

### Л е к ц и я 3. Кислотность и щелочность природных вод

Кислотность и щелочность являются основными показателями качества природных вод.

*Кислотность* природных вод - величина относительно постоянная. Сточные воды могут иметь различную кислотность, в зависимости от состава примесей.

В природных водах кислотность в основном определяется концентрацией растворенного диоксида углерода:

$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$ , а также содержанием сероводородной кислоты ( $H_2S$ ), кремниевой кислоты в коллоидном состоянии, органических гуминовых кислот и фульвокислот.

Кроме того, кислотность обусловлена гидролизом солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами, а также сильными кислотами (в основном в промышленных стоках).

Различают кислотность:

- общую;
- свободную;
- активную.

Активная и свободная кислотности являются частью общей кислотности и не могут быть больше нее.

*Активная кислотность* обусловлена наличием реально присутствующих ионов водорода. Для выражения активной кислотности служит водородный показатель ( $pH$ ). Концентрация ионов водорода зависит от степени диссоциации кислоты (силы электролита) и является важным показателем чистоты, свойств и состава воды. Так, вода с высоким значением  $pH$  (выше 8,0), как и вода с низким значением  $pH$  (меньше 6,0), обладает повышенным коррозионным воздействием.

Для всего живого в воде минимально возможная величина  $pH=5$ , дождь, имеющий  $pH < 5,5$ , считается кислотным.

Основное влияние уровня  $pH$  на окружающую среду заключается в синергических эффектах. Синергический эффект - это одновременное (совместное) влияние двух или более факторов, превосходящее их суммарное влияние при отдельном действии. Особенно важен эффект взаимодействия уровня  $pH$  с тяжелыми металлами в поверхностных водах. Стоки сельскохозяйственных, промышленных и жилых зон зачастую содержат ртуть, железо, алюминий, аммиак и другие вредные вещества, токсичное влияние которых на окружающую среду будет различным в зависимости от уровня  $pH$  воды.

Корректировка уровня  $pH$  необходима и для обеспечения оптимального режима эксплуатации систем очистки воды, так как для нормальной работы некоторых видов фильтрующих сред требуется определенный уровень  $pH$ .

*Свободная кислотность* обусловлена свободными сильными кислотами и растворенным диоксидом углерода.

При загрязнении природных вод стоками промышленных предприятий в них могут появиться сильные минеральные кислоты ( $H_2SO_4$ ;  $HNO_3$ ;  $HCl$ ):

$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$ ;  $HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$ . *Общая кислотность* обусловлена солями, которые образованы сильными кислотами и слабыми основаниями, такими как сульфаты и хлориды алюминия, железа, аммония. В водных растворах они подвергаются гидролизу:

$H_2O + AlCl_3 \rightleftharpoons AlOHCl_2 + HCl$ ;  $Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H^+$ ;  $pH < 7$ ;  $2FeSO_4 + 2HNO_3 \rightleftharpoons (FeOH)_2SO_4 + H_2SO_4$ ;  $Fe^{2+} + HNO_3 \rightleftharpoons FeOH^+ + H^+$ ;  $pH < 7$ . Общую кислотность определяют титрованием, поэтому ее еще называют аналитической или титруемой кислотностью.

Для большинства природных вод величина  $pH$  изменяется в пределах 6,5 - 8,5. Постоянство величины  $pH$  обеспечивается карбонатной и гидрокарбонатной буферными системами.

В интервале  $pH$  от 4,5 до 8,3 кислотность среды в основном создается слабыми нелетучими кислотами. Свободная кислотность при таких значениях  $pH$  равна нулю.

Свободная кислотность присуща водам со значением  $pH < 4,5$ . Если значение  $pH$  природных вод ниже 4,5, то это говорит о том, что воды загрязнены стоками. Некоторые

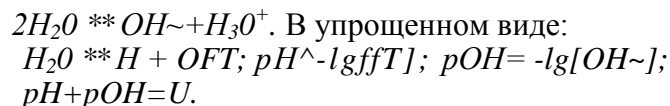
подземные воды могут иметь также низкие значения  $pH$  ( $<4,5$ ) за счет высокой концентрации свободной углекислоты.

При  $pH = 8,3$  общая кислотность воды равна нулю. Кислотность воды выражается в мг-экв/л.

Определение общей и свободной кислотности проводят методом нейтрализации.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОЙ КИСЛОТНОСТИ

Вода - слабый электролит. Процесс диссоциации можно выразить следующим уравнением:



Если  $pH = pOH$ , то среда нейтральная, при этом  $pH = pOH = 7$ , если  $pH > 7$ , то среда щелочная, если  $pH < 7$ , то среда кислая.

Зная концентрацию ионов водорода или гидроксид-ионов, можно рассчитать  $pH$  или  $pOH$  и, наоборот, зная  $pH$  или  $pOH$ , можно рассчитать концентрацию.

*Пример 1. Рассчитать  $pH$  0,1 М раствора  $HCl$ .*

Дано:  $C_m [HCl] = 0,1$  моль/л =  $10^{-1}$  моль/л.

$pH = ?$

Решение  $HCl = H^+ + Cl^-$ ,

соляная кислота - сильный электролит, диссоциирует нацело, т.е.  $\alpha = 1$ , тогда  $[H^+] = [HCl] = 10^{-1}$ ;  $pH = -\lg[H^+] = 1$ . Ответ:  $pH = 1$ .

*Пример 2. Рассчитать  $pOH$  раствора уксусной кислоты, если  $C_m = 0,5$  моль/л, степень диссоциации 2 %. Дано:  $C_m = 0,5$  моль/л;  $\alpha = 2\% = 0,02$ .  $pOH = ?$*

Для ориентировочных измерений  $pH$  используют **индикаторы**. Для точного определения  $pH$  используют электрометрический метод измерения со стеклянным электродом. Электрометрическому измерению не мешают окраска, мутность, присутствие окислителей и восстановителей, свободный хлор, присутствие взвеси, а также повышенное содержание солей в пробе.

### ЩЕЛОЧНОСТЬ ВОДЫ

Щелочность воды обусловлена наличием в воде растворимых карбонатов, гидрокарбонатов, силикатов активных металлов и их гидроксидов.

Щелочность - содержание в воде веществ, вступающих в реакцию с сильными кислотами, т.е. с ионами водорода:

В обычных природных водах щелочность зависит, как правило, от гидрокарбонатов щелочноземельных металлов. В этом случае  $pH$  не превышает 8,3:

Соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием, вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию среды.

К таким солям относятся силикаты кальция, натрия, калия:  $HSiO_3^- + H^+ = H_2SiO_3$  соли органических кислот:  $R-COO^- + H^+ \rightarrow R-COOH$ , где  $R-COO^-$  - анион органической кислоты.

Карбонаты железа и магния, которые тоже нередко присутствуют в природных водах (особенно в подземных), гидролизу подвергаются наиболее сильно. Они будут титроваться как кислотами, так и щелочами, и участвуют поэтому в образовании как общей щелочности, так и общей кислотности:

Различают общую и свободную щелочность.

**Общая щелочность** практически тождественна карбонатной жесткости воды и соответствует сумме содержащихся в воде гидроксид-ионов  $OH^-$  и анионов слабых кислот, например угольной ( $HCO_3^-$  и  $CO_3^{2-}$ ). Общая щелочность создается преимущественно солями активных металлов, которые при гидролизе имеют щелочную реакцию среды.

Общая щелочность охватывает интервал  $pH$  от 4,5 до 14.

**Свободная щелочность** обусловлена растворенными в воде свободными основаниями, которые могут присутствовать в природных водах чаще всего за счет загрязнений промышленными стоками. Из природных оснований в воде могут быть гидроксид кальция (известь)  $Ca(OH)_2$ , гидроксид магния  $Mg(OH)_2$  и др.

Свободная щелочность - это часть общей щелочности, которая соответствует количеству кислоты, нужному для понижения  $pH$  до 8,3. Таким образом, свободная щелочность охватывает интервал  $pH$  от 8,3 до 14.

Если  $pH$  воды меньше или равно 4,5, то ее щелочность равна нулю.

Иногда удобнее пользоваться другой классификацией щелочности. В зависимости от соответствующих компонентов различают 3 вида общей щелочности: карбонатную, гидрокарбонатную и гидратную.

Гидрокарбонатная форма охватывает интервал  $pH$  от 4,5 до 8,3. При значениях  $pH$  от 8,3 до 12,4 существуют гидрокарбонатная и карбонатная формы. При значениях более 12,4 существуют только карбонатная и гидратная формы.