

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«Владимирский государственный университет имени Александра
Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»**
(ВлГУ)

С.М. ЧЕСНОКОВА О.В. САВЕЛЬЕВ

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ

(учебное пособие)

Владимир
АРКАИМ
2016

УДК 574
ББК 20.18
Ч51

Авторы: Чеснокова С.М., кандидат химических наук, профессор;
Савельев О.В., кандидат биологических наук.

Рецензенты:

Б.А. Кухтин, доктор химических наук, профессор;
О.В. Прунтова, доктор биологических наук, профессор.

Ч51 **Чеснокова С.М.** Экологический мониторинг: учебное пособие/
С.М. Чеснокова, О.В. Савельев; под ред. д.б.н., проф. Т.А. Трифоно-
вой; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир.:
Изд-во ООО «Аркаим», 2016. – 84 с.

ISBN 978-5-93767-187-5

Учебное пособие содержит краткие сведения об особенностях мониторинга почв и поверхностных вод, методах пробоотбора и наиболее широко используемых на практике методах химического и физико-химического анализа указанных объектов окружающей среды. В пособии приводятся также задачи для самостоятельной работы студентов.

Пособие предназначено для бакалавров специальности 05.03.06 «Экология и природопользование» и может также представлять интерес для учащихся старших классов лицеев, колледжей и общеобразовательных классов.

Табл. 9 Библиогр.: 7

*Научная публикация подготовлена в рамках
государственного задания ВлГУ № 2014/13.*

УДК 574
ББК 20.1

ISBN 978-5-93767-187-5

© ВлГУ, 2016

ВВЕДЕНИЕ

Экологический мониторинг – комплексная система наблюдений, анализа и прогноза изменения состояния окружающей среды под воздействием антропогенных и природных факторов.

В процессе изучения дисциплины «Экологический мониторинг» бакалавр должен освоить теоретические основы химических и физико-химических методов мониторинга объектов окружающей среды, современные системы экологического мониторинга, практически овладеть методами химического и физико-химического контроля состояния почв, поверхностных, питьевых, сточных вод и снежного покрова.

В условиях значительного сокращения аудиторных занятий и увеличение времени на самостоятельную работу обучающихся для повышения эффективности образовательного процесса необходима четкая организация их самостоятельной работы. При изучении дисциплины «Экологический мониторинг» эта проблема нами реализуется путем выполнения студентами домашних задач к защите каждой лабораторной работы. Систематическое решение задач способствует закреплению теоретических знаний, развитию логического мышления и творческих способностей студентов, более прочному усвоению материала.

На рейтинг-контроли выносятся вопросы, рассматриваемые на лекциях и вынесенные на самостоятельную работу студентов.

В настоящем пособии рассматриваются химические и физико-химические методы экологического мониторинга почв, поверхностных и питьевых вод, снежного покрова. К 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 загрязняющих веществ 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, ознакомления с устройством прибора, принципом его работы и методикой проведения анализа и получения допуска к работе.

По результатам анализа студент должен сделать вывод о соответствии состояния анализируемого объекта санитарно-гигиеническим нормативам (ПДК).

1. МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ

1.1. 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 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;
- кислотность-основность 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.

1. 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 и 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.

1.3. 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 ± 2 °С. Песчаные почвы нагревают 3 часа при 105 ± 2 °С, загипсованные почвы нагревают 8 часов при температуре 80 ± 2 °С. Продолжительность последующего высушивания – 1 час для песчаных почв и 2 часа для остальных.

Влажность почвы ω 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 ω 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.

1.4. 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. 1.1).

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: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$; $Ba^{2+} + Y^{4-} \rightarrow BaY^{2-}$
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+}

Продолжение табл. 1.1

Компонент	Метод	Принцип метода
Фосфор	Гравиметрия	Основан на осаждении фосфора в виде фосфорномолибденового 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

Из физико-химических методов анализа при мониторинге почв наиболее часто используют фотометрические и спектрофотометрические методы, ионометрию, атомную абсорбционную спектрометрию, флюориметрию и другие (табл. 1.2).

Таблица 1.2

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 гетерополикислоты $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$
Кремний	По окраске кремнемолибденовой гетерополикислоты $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4] \cdot H_2O$
NO_3^-	По окраске нитросоединения, которое образуется при подщелачивании раствора тринитрофенола, получаемого при взаимодействии нитратов с дисульфифеноловой кислотой: $3HNO_3 + C_6H_3(HSO_3)_2OH \rightarrow C_6H_2(NO_2)_3OH + 2H_2SO_4 + H_2O$ $C_6H_2(NO_2)_3OH + KOH \rightarrow C_6H_2(NO_2)_3OK + H_2O$

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): <ul style="list-style-type: none"> • с батофенантролином после восстановления до Fe (II); • роданидом аммония; • сульфосалициловой кислотой при pH 8 – 10; тройного комплекса железа (III) с трилоном Б и H_2O_2 и др.
SO_4^{2-}	По ослаблению окраски комплекса бария с нитхромазом, 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
F ⁻	По ослаблению окраски окрашенного в красный цвет комплекса циркония (IV) с эриохромцианином R, разрушаемого 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 MnO_4^- , образовавшихся после окисления Mn (II) персульфатом аммония в сернокислой среде
<i>Потенциометрия (ионометрия)</i>	
Cl^- , NO_3^- , F^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , 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>	
K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , 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 поляризуемости рабочего электрода и силой тока, протекающего через раствор. Сила тока пропорциональна концентрации определяемого компонента

1.5. Лабораторные работы

1.5.1. 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. 1.3.

Уравнения и константы равновесия реакций гидролиза

Уравнения реакций	$pK_{осн}$
$S^{2-} + H_2O \leftrightarrow H_2S + OH^-$	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 $K_{осн}$ 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. 1.3 взаимодействуют с кислотой при титровании по метиловому оранжевому и включаются в величину общей щелочности. При титровании по фенолфталеину взаимодействуют лишь те основания, $pK_{осн}$ 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.

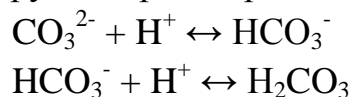
Актуальная щелочность обусловлена активностью OH^- -ионов в жидкой фазе почвы. Ее оценивают, измеряя pH почвенных суспензий или вытяжек.

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 рН 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 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 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:

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

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 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.

1.5.2. 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 HClO_4 и 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 SO_4^{2-} -ионов:

1,8145 г прокаленного при 400 – 450 °С K_2SO_4 растворяют в воде и доводят объем до 1 л.

Барий хлористый, 0,01 М раствор: 2,0807 г BaCl₂ или 2,4430 г BaCl₂ · 2H₂O растворяют в 600 мл дистиллированной воды, добавляют 100 мл HCl (1:1) и доводят объем глицерином до 1 л.

Построение градуировочного графика

Из основного раствора готовят рабочий стандартный раствор с концентрацией K₂SO₄ 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 (BaCl₂) 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:

$$X = \frac{mV_0}{V_{ал}a}$$

где m – масса SO₄²⁻ - ионов, найденная по градуировочному графику, мкг;
 V_0 – общий объем, взятый для получения водной вытяжки, мл;
 $V_{ал}$ – объем аликвотной части водной вытяжки, взятой для анализа, мл;
 a – навеска почвы, г.

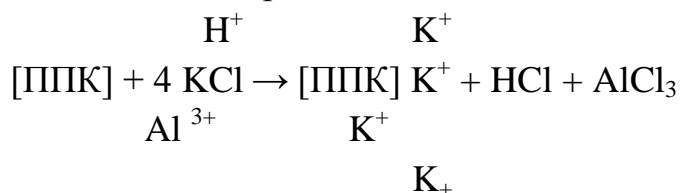
1.5.3. Фотометрическое определение подвижных форм алюминия в почвах

Общее содержание алюминия в почве составляет 8 – 15 % в пересчете на Al₂O₃. 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 алю-

миния 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.

Хромазурол 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:

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

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.

1.5.4. Определение нитратов в почве

Азот – один из важнейших макрокомпонентов растений. Общее содержание азота в верхних горизонтах почв измеряется десятymi 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 (NH_4^+ , NO_3^- , 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 содержа-

ние 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.

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 на 1 л.

Колбы мерные вместимостью 50 мл – 5 шт.

Стаканы химические вместимостью 100 мл – 2 шт.

Пипетки вместимостью 1, 5, 50 мл.

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.

1.5.5. 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 цитрусовых, 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, pH, 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 – pF.

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.

1.5.6. 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 состояниях 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^{++} , Mn^{++} 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 ^{137}Cs . Применение повышенных доз калийных удобрений рассматривается в настоящее время в качестве основного агрохимического мероприятия, направленного на уменьшение накопления ^{137}Cs в урожае сельскохозяйственных культур. Повышение обеспеченности дерново-подзолистых почв калием уменьшает в 1,5 - 2 раза содержание обменной формы ^{137}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 $CaCl_2$ -вытяжки из почв, при ионометрическом определении – вытяжки 0,02 М раствором $NaCl$.

Ионометрическое определение калия основано на измерении разности потенциалов между калийселективным 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 калийселективного 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 0,02 М раствор.

Калий хлористый 0,1 М раствор в 0,02 М растворе NaCl.

Построение градуировочного графика

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

Растворы переносят в химический стаканчик, в который осторожно опускают калийселективный 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 $E, мВ - pK$; ($pK = - \lg a (K)$).

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 рК и рассчитывают содержание калия в почве, мг/кг.

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

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.

1.5.7. 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 рН < 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 рН 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, погребок 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.

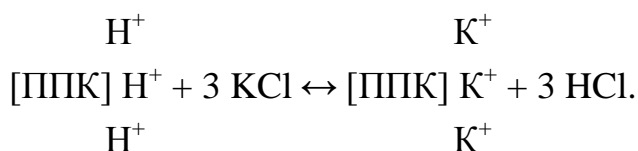
Индикация кислотности почв по растительности имеет практическое применение: так, появление в луговом травостое большого количества

ацидофилов свидетельствует о нежелательном направлении почвенного процесса, иногда о начавшемся вырождении луга и о необходимости известкования почвы.

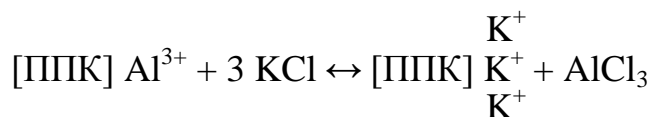
Формы почвенной кислотности. Различают три вида кислотности почв: активную, обменную и гидролитическую.

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 pH водной вытяжки почвы относят к кислым ($pH < 7$ – подзолистые, болотные почвы) и щелочным ($pH > 7$ – солонцеватые, карбонатные).

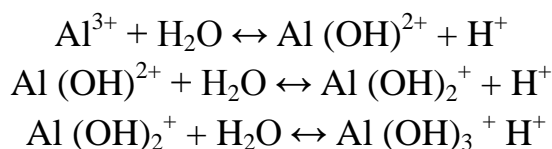
Обменная кислотность обусловлена ионами водорода и алюминия, связанными с почвенным поглощающим комплексом (ППК). Эта форма кислотности определяется взаимодействием ППК с нейтральными солями (обычно используют 1 н раствор KCl):



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:



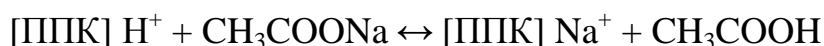
Ионы алюминия, выделенные из ППК, оказывают влияние на степень кислотности, поскольку гидролизуются с образованием ионов H^+ :



Обменную кислотность оценивают по величине pH 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 сдвинуто 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 CH_3COONa находятся в интервале 6,2 – 7,5, в отличие от рН 3,0 – 6,5, характерного для случая обработки почв раствором KCl. Характерно, что при этом в вытяжке, полученной обработкой почвы раствором ацетата натрия, соединений алюминия практически нет, что объясняется минимальной растворимостью в соответствующем интервале рН (6,2 – 7,5) $\text{Al}(\text{OH})_3$, образующегося в результате гидролиза.

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

1.5.7.1. 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

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 хими-

ческий стакан на 100 мл, опустить в стакан электроды и измерить значение рН на приборе.

1.5.7.2. 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 КСl; 7,4 г КСl (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 КОН или NaOH.

0,01 – 0,02 М раствор КОН 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 добавить 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 $H_{обм}$, обусловленная ионами H^+ и Al^{3+} (в мэкв/100 г абсолютно сухой почвы), рассчитывают по формуле:

$$H_{обм} = \frac{V_1 C p \cdot 100 K}{a}$$

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

C – концентрация KOH (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 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:

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

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

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

$$C_{Al} = \frac{H_{обм} - [H^+]}{\mathcal{E}}$$

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

1.5.7.3. 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:

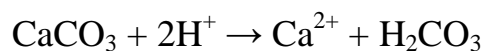
$$H_r = \frac{V_0 C_0 p \cdot 100 K \cdot 1,75}{a}$$

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

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

1.5.7.4. 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:

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

Т.е. на 1 га пашни для нейтрализации 1 мэкв ионов водорода в 100 г почвы необходимо внести 1,5 т $CaCO_3$. Таким образом, умножив величину гидролитической кислотности на коэффициент 1,5, получим дозу извести, необходимую для нейтрализации кислотности данной почвы на 1 га:

$$D(CaCO_3) = H_T \cdot 1,5 \text{ т/га.}$$

Например, если гидролитическая кислотность почвы равна $H_T = 4,4$ мэкв/100 г почвы, тогда $D(CaCO_3) = 4,4 \cdot 1,5 = 6,6$ 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.

1.5.8. 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 ки-

слотам и основаниям. Буферность почв к кислотам (кислотным осадкам) оценивается по величине изменения рН (ΔpH) при воздействии 1 ммолья хлороводородной кислоты на 10 г почвы (табл. 1.4).

Таблица 1.4

ΔpH	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

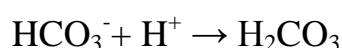
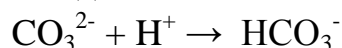
Кислотно-основная буферность почвенного раствора обусловлена присутствием в нем буферных систем, содержащих слабую кислоту и ее соль HAn и KtAn или слабое основание и его соль KtOH и KtAn.

HAn (слабая кислота) и KtAn (соль данной слабой кислоты).

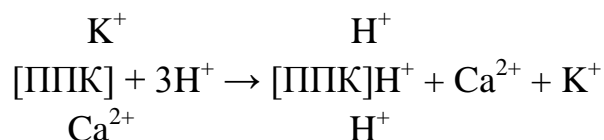
KtOH (слабое основание) и KtAn (соль данного слабого основания).

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

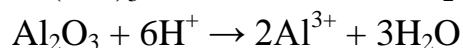
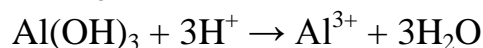
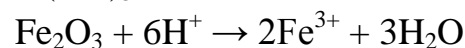
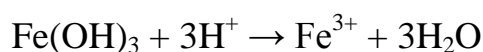
Буферность почв к кислотным выпадениям при рН почвенного раствора 8,2 – 6,2 связана с взаимодействием кислот с карбонатами почв:



В области рН 4,2 – 5,0 буферность к кислотам обусловлена обменными реакциями и вытеснением ионов Ca^+ и K^+ из почвенного поглощающего комплекса (ППК)



В области рН 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. 1.4) и объясняют механизм буферного действия исследуемой почвы.

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{контр}} - \text{pH}_{\text{HCl}}$$

1.5.9. Определение подвижных форм хлоридов в почвах

Хлор в почвах встречается в виде легкорастворимых хлоридов: NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, FeCl₃ 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 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

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 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).

NaNO_3 или KNO_3 – 0,1 М растворы.

Стандартный 0,1 М раствор KCl в 0,1 М растворе NaNO_3 или KNO_3 .

Построение градуировочного графика

В мерных колбах вместимостью 50 мл готовят из 0,1 М раствора KCl путем последовательного разбавления 0,1 М раствором KNO_3 или 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 KNO_3 . Другой конец солевого мостика находится в стакане с 0,1 М раствором 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 $E, \text{ мВ} - \text{pCl}^-$; ($\text{pCl}^- = -\lg a_{\text{Cl}^-}$).

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 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:

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

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.

1.6. Задачи

1.6.1. Решение типовых задач

1. В стандартных растворах соли 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 – $p\text{NO}_3^-$. 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 $p\text{NO}_3^-$ и вычисляем $C(\text{NO}_3^-)$, моль/л:

$$p\text{NO}_3^- = 4, \text{ значит } C(\text{NO}_3^-) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

2) рассчитываем концентрацию нитратов в почве:

$$X = \frac{C(\text{NO}_3^-) \cdot M(\text{NO}_3^-) V_0 \cdot 1000}{a}$$

где $C(\text{NO}_3^-)$ – найденная концентрация NO_3^- , моль/л;

$M(\text{NO}_3^-)$ – молярная масса NO_3^- , г/моль;

V_0 – объем раствора для извлечения нитратов, мл;

a – навеска почвы, г.

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

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 $T_{\text{Mn}} = 109,0$ 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:

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

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

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

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

3) рассчитываем массовую долю марганца в исследуемой почве:

$$\omega = \frac{C \cdot 10^{-6} \cdot V_K \cdot 100}{a}$$

где C – найденная концентрация марганца, мкг/мл;

V_K – объем колбы, мл;

a – масса навески, г.

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

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 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 ε – молярный коэффициент поглощения, л · моль⁻¹ · 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:

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

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 железоаммонийных 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: $C_x = 0,062 \text{ мг/мл.}$;

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

$$X = \frac{CVMV_0 \cdot 100}{aV_{ал}}$$

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;

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

a – масса навески почвы, г.

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

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

$$X = \frac{V_0 C_{Ni}}{V_{ал} a}$$

где V_0 – объем пробы, мл;

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

$V_{ал}$ – 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

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

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.

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

1.6.2. 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 сульфатселективного 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 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 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 $\lambda_{эфф} = 420$ 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 $\lambda_{эфф} = 475$ 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 переведения хрома в дихромат-ионы перенесли в мерную колбу на 100 мл и измерили оптическую плотность фильтрата при $\lambda_{эфф} = 432$ нм. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100,00 мл поместили 10,00; 15,00 и 20,00 мл стандартного раствора дихромата, содержащего 0,0001 г/мл Cr. Рассчитать концентрацию хрома в исследуемой почве (% , мг/кг) по следующим данным:

V, мл $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	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 $\text{Vi}/50$ 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 $\text{Mn}(\text{II})$, содержащего 10,5 мг/мл марганца. Окислили $\text{Mn}(\text{II})$ до MnO_4^- , разбавили водой до метки и измерили оптическую плотность растворов при $\lambda_{\text{эфф}} = 533$ 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 pH 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 CuR) при $\lambda = 436$ нм, если толщина поглощающего слоя $l = 5$ см, а минимальный объем окрашенного раствора $V = 25$ см³. 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 H_2SO_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.

14. Предполагаемая концентрация фторид-ионов в почве равна 38 мг/кг. Какую навеску почвы необходимо взять для анализа, если объем водной вытяжки равен 50 мл, а pF^- , найденный по градуировочному графику составляет 3?

15. Содержание в почве водорастворимых фторидов 19,0 мг/кг. Рассчитать равновесный потенциал фторидселективного электрода в растворе, если для анализа взяли 10 г почвы, растворили в 100 мл воды. $E_0 = 1,13$ В.

16. Какую навеску почвы нужно взять для анализа ионометрическим методом, если предлагаемая концентрация фторид-ионов в почве равна 9,5 мг/кг, а pF^- , найденный по градуировочному графику должен быть равным 3? Объем дистиллированной воды для извлечения фторидов из почвы составляет 50 мл.

17. Какую навеску почвы нужно взять для анализа при определении обменной кислотности почвы, обусловленной ионами H^+ и Al^{3+} , связанным с ППК, чтобы на титрование было израсходовано 4 мл 0,02 М раствора КОН, если разбавление (p) равно 4, а предполагаемое значение $N_{обм} = 1,6$ мг·эquiv/100 г.

18. Содержание Al в исследуемой почве равно 5 мг/100 г, обменная кислотность, обусловленная ионами H^+ составила 0,3 мг·эquiv/100 г. Рассчитать обменную кислотность почвы, обусловленную ионами H^+ и Al^{3+} .

19. Какую навеску почвы нужно взять для определения обменной кислотности, обусловленной только H^+ , связанными с ППК, чтобы на титрование было израсходовано 3,5 мл 0,02 М раствора NaOH, если разбавление (p) равно 4, а предполагаемое значение $N_H = 1,6$ мг·эquiv/100 г.

20. Какую навеску почвы нужно взять для определения обменной кислотности, обусловленной ионами Al^{3+} и H^+ , чтобы на титрование было израсходовано 0,8 мл 0,02 М раствора КОН, если предполагаемая обменная кислотность равна 1,1 мг·эquiv/100 г, разбавление (p) равно 4.

21. Сколь мл 0,02 М раствора КОН будет израсходовано на титрование при определении обменной кислотности, обусловленной ионами Al^{3+} и H^+ , связанными с ППК, если навеска почвы равна 80 г, $p=4$, $N_{обм} = 1,8$ мг·эquiv/100 г.

22. Какую навеску почвы нужно взять для определения гидролитической кислотности, чтобы на титрование было израсходовано 6,5 мл 0,02 М раствора NaOH, если $p=2$, $N_r = 14$ мг·эquiv/100 г.

23. Предполагаемая гидролитическая кислотность почвы равна 14 мг·эquiv/100 г, навеска почвы, взятая для анализа, равна 50 г. Какой объем 0,02 М раствора NaOH пойдет на титрование аликвотной части фильтрата после обработки почвы 100 мл 1М раствора CH_3COONa , если $p = 2$.

24. Сколько тонн извести необходимо снести в пашню площадью 100 га, чтобы снизить ее гидролитическую кислотность на 0,5 мг·эquiv/100 г.

25. В пашню площадью 100 га внесли 200 т извести. После известкования гидролитическая кислотность почвы стала равной 2 мг·экв/100 г. Рассчитать исходную кислотность почвы.

26. Сколько тонн извести нужно внести в пашню площадью 20 га, чтобы снизить ее гидролитическую кислотность с 2,5 до 0,5 мг·экв/100 г.

2. МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ, СТОЧНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОД

2.1. 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 между 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. 2.1. представлены эти соединения, их содержание в природных водах, источники поступления, экологическая характеристика и показатели превышения естественного уровня содержания их в воде водоемов.

Таблица 2. 1

Основные компоненты природных вод

<i>№ п/п</i>	<i>Названия групп</i>	<i>Состав</i>	<i>Источники поступления (загрязнения)</i>	<i>Показатели превышения естественного уровня содержания</i>
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, рН
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 сельскохозяйственные предприятия, хозяйственно-бытовые стоки, внутриводоемные процессы	Эвтрофикация водоемов, изменение видового состава гидробиоцинозов
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
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 биопродуктивности, аккумуляция в биоте, повреждения отдельных организмов, нарушение процессов самоочищения водоемов

2.2. 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 потенциметрические 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. 2.2).

Таблица 2.2

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 дитиопирилпропиламином

Продолжение табл. 2.2

Элемент	ПДК, мг/л	Метод	Принцип метода
Никель	0,1	Фотометрический Полярографический	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 ₄ OH и NH ₄ Cl
Ртуть	0,0005	Атомно-абсорбционный	Определение основано на восстановлении соединений Hg ²⁺ до металлической Hg и измерении атомной адсорбции резонансного излучения атомов Hg при $\lambda = 253,7$ нм
Свинец	0,03	Полярографический	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 γ -квантами
Хром (VI)	0,05	Фотометрический	Определение основано на образовании окрашенного комплекса Cr(VI) с дифенилкарбазидом
Цинк	0,1	Полярографический	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 пикраминарсином

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.

2.3. 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 прикреплен 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.

2.4. Лабораторные работы

2.4.1. 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.

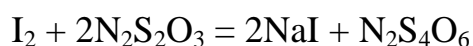
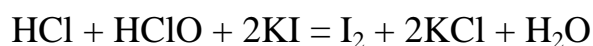
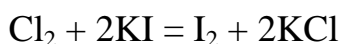
Активный хлор содержится в дезинфицированной им питьевой воде, в сточных водах химических, металлургических, целлюлозно-бумажных и текстильных производств. В водоемы хлор поступает также с поверхностными стоками, так как соединения хлора широко применяются

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:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)C \cdot 35,45 \cdot 1000}{V}$$

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.

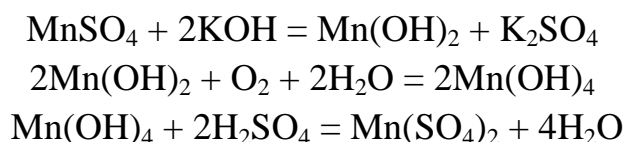
2.4.2. Определение растворенного кислорода в воде водоемов

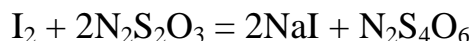
Вода, соприкасающаяся с воздухом, содержит растворенный кислород, концентрация которого зависит от атмосферного давления, температуры, солевого состава воды, интенсивности процессов фотосинтеза и разложения органического вещества.

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°С 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:

$$X = \frac{V_1 \cdot C \cdot 8 \cdot 1000}{(V_2 - V_3)}$$

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).

2.4.3. 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_3 или $NaNO_3$.

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_3 или $NaNO_3$ 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_3 или $NaNO_3$. 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 $E, мВ - pCl^-$ ($pCl^- = -\lg a_{Cl^-}$).

Ход анализа

В мерную колбу на 100 мл переносят 1 мл 1 М раствора KNO_3 или $NaNO_3$ 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^- и рассчитывают содержание хлорид-ионов в анализируемой воде, г/мл.

2.4.4. 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. Основным механизмом получения нитратов заключается в образовании азотной кислоты при взаимодействии оксида азота (IV) с гидроксильными радикалами, образующимися при фотолизе воды:

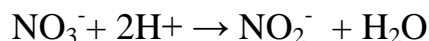


При содержании в природных водах нитратов в концентрациях более 0,3 мг/л развиваются сине-зеленые водоросли. Предельно допустимые концентрации нитратов (мг/л), установленные в РФ или рекомендуемые ВОЗ, следующие (табл. 2.3).

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.

Таблица 2.3

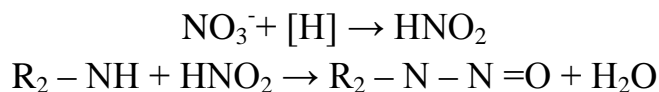
ПДК нитратов в водных объектах

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	-

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 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 нитратселективным 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 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 (E, мВ). Начинать измерения необходимо с раствора с наименьшей концентрацией. По полученным данным строят градуировочный график в координатах E, мВ – 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 pNO_3^- в анализируемой воде и рассчитывают содержание нитрат-ионов, мг/л.

2.4.5. 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 (Na_2SiF_6), кремнефтористый калий (K_2SiF_6), кремнефтористый аммоний ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), кремнефтористый алюминий ($\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$), фтористый кальций (CaF_2), фтористый калий (KF), фтористый натрий (NaF), фтористый алюминий (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 рН 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, мВ – pF (pF = -lg aF⁻).

Ход анализа

В мерную колбу приливают до метки анализируемую воду, добавляют 2 мл ацетатного буфера и тщательно перемешивают. Содержимое колбы переносят в химический стакан и измеряют разность потенциалов как при построении градуировочного графика. По графику находят pF в анализируемой воде и рассчитывают содержание фторид-ионов (мг/л), сравнивают с ПДК и делают заключение о необходимости фторирования воды или ее обесфторивания.

2.4.6. 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. 2.4.

Таблица 2.4

ПДК сульфатов в водных объектах

<i>Водный объект</i>	<i>ПДК, мг/л</i>
Питьевая вода	500
Водоёмы рыбохозяйственные	100
Водоёмы хозяйственно-питьевого и культурно-бытового значения	500
Вода для орошения растений	200
Сточные воды при сбросе в канализацию и водоёмы	250

В воде для технологических нужд производств рекомендованы следующие ПДК сульфатов (табл. 2.5).

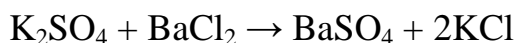
Таблица 2.5

ПДК сульфатов в воде для технических нужд

<i>Производство</i>	<i>ПДК, мг/л</i>
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 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 K_2SO_4 , содержащий 0,5 мг/мл SO_4^{2-} -ионов.

(Готовят растворением 0,9071 г K_2SO_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 BaCl_2 с тремя объемами глицерина или этиленгликоля и тремя объемами этилового спирта. Смесь тщательно перемешивают, подкисляют 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.

2.4.7. 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 БПК₅, а 0,05 мг/л – нитрификацию. В сточных водах, поступающих на биологическую очистку, для хрома (Ш) установлена ПДК 2,5 мг/л.

CL₅₀ 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 (Ш) ПДК в воде водоисточников и питьевой воде составляет 0,5 мг/л.

Методика фотокolorиметрического определения общего хрома

Метод основан на фотометрировании комплекса хрома (VI) с дифенилкарбазидом. Дифенилкарбазид реагирует с хромом (VI) в кислой среде (рН ≈ 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 (Ш) маскируют фосфорной кислотой или комплексом Ш, 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 (Ш) окисляют до хрома (VI) персульфатом аммония в присутствии ионов серебра (катализатор). Избыток персульфата разлагают кипячением раствора. Для маскирования железа (Ш) добавляют дигидрофосфат калия (KH₂PO₄).

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 H₂SO₄, 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.

Ход анализа

В химический стакан вместимостью 300 мл пипеткой вносят 50 мл анализируемой воды, добавляют 1 мл H₂SO₄, 0,5 мл дифенилкарбазида и по одному кристаллику (NH₄)₂S₂O₈, Ag₂SO₄, KH₂PO₄.

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.

2.4.8. 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 хромазуолом S

Метод основан на образовании окрашенного соединения хромазуола S с ионами алюминия при pH 5. Определению мешают железо (III), бериллий, 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 рН 5.

Гидроксилламин 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 118 растворов относительно нулевого раствора. По градуировочному графику находят концентрацию алюминия и рассчитывают его концентрацию в анализируемой воде, мг/л.

2.4.9. 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.

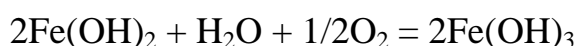
Железо для человека, животных и растений является важным микроэлементом. Физиологическая роль железа в организме человека и животных обусловлена его способностью образовывать различные комплексные соединения с молекулярным кислородом, азотом, серой, а также с кислород-, азот-, серо-, селенсодержащими 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 железodefицитная 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 БПК₅ разведенных сточных вод на 1,51 мг/л по сравнению с контрольными пробами.

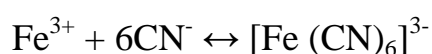
Предельно допустимая концентрация общего железа в пересчете на железо (III) в водоемах рыбохозяйственного и питьевого назначения – 0,03 мг/л. Железо нормируется по органолептическому признаку вредности.

В питьевой воде ПДК также равна 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 (III) 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, содержащей растворенный кислород или воздух. За счет кислорода происходит окисление Fe (II) до Fe (III). Железо (III) осаждается в виде Fe(OH)₃ и задерживается в порах водовмещающих пород.

Метод основан на взаимодействии железа (III) в сильноокислой среде с роданид-ионами с образованием окрашенного в красный цвет комплексного соединения:



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/см³.

Стандартный раствор железа (III) 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 дистиллированной водой до метки. Получают серию растворов с концентрацией железа (III) 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 ($\lambda = 400 - 500$ нм).

Ход анализа

В мерную колбу вместимостью 50 мл отбирают 50 мл исследуемой воды. Затем добавляют 1 мл HCl ($\rho = 1,12$ г/см³), 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 %.

2.5. Задачи

2.5.1. Решение типовых задач

1. Для определения хрома (VI) в сточной воде в мерных колбах вместимостью 100,0 мл приготовили стандартные растворы хрома, содержащие H₂SO₄ и дифенилкарбазид, и фотометрировали их относительно раствора сравнения, содержащего все реагенты, кроме Cr(VI). Получили следующие результаты:

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 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 Cr(VI) равна:

$$C_{Cr} = C_x \cdot 100/50 = 0,00005 \cdot 2 = 0,0001 \text{ моль/л;}$$

2) вычисляем концентрацию Cr(VI) в сточной воде, мг/л:

$$X = C_{Cr} M_{Cr} \cdot 1000 = 1 \cdot 10^{-4} \cdot 52 \cdot 10^3 = 5,2 \text{ мг/л.}$$

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_{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: $A_x = 0,40$; $A_x + c_{т} = 0,50$.

Вычислите концентрацию железа в питьевой воде, мг/л.

Решение

Вычислим концентрацию железа, добавленного со стандартным раствором, мкг/мл:

$$C_{\text{ст}} = m/V_{\text{кол}} = 30 \text{ мкг}/100 \text{ мл} = 0,3 \text{ мкг}/\text{мл}.$$

Рассчитаем концентрацию железа в исследуемой пробе по формуле

$$C_x = C_{\text{ст}} A_x / (A_{x+\text{ст}} - A_x) = 0,3 \cdot 0,40 / (0,5 - 0,4) = 1,2 \text{ мкг}/\text{мл}.$$

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:

$$C_{\text{в}} = C_x \cdot 100 / 50 = 2,4 \text{ мкг}/\text{мл}, \text{ или } 2,4 \text{ мг}/\text{л}.$$

4. Молярный коэффициент поглощения комплекса железа (III) с сульфосалициловой кислотой в щелочной среде $\varepsilon = 5,8 \cdot 10^3$, $\lambda_{\text{опт}} = 420 - 430$ 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

$$A = \varepsilon l C$$

$$C_{\text{ф}} = 0,42 / 5,8 \cdot 10^3 \cdot 5,0 = 0,0145 \cdot 10^{-3} = 1,45 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{л};$$

2) выразим концентрацию железа, моль/л в исследуемой воде

$$C_{\text{г}} = 5,6 \cdot 10^{-3} / 56 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{л};$$

3) найдем объем воды $V_{\text{в}}$ необходимый для анализа, мл:

$$C_{\text{ф}} V_{\text{ф}} = C_{\text{в}} V_{\text{в}},$$

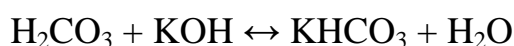
$$V_{\text{в}} = C_{\text{ф}} V_{\text{ф}} / C_{\text{в}} = 1,45 \cdot 10^{-5} \cdot 100 = 1,0 \cdot 10^{-4} \cdot X$$

$$X = 1,45 \cdot 10^{-3} / 1,0 \cdot 10^{-4} = 14,5 \text{ мл}.$$

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 CO_2 в анализируемой воде, мг/л.

Решение

В присутствии фенолфталеина титрование идет по реакции



Концентрация CO_2 в исследуемой воде, мг/л, будет равна:

$$C_x = V_{\text{кон}} C_{\text{кон}} \mathcal{E}(\text{CO}_2) \cdot 1000 / V_B = 1,8 \cdot 0,01 \cdot 22 \cdot 1000 / 200 = 1,98 \text{ мг/л.}$$

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

$$C(\text{O}_2) = V_T C_T \mathcal{E}_0 \cdot 1000 / V_B,$$

отсюда $C_T = C_O V_B / V_T \mathcal{E}_0 \cdot 1000,$

$$\mathcal{E}(\text{O}_2) = 8 \text{ г/моль},$$

$$C_T = 6,0 \cdot 200 / 22,0 \cdot 8 \cdot 1000 = 0,068 \text{ моль/л.}$$

7. Какой объем (л) осадков с $\text{pH}=4$ необходимо для закисления воды в искусственном водоеме с песчаным дном до $\text{pH}=5$, если объем воды в водоеме 1000 м^3 , $\text{pH}=7$. Увеличение объема воды за счет осадков можно пренебречь.

Решение

1) Рассчитаем, какое количество молей H^+ в водоеме содержалось до закисления.

$$\eta_{\text{H}^+}^{\text{I}} = V_B \cdot [\text{H}^+]^+$$

$$V_B = 1000 \text{ м}^3 = 1000 \cdot 1000 \text{ л} = 10^6 \text{ л.}$$

$$[\text{H}^+]^+ = 10^{-\text{pH}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

$$\eta_{\text{H}^+} = 10^6 \cdot 10^{-7} = 10^{-1} = 0,1 \text{ моля}$$

2) Рассчитаем, какое количество H^+ стало после закисления до $\text{pH} = 5$.

$$\eta_{\text{H}^+}^{\text{II}} = V_B \cdot [\text{H}^+]^+$$

$$\eta_{\text{H}^+} = 10^6 \cdot 10^{-5} = 1 \text{ моль}$$

3) Рассчитаем, какое количество молей H^+ поступило в водоем с кислотными осадками.

$$\eta_{\text{H}^+}^{\text{III}} = \eta_{\text{H}^+}^{\text{II}} - \eta_{\text{H}^+}^{\text{I}} = 1,0 - 0,1 = 0,9 \text{ моля}$$

4) Рассчитаем, объем кислотных осадков с $\text{pH}=4$, в котором содержится 0,9 моля H^+ .

$$\eta_{\text{H}^+}^{\text{III}} = V_{\text{ос}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{ос}}^+,$$

где $V_{\text{ос}}$ – объем осадков в л;

$[\text{H}^+]_{\text{ос}}$ – концентрация ионов водорода в осадках

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}, \quad V_{\text{ос}} = x, \quad [\text{H}^+] = 10^{-4}$$

$$x = \eta_{\text{H}^+}^{\text{III}} / [\text{H}^+]_{\text{ос}} = 0,9 / 10^{-4} = 9000 \text{ л.}$$

8. Какой объем (л) 0,1 М раствора КОН необходим для нейтрализации до $\text{pH}=7$ 5300 м^3 кислотных осадков с $\text{pH}=5$.

Решение

Согласно закону эквивалентности, количество эквивалентов (молей) КОН, необходимых для нейтрализации до $\text{pH}=5$, должно быть равно разности между количеством молей H^+ , содержащихся в 5300 м^3 кислотных осадков с $\text{pH}=7$.

$$C_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} = (V[\text{H}^+]^{\text{I}} - V[\text{H}^+]^{\text{II}})$$
$$V_{\text{KOH}} = \frac{(5300 \cdot 1000 \cdot 10^{-5} - 5300 \cdot 1000 \cdot 10^{-7})}{0,1} = 524,7 \text{ л}$$

2.5.2. 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: $A_x = 0,35$, $A_{x + \text{ст}} = 0,50$.

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 KI и H_2SO_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 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 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-нитрозонафтол-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 $\epsilon = 9,0 \cdot 10^4$, 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 миллиметров 0,0504 М раствора тиосульфата натрия будет израсходовано на титрование 500 мл 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?

10. 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.

11. В воздухе города-мегаполиса с интенсивным движением автотранспорта в течение дня в воздухе накопилось 448 л (н.у.) NO_2 . Рассчитать рН атмосферных осадков, если все количество NO_2 превратилось в HNO_3 , Объем осадков составил 200 м^3 , содержанием SO_2 в воздухе можно пренебречь.

12. С газопылевыми выбросами крупного металлургического комбината по производству меди из сульфидных руд в воздух поступило 896 л (н.у.) SO_2 . Рассчитать рН атмосферных осадков, если все количество SO_2 превратилось в H_2SO_4 , объем осадков составил 150 м^3 . Содержанием NO_2 в воздухе можно пренебречь.

13. С газопылевыми выбросами крупной ТЭС, работающей на буром угле, в воздух в течение дня поступило 112 л SO_2 (н.у.) и образовалось 250 л NO_2 (н.у.). Рассчитать рН атмосферных осадков, если все количество SO_2 и NO_2 превратилось в соответствующие кислоты, а объем атмосферных осадков составляет 250 м^3 .

14. Какой объем (л) кислотных осадков с рН=4 необходимо для закисления воды в искусственном водоеме с песчаным дном до рН=5, если объем воды в водоеме 1000 м^3 , рН=7. Увеличением объема воды за счет осадков можно пренебречь.

15. Какой объем (л) 0,1 М раствора КОН необходим для нейтрализации до рН=7 7300 м^3 кислотных осадков с рН=4.

16. Кислотно-нейтрализующая способность природной воды равна 10,0 мгэкв/л. Какой объем 0,1 М HCl потребуется для титрования 200 мл этой воды.

17. КНС природной воды предположительно равна 20 мгэкв/л. Какой объем этой воды необходимо взять для анализа, чтобы на титрование было израсходовано 15 мл 0,1 М HCl .

18. КНС природной воды предположительно равна 10 мгэкв/л. Какой объем 0,1 М HCl пойдет на титрование 500 мл этой воды.

19. Общая жесткость природной воды предположительно равна 0,3 мгэкв/л. Какой объем 0,1 М раствора КОН необходим для титрования 100 мл этой воды.

20. Общая кислотность природной воды предположительно равна 1,1 мгэкв/л. Какой объем 0,1 М раствора КОН будет израсходован для титрования 100 мл этой воды.

21. КНС природной воды предположительно равна 25 мгэкв/л. Какой объем этой воды необходимо взять для анализа, чтобы на титрование было израсходовано 25 мл 0,1 М раствора HCl.

22. Кислотность природной воды предположительно равна 2,85 мгэкв/л. Какой объем этой воды необходимо взять для анализа, чтобы на титрование было израсходовано 12,0 мл 0,1 М раствора КОН.

23. КНС природной воды предположительно составляет 15 мгэкв/л. Какой объем 0,1 М HCl потребуются для титрования 100 мл этой воды.

24. Общая кислотность природной воды предположительно равна 4,0 мгэкв/л. Какой объем 0,1 М раствора КОН будет израсходован для титрования 50 мл этой воды.

25. КНС природной воды равна 20 мгэкв/л. Какой объем 0,1 М раствора HCl потребуются для титрования 100 мл этой воды.

2.5.3. Ситуационные задачи

1. Как изменятся кислотность и кислотно-нейтрализующая способность воды поверхностного водоема (водотока) с $pH=5,7$, если дно водоема засыпать мраморной крошкой слоем в 10 см? Ответ обоснуйте уравнениями реакций. Какие изменения произойдут в экосистеме водоема?

2. Как изменятся кислотность и кислотно-нейтрализующая способность воды ($pH=6$) в озере с песчаным дном, если в озеро поступят сточные воды, содержащие Na_2CO_3 и $NaHCO_3$? Ответ обоснуйте уравнениями реакций. Какие изменения могут произойти в экосистеме водоема при систематическом загрязнении этими стоками?

3. Как изменятся кислотность и кислотно-нейтрализующая способность воды в озере с $pH=7$, если в озеро поступят сточные воды, содержащие сульфат алюминия – $Al_2(SO_4)_3$? Ответ обоснуйте уравнениями реакций. Какие изменения произойдут в экосистеме водоема?

4. Как изменятся кислотность и кислотно-нейтрализующая способность воды с $pH=7$ в водоеме с песчаным дном, если в водоем поступят сточные воды, содержащие NH_4Cl ? Ответ обоснуйте уравнениями реакциями. Какие изменения произойдут в экосистеме водоема при систематическом загрязнении указанными стоками?

Библиографический список

1. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы/Под ред. Т.В. Гусевой. – М.: ФОРУМ:ИНФРА – М, 2007. – 192 с.
2. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. Учеб. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 272 с.
3. Чеснокова С.М., Гришина Е.П. Практикум по экологическому мониторингу/ С.М. Чеснокова, Е.П. Гришина. – Владимир. Владим. гос. университет, 2004. – 144 с.
4. Мотузова Г.В. Экологический мониторинг почв: учебник для вузов. – М.: Академический ПроектФ: Гвудеамус, 2007. – 237 с.
5. Дмитриенко В.П., Сотникова Е.В., Черняев А.В. Экологический мониторинг техносферы: Учеб. пособие/В.П. Дмитриенко, Е.В. Сотникова, А.В. Черняев. – Спб.: Изд-во «Лань», 2012. – 368 с.
6. Федорова А.И., Никольская А.Н. Практикум по экологии и охране окружающей среды: Учеб. пособие для студентов высших учебных заведений/ А.И. Федорова, А.Н. Никольская. – М.: ВЛАДОС, 2001. – 288 с.
7. Деградация и охрана почв/ Под ред. Г.В. Добровольского. – М.: Изд-во МГУ, 2002. – 645 с.

Содержание

Введение.....	3
1. МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ.....	4
1.1. Цели мониторинга почв.....	4
1.2. Отбор проб почвы.....	5
1.3. Определение влажности почвы.....	6
1.4. Методы анализа почв.....	6
1.5. Лабораторные работы.....	9
1.5.1. Определение щелочности почв.....	9
1.5.2. Определение сульфат-ионов в почве.....	14
1.5.3. Фотометрическое определение подвижных форм алюминия в почвах.....	15
1.5.4. Определение нитратов в почве.....	17
1.5.5. Определение подвижных форм фторидов в почве.....	19
1.5.6. Определение подвижных форм калия в почве.....	21
1.5.7. Определение кислотности почв.....	24
1.5.7.1. Определение активной кислотности почв.....	27
1.5.7.2. Определение обменной кислотности и алюминия по методу Соколова.....	28
1.5.7.3. Определение гидролитической кислотности почвы.....	30
1.5.7.4. Расчет дозы извести по величине гидролитической кислотности почвы.....	31
1.5.8. Оценка буферности почв к кислотным осадкам.....	31
1.5.9. Определение подвижных форм хлоридов в почвах.....	33
1.6. Задачи.....	36
1.6.1. Решение типовых задач.....	36
1.6.2. Задачи для самостоятельного решения.....	41
2. МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ, СТОЧНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОД.....	47
2.1. Характеристика природных вод как объектов анализа.....	47
2.2. Методы определения загрязняющих веществ в водоемах.....	49
2.3. Отбор, консервация и хранение проб.....	51
2.4. Лабораторные работы.....	52
2.4.1. Определение содержания активного хлора в питьевой,	

природной и сточных водах.....	52
2.4.2. Определение растворенного кислорода в воде водоемов.....	54
2.4.3. Определение хлорид-ионов в питьевой и природной водах.....	56
2.4.4. Определение нитрат-ионов в питьевой и в природных водах.....	58
2.4.5. Определение фторидов в питьевой и природных водах.....	61
2.4.6. Определение сульфат-ионов в питьевой и природных водах и атмосферных осадках.....	63
2.4.7. Определение хрома в питьевой и природных водах.....	66
2.4.8. Определение алюминия в питьевой и природных водах.....	68
2.4.9. Определение концентрации общего железа в поверхностных водоемах и питьевой воде.....	71
2.5. Задачи.....	74
2.5.1. Решение типовых задач.....	74
2.5.2. Задачи для самостоятельного решения.....	78
2.5.3. Ситуационные задачи.....	81
Библиографический список.....	82

Учебное пособие
Чеснокова Светлана Михайловна
Савельев Олег Владимирович
ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ

Подписано в печать 12.12.2016 г.
Формат 60x90/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс
Печать лазерная. Усл. печ. л 5,25

Печатается в авторской редакции
Отпечатано ООО «Аркаим» с готового оригинал-макета
Владимир, ул. Б. Нижегородская, 1а
Тел. 8 (4922) 32-49-52
E-mail: print@arkprint.ru
www.arkprint.ru