелочной среде  $\epsilon = 5,8 \cdot 10^3$ ,  $\lambda_{опт} = 420 - 430$  нм. Предполагаемое содержание железа (III) в исследуемой воде 5,6 мг/л. Какой объем исследуемой воды нужно внести в мерную колбу вместимостью 100,00 мл, чтобы измеряемая оптическая плотность исследуемого раствора в кювете с  $l = 50,0$  мм равнялась  $A_x = 0,42$ ?

*Решение*

1) Найдем концентрацию железа (III) в фотометрируемой пробе, моль/л

$$A = \epsilon l C,$$

отсюда  $C = A / (\xi l)$

$$C_{\phi} = 0,42 / 5,8 \cdot 10^3 \cdot 5,0 = 0,0145 \cdot 10^{-3} = 1,45 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;}$$

2) выразим концентрацию железа, моль/л в исследуемой воде

$$C_{\text{в}} = 5,6 \cdot 10^{-3} / 56 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

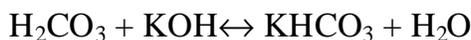
3) найдем объем воды  $V_{\text{в}}$ , необходимый для анализа, мл:

$$\begin{aligned} C_{\phi} V_{\phi} &= C_{\text{в}} V_{\text{в}}, \\ V_{\text{в}} &= C_{\phi} V_{\phi} / C_{\text{в}} = 1,45 \cdot 10^{-5} \cdot 100 = 1,0 \cdot 10^{-4} \cdot x \\ x &= 1,45 \cdot 10^{-3} / 1,0 \cdot 10^{-4} = 14,5 \text{ мл.} \end{aligned}$$

5. При определении свободного диоксида углерода в воде на титрование 200 мл воды было израсходовано 1,8 мл 0,01 М раствора КОН в присутствии фенолфталеина. Вычислите содержание  $\text{CO}_2$  в анализируемой воде, мг/л.

*Решение*

В присутствии фенолфталеина титрование идет по реакции



Концентрация  $\text{CO}_2$  в исследуемой воде, мг/л, будет равна:

$$\begin{aligned} C_x &= V_{\text{кон}} C_{\text{кон}} \text{Э}(\text{CO}_2) \cdot 1000 / V_{\text{в}} = \\ &= 1,8 \cdot 0,01 \cdot 22 \cdot 1000 / 200 = 1,98 \text{ мг/л.} \end{aligned}$$

6. Рассчитать, какой концентрации раствор тиосульфата натрия использовался для йодометрического определения кислорода в водоеме, если на титрование выделившегося йода в пробе воды объемом 200 мл израсходовано 22 мл титранта, а содержание кислорода в воде составляло 6,0 мг/л.

*Решение*

$$C(\text{O}_2) = V_{\text{т}} C_{\text{т}} \text{Э}_0 \cdot 1000 / V_{\text{в}},$$

отсюда  $C_{\text{т}} = C_{\text{о}} V_{\text{в}} / V_{\text{т}} \text{Э}_0 \cdot 1000,$

$$\text{Э}(\text{O}_2) = 8 \text{ г/моль},$$

$$C_{\text{т}} = 6,0 \cdot 200 / 22,0 \cdot 8 \cdot 1000 = 0,068 \text{ моль/л.}$$

### 3.7.2. Задачи для самостоятельного решения

1. В две мерные колбы вместимостью 100,00 мл внесли по 50 мл исследуемой питьевой воды. Во вторую колбу добавили 20 мкг меди (II).

В обе колбы добавили диэтилтиокарбомат натрия и другие реактивы и дистиллированной воды до метки. Измерили оптические плотности растворов и получили следующие данные:  $A_x = 0,35$ ,  $A_{x+ст} = 0,50$ .

Вычислить концентрацию меди в исследуемой воде ( $X$ , мг/л).

2. Рассчитать концентрацию «активного» хлора в сточной воде (мг/л), если при потенциометрическом титровании 200,00 мл воды 0,02 М раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в системе платинового и хлоридсеребряного электродов в присутствии  $\text{KI}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  были получены следующие данные:

$V$ , мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
$E$ , мВ	450	436	405	350	250	230	225

При титровании контрольной пробы получены следующие результаты:

$V$ , мл	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,6
$E$ , мВ	420	400	350	310	290	280	260

3. При определении железа (III) в питьевой воде в две мерные колбы вместимостью 100,00 мл внесли по 50 мл исследуемой воды. В первую колбу дополнительно внесли 10 мл стандартного раствора железа с концентрацией 10 мкг/мл  $\text{Fe}$  (III). После добавления соответствующих реактивов для получения окрашенного соединения растворы разбавили дистиллированной водой до метки, измерили оптические плотности на фотоколориметре и получили следующие данные:  $A_x = 0,35$ ;  $A_{x+ст} = 0,65$ . Вычислите концентрацию железа в воде, мг/л.

4. Молярный коэффициент светопоглощения бериллия с бериллоном III при  $\lambda = 526$  нм составляет  $1,92 \cdot 10^4$ . При определении бериллия с бериллоном в сточной воде для анализа взяли 20,00 мл сточной воды в колбу вместимостью 100,00 мл, добавили все реагенты для получения окрашенного раствора, разбавили дистиллированной водой до метки и измерили оптическую плотность относительно нулевого раствора в кювете с рабочей длиной 50,00 мм. Получили значение  $A_x = 0,45$ . Вычислите концентрацию  $\text{Be}$  в сточной воде, мг/л.

5. Для определения алюминия в питьевой воде для анализа в мерную колбу на 100,00 мл внесли 50 мл исследуемой воды, добавили эриохромцианин R, все вспомогательные реагенты, дистиллированной воды до метки. Измерили оптическую плотность окрашенного раствора относительно

нулевого раствора и получили  $A_x = 0,25$ . Вычислите концентрацию алюминия в питьевой воде, если  $l = 5$  см,  $\epsilon_{\text{опт}} = 6,5 \cdot 10^4$ .

6. При определении кобальта в природной воде использовали 2-нитрозоафтол-1 ( $\epsilon = 3,7 \cdot 10^4$ , при  $\lambda = 365$  нм). Предполагаемое содержание кобальта в воде составляет 0,9 мг/л. Сколько миллилитров исследуемой воды нужно взять в мерную колбу вместимостью 100,00 мл, чтобы при фотометрировании в кювете с  $l = 5$  см измеряемая оптическая плотность была равна  $A_x = 0,45$ ?

7. Молярный коэффициент поглощения комплекса висмута с тиомочевинной  $\epsilon = 9,0 \cdot 10^3$ , при  $\lambda = 470$  нм. Предполагаемое содержание висмута (III) в анализируемой сточной воде – 210 мг/л. Какой объем (мл) анализируемой воды нужно взять в мерную колбу вместимостью 50,00 мл, чтобы при фотометрировании в кювете с  $l = 5$  см измеряемая оптическая плотность равнялась  $A_x = 0,15$ ?

8. Концентрация «активного» хлора в питьевой воде равна 0,25 мг/л, Сколько миллилитров 0,0504 М раствора тиосульфата натрия будет израсходовано на титрование 500 миллилитров исследуемой воды?

9. Предполагаемая концентрация растворенного кислорода в исследуемой воде равна 6,8 мг/л. Какой должна быть концентрация тиосульфата натрия для определения кислорода в воде методом Винклера, чтобы на титрование 250 мл исследуемой воды было израсходовано 15,00 мл титранта?

Предполагаемая концентрация растворенного кислорода в исследуемой воде равна 5,0 мг/л. Какой объем воды необходимо взять для определения кислорода методом Винклера, чтобы на титрование было израсходовано 10,00 мл 0,05 М раствора тиосульфата натрия.

## ОХРАНА ТРУДА В ЛАБОРАТОРИИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

Каждую лабораторную работу студент выполняет после ознакомления с теоретическими основами метода, устройством и принципом работы прибора и методикой выполнения анализа.

В лаборатории студенты должны работать в халатах. На рабочих столах не должно быть посторонних предметов. На рабочем месте необходимо поддерживать порядок.

Перед началом работы необходимо проверить наличие и исправность заземляющих (зануляющих) устройств у приборов, с которыми предстоит работать. Включать прибор в сеть можно только после приготовления всех необходимых растворов. Включенные приборы нельзя оставлять без присмотра. Запрещается самостоятельно ремонтировать поврежденные выключатели, розетки, ламповые патроны и электроприборы.

Пользоваться реактивами можно лишь при наличии на склянке надписи, указывающей название реактива и его концентрацию.

Работать с концентрированными кислотами следует только под тягой, так как многие из них летучи ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). При работе следует соблюдать осторожность, так как кислоты сильно повреждают кожу, при попадании разрушают материал обуви и одежды, поверхности столов и пола.

При разбавлении концентрированных кислот нужно приливать *кислоту в воду*, так как при обратном порядке сливания разогревание раствора может привести к разбрызгиванию кислоты.

Кислоту, попавшую на кожные покровы, обувь и одежду, необходимо смыть большим количеством воды, нейтрализовать раствором соды или аммиака и поверхности снова обмыть водой. Разлитую на полу или столе кислоту нейтрализуют содой ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), негашеной известью ( $\text{CaO}$ ), гашеной известью ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) или карбонатом кальция ( $\text{CaCO}_3$ ). После нейтрализации образовавшуюся соль и избыток соды или извести удаляют, а пораженную поверхность тщательно промывают водой.

Растворы щелочей необходимо готовить в фарфоровой посуде, так как стеклянная посуда может треснуть от неравномерного разогревания при растворении. Необходимое количество щелочи в виде кусочков взве-

шивают на технических весах, помещают в фарфоровый стакан и приливают рассчитанное количество воды.

Щелочи и их концентрированные растворы сильно повреждают кожу, одежду и обувь, поэтому с ними также следует обращаться с большой осторожностью. Пересыпать твердые щелочи нужно с помощью фарфоровой ложки, не допуская контакта вещества с кожей рук.

При попадании капли раствора или кусочка щелочи на незащищенную кожу необходимо немедленно их удалить и тщательно промыть пораженное место большим количеством воды до исчезновения мыльного ощущения.

Концентрированные растворы пероксида водорода при попадании на кожу вызывают образование белых пятен и пузырей. При попадании концентрированных растворов  $H_2O_2$  на кожу необходимо немедленно обмыть пораженное место большим количеством воды, тогда белые пятна и ожоги быстро исчезнут.

При работе с растворами токсичных тяжелых металлов (Hg, Cd, Ni, Pb) желательно использовать тонкие хирургические резиновые перчатки. Если нет перчаток, то после окончания работы нужно тщательно вымыть руки мылом и теплой водой.

При работе в лаборатории нельзя пользоваться поврежденной стеклянной посудой. При порезах рук или других частей тела стеклом необходимо удалить из раны мелкие осколки, после чего рану промыть 2%-ным раствором  $KMnO_4$  или этиловым спиртом, обработать 3%-ным раствором  $H_2O_2$  и забинтовать. При попадании осколков стекла в глаз, срочно обратиться за врачебной помощью.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Масштабы загрязнения окружающей среды, к сожалению, с каждым годом возрастают. Конец XX века ознаменовался началом перехода биосферы в ноосферу. В этот период техногенные загрязнения по своим последствиям, сказывающимся в различных частях биосферы, стали сопоставимы со многими глобальными природными процессами. Все это в сумме стало приводить к таким изменениям в биосфере, которые, в свою очередь, начали отрицательно влиять на жизнедеятельность людей и уже привели к гибели ряда растительных и животных организмов, а также появлению но-

вых видов микроорганизмов и насекомых, опасных для человека. Часть этих изменений носит глобальный (биосферный) характер, часть – пока еще региональный и местный.

К глобальным изменениям относят:

- увеличение в биосфере «парниковых» газов, вызвавшее потепление климата и возрастание стихийных бедствий;
- уменьшение мощности озонового слоя и появление озоновых «дыр»;
- металлизацию биосферы, вызвавшую появление техногенных геохимических аномалий.

Детальное изучение химического состава крупных техногенных геохимических аномалий и анализ многочисленных публикаций показали, что при всем многообразии антропогенных загрязнителей, а также климатических и ландшафтно-геохимических условий комплекс элементов, образующих такие аномалии, практически одинаков (Pb, Cu, Zn, Mo, Ba, Co, Mn, Fe, Ni). При этом в каждом конкретном случае приоритетными загрязняющими веществами могут быть различные элементы (их соединения).

К региональным и местным изменениям можно отнести резкое увеличение содержания пыли, СО, оксидов серы и азота в атмосфере определенных регионов, повышение концентрации пестицидов, тяжелых металлов и ряда других соединений в почвах сельскохозяйственных ландшафтов отдельных областей и регионов.

Среди пашен наибольшую техногенную нагрузку испытывают сложенные черноземы. Их детальное изучение на юге европейской части России показало (В.А. Алексеенко и др.), что наблюдается тенденция к наибольшей концентрации в них таких металлов, как Zn, Pb, Ni, V, Mo при частичном выносе на отдельных участках Mn, Co, Ti и гумусового вещества.

В Поволжье, по данным Н.С. Касимова с соавторами, выше кларковых концентраций в почвах сельскохозяйственных ландшафтов содержатся Cu, Zn, Co и Pb.

В пределах практически всех промышленно развитых регионов уже с повышенным содержанием в почвах целого ряда химических элементов есть еще и небольшие районы, в пределах которых содержание отдельных (приоритетных) загрязняющих веществ в почвах отличается особо высокой концентрацией.

В России в последние десятилетия наблюдается возрастающее техногенное загрязнение почв нефтепродуктами, что связано с ростом экспор-

та нефти по нефтепроводам. Ежегодно из-за прорывов нефтепроводов в почвы вытекают миллионы тонн нефти.

Все перечисленные выше факты свидетельствуют о необходимости и важности овладения студентами экологических специальностей методами экологического контроля и оценки состояния объектов окружающей среды при возрастающей антропогенной нагрузке на биосферу.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Справочник по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды / Г.И. Аранович, Ю.Н. Коршунов, Ю.С. Ляликов – Л.: Судостроение, 1979. – 648 с.
2. *Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А.* Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде: Справ. изд. – М.: Химия, 1989. – 368 с.
3. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
4. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. – Л.: Гидрометеиздат, 1983. – 239 с.
5. Руководство по гидробиологическому мониторингу пресноводных экосистем / Под ред. В.А. Абакумова. – СПб.: Гидрометеиздат, 1992. – 318 с.
6. Химическое загрязнение почв и их охрана: Слов.-справ. / Д.С. Орлов, Н.С. Малинина, Г.В. Мотузова и др. – М.: Агропромиздат, 1991. – 303 с.
7. *Воробьева Л.А.* Химический анализ почв: Учеб. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 272 с.
8. Практикум по агрохимии / Под ред. В.Г. Минева. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 304 с.
9. Деградация и охрана почв / Под ред. Г.В. Добровольского. – М.: Изд-во МГУ, 2002. – 645 с.
10. *Федорова А.И., Никольская А.Н.* Практикум по экологии и охране окружающей среды: Учеб. пособие для студентов высш. учеб. заведений. – М.: ВЛАДОС, 2001. – 288 с.

11. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I – IV групп: Справ. изд. / А.Л. Бадман, Г.А. Гудзовский, Л.С. Дубейковская и др.; Под ред. В.А. Филова и др. – Л.: Химия, 1988. – 512 с.

12. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V – VII групп: Справ. изд. / А.Л. Бадман, Н.В. Волкова, Т.Д. Грехова и др.; Под ред. В.А. Филова и др. – Л.: Химия, 1989. – 592 с.

13. *Чесноков С.М.* Лихеноиндикация загрязнения окружающей среды: Практикум / Владим. гос. ун-т. – Владимир, 1999. – 36 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	3
1. МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУХА .....	6
1.1. Основные источники и характеристика загрязнений атмосферы .....	6
1.2. Способы выражения концентрации веществ, загрязняющих воздух .....	8
1.3. Экологический мониторинг и методы определения загрязнений атмосферного воздуха .....	9
1.4. Лабораторные работы .....	11
1.4.1. Определение формальдегида в воздухе рабочей зоны .....	11
1.4.2. Определение фенола в воздухе .....	14
1.4.3. Определение пыли в воздухе .....	15
1.4.4. Определение паров ртути в воздухе .....	19
1.4.5. Определение диоксида серы в воздухе рабочей зоны .....	22
1.4.6. Экспресс-метод определения диоксида углерода в воздухе помещений .....	24
1.4.7. Определение кислорода в воздухе придорожной зоны и помещениях .....	26
1.4.8. Оценка степени загрязнения воздуха методом лишеноиндикации .....	29
1.5. Задачи .....	31
1.5.1. Решение типовых задач .....	31
1.5.2. Задачи для самостоятельного решения .....	33
2. МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ .....	35
2.1. Цели мониторинга почв .....	35
2.2. Отбор проб почвы .....	36
2.3. Определение влажности почвы .....	37
2.4. Характеристика вытяжек и методов для извлечения из почвы различных элементов .....	38
2.5. Методы анализа почв .....	39
2.6. Лабораторные работы .....	43
2.6.1. Определение степени засоленности почв .....	43
2.6.2. Определение щелочности почв .....	47
2.6.3. Определение сульфат-ионов в почве .....	50

2.6.4. Фотометрическое определение подвижных форм алюминия в почвах .....	52
2.6.5. Определение нитратов в почве и продуктах растениеводства .....	54
2.6.6. Определение подвижных форм фторидов в почве.....	57
2.6.7. Определение подвижных форм калия в почве .....	60
2.6.8. Определение кислотности почв .....	63
2.6.9. Оценка буферности почв к кислотным осадкам .....	70
2.6.10. Определение содержания сульфид-ионов в почвах, загрязненных нефтепродуктами.....	73
2.6.11. Определение подвижных форм хлоридов в почвах .....	75
2.7. Задачи.....	78
2.7.1. Решение типовых задач.....	78
2.7.2. Задачи для самостоятельного решения .....	83
<b>3. МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ, СТОЧНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОД.....</b>	<b>88</b>
3.1. Характеристика природных вод как объектов анализа.....	88
3.2. Методы определения загрязняющих веществ в водоемах.....	90
3.3. Отбор, консервация и хранение проб .....	93
3.4. Лабораторные работы .....	95
3.4.1. Определение содержания активного хлора в питьевой, природной и сточных водах.....	95
3.4.2. Определение растворенного кислорода в воде водоемов.....	96
3.4.3. Определение рН и щелочности природных вод.....	98
3.4.4. Определение хлорид-ионов в питьевой и природной водах.....	100
3.4.5. Определение нитрат-ионов в питьевой и природных водах.....	102
3.4.6. Определение фторидов в питьевой и природных водах .....	105
3.4.7. Определение сульфат-ионов в питьевой и природных водах и атмосферных осадках .....	108
3.4.8. Определение меди в питьевой и природных водах .....	110
3.4.9. Определение хрома в питьевой и природных водах.....	114
3.4.10. Определение алюминия в питьевой и природных водах .....	116
3.4.11. Определение концентрации общего железа в поверхностных водоемах и питьевой воде .....	119
3.4.12. Определение цинка в питьевой и природных водах .....	122
3.5. Мониторинг загрязнения снежного покрова.....	125
3.6. Лабораторные работы .....	128
3.6.1. Определение кислотности снежного покрова.....	129
3.6.2. Определение концентрации сульфат-ионов в снежном покрове .....	130
3.6.3. Ионметрическое определение нитратов в снежном покрове.....	131
3.7. Задачи.....	132
3.7.1. Решение типовых задач.....	132
3.7.2. Задачи для самостоятельного решения .....	135
<b>ОХРАНА ТРУДА В ЛАБОРАТОРИИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА.....</b>	<b>138</b>
Заключение.....	139
Библиографический список.....	141

Учебное издание

ЧЕСНОКОВА Светлана Михайловна  
ГРИШИНА Елена Петровна

ПРАКТИКУМ ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ МОНИТОРИНГУ

Редактор Р.С. Кузина

Корректор В.В. Гурова

Компьютерная верстка Е.Г. Радченко

ЛР № 020275. Подписано в печать 09.04.04.

Формат 60×84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.

Печать на ризографе. Усл. печ. л. 8,37. Уч.-изд. л. 8,47. Тираж 150 экз.

Заказ

Редакционно-издательский комплекс

Владимирского государственного университета.

600000, Владимир, ул. Горького, 87.