

## АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД

Оценка воды, идущей для питьевого или хозяйственного водоснабжения, подбор технологических способов очистки сточных вод строятся главным образом на данных химического анализа. Различают анализ природных вод и анализ сточных вод.

При анализе природных вод, как правило, нет необходимости определять их качественный состав, так как природные воды имеют относительно постоянный солевой состав. На основе имеющихся стандартных методов проводят количественный анализ.

При анализе сточных вод предварительно проводят качественный анализ, а затем уже количественный.

Качество природных вод оценивается комплексом различных химических, физико-химических, санитарно-бактериологических и гидробиологических показателей.

Качество воды систем питьевого водоснабжения регламентируется санитарно-эпидемиологическими правилами и нормативами (СанПиН 2.1.4.1074-01); те же требования предъявляются и к воде после очистки.

## ФИЗИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

К физическим показателям качества воды относят: температуру, изменения при стоянии, содержание взвешенных частиц, плотность, запах, вкус и привкус, цветность, прозрачность, мутность. Из группы физических показателей при оценке питьевых вод выделяют органолептические показатели. К органолептическим показателям относятся такие показатели, качество которых оценивается с помощью органов чувств, например запах, вкус и привкус. Определение ведется в соответствии с существующими стандартами.

*Температура воды.* Температура воды является очень важным показателем. От нее зависит растворимость газов в воде. Она определяет скорость протекания химических процессов, которые могут существенно изменять качество воды.

Температура воды в поверхностных источниках зависит от времени года и тех грунтов, с которыми она соприкасается, от температуры воздуха, его влажности, скорости и характера движения воды и ряда других факторов. Она может изменяться в значительных пределах.

Подземные воды отличаются стабильностью этого показателя, в среднем он составляет 7...10°C. Если анализ подземной воды выполняется спустя продолжительное время после отбора пробы, и при этом имело место повышение температуры, то возникают погрешности, связанные с несоответствием химических форм элементов первоначальному качественному составу. Например, происходит увеличение скорости гидролиза растворенных в природной воде солей, содержащих ионы железа, аммония, марганца, алюминия. Часть катионов металлов осаждается в виде гидроксидов и основных солей. Катион аммония и сульфиды образуют летучие соединения -  $NH_3$  и  $H_2S$ . В результате содержание таких ионов оказывается заниженным. Спроектированные по таким данным системы водоподготовки имеют меньшую мощность и не обеспечивают достаточную очистку воды.

Температура определяется с помощью термометров с точностью до 0,1°C. Кроме ртутных термометров можно использовать электрические термометры и термоэлементы. Измерения проводят непосредственно в водоеме (водоисточнике) или в отобранной пробе через 5 минут после погружения термометра.

Наиболее благоприятная температура питьевой воды 1... 12°C.

*Мутность или прозрачность воды.* В воде присутствуют различные взвешенные частички диаметром более 100 нм. Например, песок, глина, продукты распада растительных и животных организмов.

Величина мутности поверхностных вод обусловлена присутствием фито- и зоопланктона, глинистых или илистых частиц и зависит от характера питания водоема,

свойств береговых пород, климатических и погодных условий. Мутность воды увеличивается при эрозии или обрушении прибрежных почв, повышенном росте водорослей, при изменении направления течения реки.

Также величина мутности может меняться в течение года. Максимальное значение наблюдается в предпаводковый период и во время паводка.

В мутной воде ослабление интенсивности света с глубиной приводит к большему поглощению солнечной энергии вблизи поверхности. Менее прозрачная вода сильнее нагревается у поверхности (в случае, когда нет интенсивного перемешивания воды за счет ветра или течения). Так как теплая вода имеет меньшую плотность, то нагретый слой как бы "плавает" по поверхности холодной и поэтому более тяжелой воды. Этот эффект расслоения воды на почти не перемешивающиеся слои называется стратификацией водного объекта (обычно водоема - пруда или озера).

Появление более теплой воды у поверхности уменьшает перенос кислорода из воздуха в воду, снижает плотность воды, стабилизирует стратификацию.

Уменьшение потока света также снижает эффективность фотосинтеза и биологическую продуктивность водоема, так как в верхнем теплом слое активно развиваются микроскопические водоросли (фитопланктон). Они производят значительное количество кислорода, который нужен для других живых организмов, например, рыб. Однако теплый слой почти не перемешивается с более холодным, и кислород плохо поступает из поверхностного слоя воды на глубину. Отмирающие микроорганизмы из верхнего слоя воды попадают в более глубокие слои. На их окисление дополнительно расходуется кислород, дефицит которого уже наблюдается на глубине. Отсутствие кислорода приводит к гибели некоторых организмов, живущих в придонных слоях воды. Мутность воды подземных источников, как правило, невелика и обуславливается взвесью гидроксида железа (III).

Взвешенные частички, обуславливающие высокую мутность поверхностных вод, защищают микроорганизмы при ультрафиолетовом обеззараживании и стимулируют рост бактерий. Поэтому во всех случаях, когда производится дезинфекция воды, мутность должна быть минимальной для обеспечения высокой эффективности этой процедуры. Определение мутности можно выполнять различными методами: гравиметрическими и фотометрическими (нефелометрическим). 12

Наиболее точные результаты дает гравиметрический метод, основанный на точном измерении массы определяемого компонента. Однако он занимает большое количество времени и достаточно трудоемок, поэтому чаще используют фотометрический или визуальный методы исследования.

При фотометрических определениях сравнивают пробы исследуемой воды со стандартными суспензиями. Результат измерений выражают в мг/дм<sup>3</sup> при использовании основной стандартной суспензии каолина или в ЕМ/дм<sup>3</sup> (единицы мутности на дм<sup>3</sup>) при использовании основной стандартной суспензии формазина. Последнюю единицу измерения называют также Единица Мутности по формазину (ЕМФ) или, в западной терминологии, FTU (formazine Turbidity Unit. 1FTU=1EM0=1EMW).

В настоящее время в качестве основной методики определения утвердилась фотометрическая методика измерения мутности по формазину, что нашло свое отражение в стандарте ISO 7027 (Water quality - Determination of turbidity). Согласно этому стандарту, единицей измерения мутности является FNU (formazine Nephelometric Unit). Агентство по охране окружающей среды США (U.S. EPA) и Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) используют единицу измерения мутности NTU (Nephelometric Turbidity Unit. 1 FTU(EM<D)=1 FNU=1 NTU).

ВОЗ по показаниям влияния на здоровье мутность не нормирует, однако рекомендует, чтобы мутность была не выше 2 NTU, а для целей обеззараживания - не более 1 NTU.

Для питьевой воды (СанПиН. Питьевая вода 2.1.4.1074-01) мутность не должна превышать 2,6 мг/дм<sup>3</sup>.

Если количество взвешенных частиц невелико, то определяют прозрачность питьевой воды, величину обратную мутности.

Определение прозрачности воды - обязательный компонент программ наблюдений за состоянием водных объектов.

Воду в зависимости от степени прозрачности условно подразделяют на прозрачную, слабоопалесцирующую, опалесцирующую, слегка мутную, мутную, сильно мутную.

Определение прозрачности проводят визуальными методами двумя способами: «по кресту» и по шрифту (метод Снеллена), с помощью диска Секке.

При определении «по кресту» в градуированный цилиндр, на дне которого находится диск с нанесенными на него двумя линиями в виде креста, наливается вода. Отмечается высота, при которой четко рассматриваются эти линии.

При определении по шрифту используется цилиндр с градуировкой не по объему, а по высоте (цилиндр Снеллена). В это случае отмечается высота, при которой отчетливо читается шрифт.

Определение прозрачности можно проводить и непосредственно в водном объекте. Мерой прозрачности в этом случае служит высота столба жидкости, с которой можно видеть медленно опускаемый в воду диск Секке или различать на помещаемой в водную толщу белой бумаге шрифт средней жирности высотой 3,5 мм.

Диск Секке представляет собой белый металлический диск диаметром 30 см. Его можно изготовить и самостоятельно. Для этого используют плотный ненамокающий материал (пластик, крашеную фанеру) белого цвета диаметром 20 см, к которому для определения глубины крепится груз и шнур с метками через равные расстояния.

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

Результаты определений выражают в сантиметрах с указанием способа измерения. Для хозяйственно-питьевого водоснабжения вода считается непригодной без специальной подготовки, если прозрачность составляет менее 30 см.

Цветность воды. Вода в малом объеме бесцветна, в толстом слое она может иметь голубовато-зеленую окраску. Другие оттенки свидетельствуют о наличии в воде различных растворенных и взвешенных примесей.

Причиной изменения цветности воды могут быть коллоидные системы железа, гуминовые и фульвокислоты и их растворимые соли, массовое развитие водорослей, окрашенные вещества производственных отходов.

Основными источниками гумусовых веществ в природных водах являются почвы, продукты жизнедеятельности и разложения растительных и животных организмов.

Цветность воды подземных вод вызывается соединениями железа, реже - гумусовыми веществами (грунтовка, торфяники, мерзлотные воды); цветность поверхностных - цветением водоёмов.

Интенсивность окраски цветных вод характеризуется цветностью. Данный показатель определяют фотометрически - путем сравнения проб испытуемой жидкости с растворами, имитирующими цвет природной воды. Определения проводятся по платиново-кобальтовой и дихромат-кобальтовой шкалам. Один градус платиново-кобальтовой шкалы соответствует цвету 1 л воды, окрашенной добавлением 1 мг соли - хлорплатината кобальта. Цветность определяют по градуировочному графику и выражают в градусах цветности.

Для вод хозяйственно-питьевого водоснабжения цветность не должна превышать 20 градусов.

Вкус и привкус воды. Вкус природных вод обусловлен растворенными солями, газами, органическими соединениями, образующимися в процессе жизнедеятельности живых организмов. Определение вкуса и привкуса проводится органолептическими методами, поэтому вода должна быть чистой и обеззараженной.

У воды отмечают четыре основных вкуса: горький, сладкий, кислый или соленый. Природные воды обладают, как правило, только солоноватым и горьковатым вкусом. Солёный вкус вызывается содержанием хлорида натрия, горький - сульфата магния. Кислый вкус воде придаёт большое количество растворённой углекислоты.

Все другие виды вкусовых ощущений называются привкусами. Так, вода может иметь чернильный или железистый привкус, вызванный солями железа и марганца, или вяжущий привкус, вызванный сульфатом кальция.

Определяют данный показатель ощущением характера воспринимаемого вкуса или привкуса (солёный, кислый, щелочной, металлический и т.д.). Для этого воду набирают в рот малыми порциями, не проглатывая, задерживая на 3...5 с. Интенсивность вкуса и привкуса определяют при 20°C и оценивают по пятибалльной шкале (табл. 2).

Для питьевой воды вкус и привкус не должны превышать 2 баллов при 20°C.

Запах воды. Запах воды, как и ее вкус, определяется спецификой минерального, газового составов и температурой.

В соответствии с происхождением запахи делят на две группы: естественные и искусственные.

Естественные запахи (болотный, гнилостный, рыбный, травянистый, сероводородный и др.) возникают в результате жизнедеятельности водных организмов и при разложении органических веществ. Например, причиной землистого запаха воды служат плесневые грибы и актиномицеты. В водохранилищах запахи часто появляются в периоды массового развития водорослей (цветение воды).

Вещества, обуславливающие запахи естественного происхождения (табл. 3), являются сложными смесями ароматических углеводородов и кислородсодержащих соединений (спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры). Они летучи, разрушаются сильными окислителями и хорошо поглощаются активированным углем.

Искусственные запахи (фенольный, хлорфенольный, хлорный, керосиновый и др.) появляются при загрязнении водоисточников сточными водами.

Определение запаха проводится органолептическим методом. Запах воды следует определять в помещении, в котором воздух не имеет постороннего запаха. Желательно, чтобы характер и интенсивность запаха отмечали несколько исследователей.

Сначала определения ведут при температуре 20°C. В колбу с притертой крышкой помещают исследуемую воду при соответствующей температуре, закрывают, перемешивают, после чего определяют характер и интенсивность запаха. Затем определение ведут при 60°C. В колбу помещают воду, накрывают колбу часовым стеклом и нагревают на водяной бане до 60°C, перемешивают, сдвигают часовое стекло и быстро определяют запах.

Интенсивность запаха оценивается по пятибалльной шкале аналогично определению вкуса и привкуса. Запах воды следует определять в помещении, в котором воздух не имеет постороннего запаха. Желательно, чтобы характер и интенсивность запаха отмечали несколько исследователей.

Для воды хозяйственно-питьевого назначения запах при 20°C и при нагревании до 60°C не должен превышать 2 баллов.

Интенсивность запаха и соответствующий ей балл по пятибалльной шкале следующие:

Балл	0	1	2	3	4 5
Интен- бая	Ника- ливая	Очень сильная	Сла- запах	Замет- запах	Отчет- Очень сивность кого слабая

## ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Полный санитарно-химический анализ включает более двадцати определений. Однако в полном анализе не всегда есть необходимость. Чаще всего необходимо провести основные определения:

- ионов  $Cs$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cl$ ,  $SO_4^{2-}$  и др.;
- азотсодержащих веществ: азотаммонийных солей ( $NH_4^+$ ), нитритов и нитратов (мг/л);
- кислотности (мг-экв/л);
- щелочности (мг-экв/л);
- активной реакции среды,  $pH$ ;
- жесткости воды (мг-экв/л);
- различных форм угольной кислоты;
- окисляемость (мг  $CO_2$ /л);
- растворенного кислорода (мг  $O_2$ /л);
- биохимического потребления кислорода (БПК, мг  $CO_2$ /л);

- свободного хлора (мг/л);
- хлороемкости воды (мг/л).

При определении химических показателей большое значение имеет форма записи результатов.

### ВЫРАЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ВОДЫ

Существуют следующие способы выражения состава природных вод: 1) атомная форма; 2) ионная форма; 3) эквивалентная форма; 4) солевая форма; 5) форма комбинирования отдельных ионов в группы; 6) оксидно-ангидридная форма. Последняя форма является устаревшей и в настоящее время почти не находит применения.

Наиболее распространенные формы выражения результатов анализа воды ионная и эквивалентная: результаты определения выражают в виде концентраций ионов, реально присутствующих в водных растворах.

При ионной (массовой) форме содержание ионов для пресных вод выражают в мг/л или г/м<sup>3</sup>. При эквивалентной форме содержание ионов выражают в ммоль/дм<sup>3</sup> (система СИ), численно эти значения совпадают с мг-экв/л (внесистемные единицы). Наиболее употребляемыми являются внесистемные единицы.

Для выяснения количественного соотношения между концентрациями ионов массовое содержание их переводят в эквивалентное, что дает более наглядное представление о количественном составе анализируемой воды.

### НЕКОТОРЫЕ ПОНЯТИЯ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА

В объемном анализе количественное определение составных частей примесей воды производится по объему реактива, затраченному на реакцию с исследуемым веществом.

При определении соблюдаются следующие условия:

- должен быть точно установлен момент окончания реакции и прилито столько реактива, сколько нужно для осуществления реакции;
- должна быть известна с достаточной степенью точности концентрация реактива.

Растворы с точно установленной концентрацией называются *титрантами* (*стандартными или рабочими*). Процесс прибавления титрованного раствора (титранта) к раствору исследуемого вещества называется *титрованием*.

Титрование ведется до установления *точки эквивалентности*, т.е. до того момента, когда количество прибавленного рабочего раствора будет эквивалентно количеству определяемого вещества согласно уравнению реакции.

Для фиксации точки эквивалентности часто употребляют специальные вещества, изменяющие цвет или другие свойства с изменением концентрации исследуемого иона. Такие вещества называются индикаторами.

Основные индикаторы, применяемые при определении отдельных показателей качества воды методом нейтрализации, следующие: метиловый оранжевый, фенолфталеин, метиловый красный, лакмус.

Так как вещества реагируют между собой в массовых количествах, пропорциональных их эквивалентам (закон эквивалентности), то наиболее удобной формой выражения концентрации растворов в объемном анализе является эквивалентная.

Растворы с одинаковой эквивалентной концентрацией реагируют между собой одинаковыми объемами. В случае неравенства эквивалентной концентрации объемы реагирующих растворов обратно пропорциональны данным концентрациям. Если обозначить через  $V_1$  и  $C_{1, эк}$  объем и эквивалентную концентрацию одного раствора, а через  $V_2$  и  $C_{2, эк}$  - объем и концентрацию другого рас'н2

Если нужно выразить концентрацию  $C_{1, эк}$  в миллиграмм-эквивалентах  $C_2$ , то формула приобретает вид

Если следует выразить найденный результат в массовой форме, то в вышеприведенную формулу вводят эквивалент ( $\mathcal{E}$ ):

## ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТ В ОБЪЕМНОМ АНАЛИЗЕ

Для точного отбора исследуемого раствора используют мерную посуду: пипетки, бюретки, мерные колбы.

*Пипетки* - стеклянные трубки с расширением в средней части. В верхней узкой части пипетки нанесена круговая метка. Нижняя часть вытянута в капилляр. Наиболее часто используют пипетки емкостью 5; 10; 25; 50; 100 мл. Перед употреблением пипетку промывают дистиллированной водой, затем исследуемым раствором. Наполняют ее раствором так: нижний конец глубоко погружают в раствор, а через верхний конец резиновой грушей раствор засасывают в пипетку на 1-2 см выше метки. Затем пипетку быстро закрывают указательным пальцем правой руки и вынимают из раствора. Слегка приподнимая палец, по каплям выливают избыток раствора, доводя уровень жидкости до метки по нижнему мениску (на уровне глаз). Держа пипетку вертикально, раствор выливают в приготовленную колбу. В носике пипетки остается некоторое количество раствора, который не следует удалять выдуванием; достаточно только коснуться концом пипетки внутренней стенки колбы.

Бюретки отградуированы с точностью до 0,1 мл. Обычно применяют бюретки емкостью 25 и 50 мл. Перед титрованием бюретку промывают дистиллированной водой и ополаскивают рабочим раствором. Нижний оттянутый конец бюретки должен быть обязательно заполнен раствором. Затем в нее наливают рабочий раствор до нулевого деления (отсчет по нижнему мениску на уровне глаз). Рабочий раствор из бюретки постепенно, постоянно перемешивая, вливают в исследуемый раствор до тех пор, пока не будет достигнута точка эквивалентности. Чтобы было легче уловить момент изменения окраски титруемого раствора (точку эквивалентности), титруют на белом фоне (на подставку штатива помещают белую плитку или лист белой бумаги). Для равномерного распределения реактива в исследуемом растворе содержимое колбы перемешивают энергичными вращательными движениями, держа колбу за верхнюю суженную часть.

Исследуемый раствор помещают в плоскодонную коническую колбу объемом 250 - 300 мл. Титруют три раза. Расчеты ведут по среднему арифметическому. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,1 мл. Перед каждым титрованием раствор в бюретке доливают до нулевой метки. Результат титрования, как правило, оформляют в виде таблицы.

Анализ воды выполняется обычно следующими методами объемного анализа:

1. Методом нейтрализации.
2. Окислительно-восстановительными методами.
  - перманганатометрией;
  - иодометрией.
3. Комплексонометрическими методами.