

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГУМАНИТАРНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» (ФГБОУ ВО «ЮУрГГПУ»)

ФАКУЛЬТЕТ ЕСТЕСТВЕННО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КАФЕДРА ХИМИИ, ЭКОЛОГИИ И МЕТОДИКИ ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ

Химический состав вод карьеров на территории парка имени Ю.А. Гагарина города Челябинска

Выпускная квалификационная работа по направлению 44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки)

Направленность программы бакалавриата «Биология, Химия»

Проверка на объем заимствований: 93 81 % авторского текста

Работа рекоминуован к защите

«0/» 06 2019 r.

зав. кафедрой Химии, экологии и МОХ

(название кафедры) Сутягин А.А. Выполнила:

Студентка группы ОФ-501/068-5-1 Мащенко Анна Сергеевна Обац

Научный руководитель:

к.х.н., доцент

Сутягин Андрей

Александрович

СОДЕРЖАНИЕ

введение	4
ГЛАВА 1 ФАКТОРЫ ВЛИЯЮЩИЕ НА ФОРМИРОВАНИЕ	
ВОДНОГО РЕЖИМА КАРЬЕРОВ	7
1.1 Факторы, влияющие на формирование химического состава	
карьерных вод	7
1.2 Основные гидрохимические показатели, формирующие режим	
водоемов	11
Выводы по первой главе	20
ГЛАВА 2 ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКОЕ РАСПОЛОЖЕНИЕ	
ИССЛЕДУЕМОЙ ТЕРРИТОРИИ. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЕ	
ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ИССЛЕДУЕМЫХ	
КАРЬЕРОВ	21
2.1 Физико-географическое описание исследуемой территории	21
2.2 Методы исследования карьерных водоемов	23
ГЛАВА 3. ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ИССЛЕДУЕМЫХ	
КАРЬЕРОВ ЦПКиО ИМ.Ю.А.ГАГАРИНА	28
3.1 Определение содержания растворенного кислорода в водах	
исследуемых карьеров	28
3.2 Определение водородного показателя в водах исследуемых	
карьеров	29
3.3 Определение показателя жесткости в водах исследуемых	
карьеров	31
3.4 Определение окисляемости воды в водах исследуемых	
карьеров	32
3.5 Определение содержания нитрит-ионов в водах исследуемых	
карьеров.	34
3.6 Определение содержания фосфат - ионов в водах исследуемых	
карьеров	35

3.7 Сезонные	колебания	гидрохи	мически	их па	араметров	вод	
исследуемых карье	ров						37
Выводы по третьей	главе						39
ГЛАВА 4 ОРГАНИЗ	ВАЦИЯ РА	4БОТЫ	ПО	ЭКОЛ	ОГИЧЕСК	ОМУ	
МОНИТОРИНГУ	КАРЬЕРС	DB B	PAMK	AX	ВНЕУРОЧ	НОЙ	
ДЕЯТЕЛЬНОСТИ 1	НА БАЗЕ М	БОУ «СС)Ш №12	1 Г.ЧЕ	ЛЯБИНСК	A»	41
4.1 Контроль	метапредме	етных	результ	атов	обучения	c	
использованием ин	дивидуальн	ого проек	та				41
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И	выводы						48
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ					50		
ПРИЛОЖЕНИЕ							55

ВВЕДЕНИЕ

Одной контроля ИЗ важных задач экоаналитического И экологического мониторинга природных вод является наблюдение за уровнем содержания в них биогенных элементов, в том числе фосфора и органического углерода, которые играют ведущую роль метаболизме растительных и животных организмов, населяющих водоемы. Возникновение этой задачи связано с постоянно нарастающей проблемой эфтрофикации водоемов, связанной с поступлением в них биогенных элементов, прежде всего, от антропогенных источников. В связи с этим, определение уровня содержания биогенных элементов входит в число постоянно выполняемых массовых анализов, проводимых при мониторинге состояния водоемов любого хозяйственного назначения.

Избыточное поступление в водоемы биогенных элементов вызывает серьезные изменения экологического статуса. Интенсификация процессов эфтрофикации приводит к бурному развитию водорослей, а в ряде случаев - к цветению воды. В целом уменьшение биомассы приводит к упрощению видового экосистемы. Это влечет собой состава 3a накопление органического вещества, уменьшение содержания растворенного кислорода, возрастание концентрации сероводорода и ряда токсичных элементов – продуктов метаболизма в нарастающих анаэробных условиях. Происходит изменение численности и видового состава зоопланктона, бентоса и ихтиофауны. Следствием глобальных процессов эфтрофикации является резкое ухудшение качества воды и снижение или лишение ее хозяйственной ценности.

При возрастающем в современном обществе дефиците пресной воды, увеличении степени ее хозяйственного использования как для технических и бытовых целей, так и в качестве мест отдыха, встает вопрос о поиске новых источников водоснабжения и водопользования. К таким источникам

могут относиться водоемы, искусственно созданные человеком для решения определенных проблем, а затем исключенные из оборота в результате потери первоначальной хозяйственной значимости. Это, прежде всего, карьеры, используемые для добычи минерального сырья и в последствие заброшенные человеком. Являясь искусственно созданными системами, после прекращения хозяйственной деятельности они начинают развиваться по природным законам и превращаются в так называемые карьерные озера.

К числу таких водоемов можно отнести карьеры, расположенные на территории парка имени Ю.А. Гагарина в черте г. Челябинска. В последнее время многие из них стали местом отдыха людей: на них организуются пляжи, прокат катамаранов, кафе и рестораны. В практическом плане некоторые из них могут быть использованы для рыбохозяйственных целей. В связи с этим, изучение химического состава вод этих карьеров представляет собой актуальную практическую задачу. Гидрохимические наблюдения направлены на изучение закономерностей гидрохимического режима водоема и выяснение влияния различных видов антропогенных воздействий на сформированный гидрохимический режим.

Проблема исследования: отсутствие мониторинговых исследований за химическим составом вод карьеров может привести к накоплению в них нежелательных соединений (особенно, биогенных элементов), что может привести к изменению его экологического статуса и потери хозяйственной ценности.

Объектом исследования является вода карьеров, расположенных на территории парка культуры и отдыха имени Ю.А. Гагарина в черте г. Челябинска.

Предмет исследования: гидрохимические показатели исследуемых водоемов.

Цель: определение основных гидрохимических показателей некоторых карьеров парка имени Ю. А. Гагарина, демонстрирующих возможность их хозяйственного использования.

Задачи.

- 1. Выполнение анализа литературного материала, посвященного вопросам формирования гидрохимического режима замкнутых водоемов.
- 2. Проведение количественного анализа проб воды карьеров территории имени Ю.А. Гагарина по основным гидрохимическим показателям.
- 3. Сравнение исследуемых показателей с нормативами для вод различных типов водопользования.
- 4. Разработка проекта по теме: Химический анализ проб водных экосистем парка Гагарина г. Челябинска.

Научная новизна работы состоит в том, что в литературе практически отсутствуют данные о проведении систематических исследований химического состава вод карьеров на территории парка.

Практическая значимость: представленные материалы могут быть использованы в качестве исходных для планирования различных видов хозяйственной деятельности на территории карьеров.

Методы исследования:

- литературный анализ;
- метод отбора усредненной пробы воды для гидрохимических исследований;
- титриметрический метод анализа в вариантах комплексонометрии, прямого и обратного окислительно-восстановительного титрования;
 - потенциометрический метод анализа;
 - фотометрический метод анализа в видимой области.

ГЛАВА 1 ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ФОРМИРОВАНИЕ ВОДНОГО РЕЖИМА КАРЬЕРОВ

1.1 Факторы, влияющие на формирование химического состава карьерных вод

На формирование водного режима карьеров, как систем, развивающихся без интенсивного антропогенного воздействия, влияет набор факторов, схожих с факторами формирования природных водоемов.

Карьеры сами по себе являются системами замкнутого водообмена. Их котловина, как правило, сформирована минералами, обладающими ограниченной водопропускаемостью и снижающими контакт водной массы с почвами прилегающих территорий. В ЭТОМ наблюдается существенное различие между формированием состава вод карьеров от процесса формирования природных вод естественных водоемов, в который почвенный компонент вносит значительный вклад. Для карьерных вод формирование питание почвенными водами очень мало, И гидрохимического состава происходит практически без их участия в отличие от открытых водоемов.

Факторы, определяющие формирование химического состава природной воды, по степени воздействия подразделяют на главные и второстепенные.

Главные факторы формирования гидрохимического состава воды способствуют формированию определенного гидрохимического типа вод. Это общие факторы, влияющие на протекание процессов, подчиняющихся единым физико-химическим закономерностям: растворимости вещества, миграционной способности, устойчивости соединений, их химической активности. Влияние этих факторов приводит к накоплению химических

соединений, формирующих гидрохимический тип (хлоридный, сульфатный, гидрокарбонатный, и т.д.).

Второстепенные факторы не изменяют тип воды в водоеме, но способствуют приданию особенностей данному типу благодаря появлению определенных компонентов. Это может быть деятельность гидробионтов, способствующих поступлению в водоем специфических веществ, поступление веществ, определяемое местными геохимическими особенностями, влияние производственной деятельности и антропогенного воздействия.

По механизму воздействия все факторы формирования химического состава вод делят на прямые и косвенные [23].

Прямые факторы непосредственно влияют на формирование химического состава. Это деятельность живых организмов, вносящих в среду продукты метаболизма, горные породы и хозяйственная деятельность человечества, обуславливающие приток химических веществ. Благодаря этим факторам оказывается непосредственное воздействие на водоемы, вещества, поступающие прямым путем, могут как обогащать водную массу, так и выделять из воды растворенные соединения.

Косвенные факторы определяют условия протекания химических реакций с участием веществ, поступающих в воду прямым путем, а также создание условий протекания миграционных процессов, способствующих накоплению или выделению вещества. Это гидродинамические условия (перемешивание, волновой режим), гидрогеологические условия (строение котловины, структура донных отложений), растительность водоема, гидрологический режим, а так же рельеф и климат.

По происхождению факторы формирования химического состава вод разделяют на пять групп.

Первую группу составляют физико-географические факторы: климат, рельеф, почвенный покров, выветривание.

Вторая группа включает геологические факторы, включающие гидрогеологические условия, состав горных пород и тектоническое строение.

Третья группа объединяет факторы, регулирующие физико-химические процессы: окислительно-восстановительные условия, кислотнощелочные условия, химические свойства соединений, катионный обмен и смешение вод.

Четвёртую группу составляют биологические факторы, а именно животный и растительный состав, микроорганизмы и их деятельность.

Пятая группа, влияние которой на современном этапе является наиболее значимым, включает антропогенные факторы, объединяющие все виды деятельности человека.

Влияние различных факторов на формирование гидрохимического режима неоднозначно и может меняться в зависимости от условий среды и сочетания различных факторов. Например, состав растворенных ионов в воде зависит в основном от состава дождевых осадков а так же сухих атмосферных выделений, варьирующего OT вклада процессов содержащихся в выветривания И разложения почвах породах минеральных и органических веществ [7]. В таблице 1 отражено влияние некоторых факторов прямой и косвенной групп на формирование химического состава поверхностных вод суши, а также на состав атмосферных осадков и подземных вод, как источников поступления химических веществ в поверхностные воды.

Одними из важнейших компонентов химического состава вод являются содержащиеся в ней виде ионов биогенные элементы — химические элементы, которые постоянно входят в состав организмов и выполняющие биологические функции. К биогенным элементам относят кислород, водород, углерод, азот, фосфор, сера и другие элементы. Рассмотрим особенности их нахождения в водной массе, а также важнейшие факторы, влияющие на их накопление в водной массе.

Таблица 1 Факторы, формирующие химический состав природной воды

Факторы	Виды природных вод			
формирования и результаты воздействия	Атмосферные осадки	Поверхностные воды суши	Подземные воды	
Прямые факторы	почвы, породы, растения, космическая пыль, соли с поверхности льда, деятельность человека, вулканические газы, разряд атмосферного электричества	сточные воды (промышленные, сельскохозяйственные, хозяйственно-бытовые), атмосферные осадки, подземные воды, почвы, породы, растения	физико- химические процессы (растворение- осаждение, сорбция- десорбция), почвы, породы, поверхностные воды	
Результаты воздействия прямых факторов	переход в растворимое состояние солей: поступление в атмосферу и образование в ней твердых и жидких аэрозолей и газов	поступление химических веществ в различных формах: взвешенные, коллоидные, растворенные (ионы, комплексные соединения, недиссоциированные соединения)	поступление химических веществ в растворенной форме, осаждение в результате физико-химических процессов	
Косвенные факторы	климат	водный режим, рельеф, растительность, климат.	климат, температура и давление, рельеф, глубина залегания, геологические условия.	
Результаты воздействия косвенных факторов	обогащение атмосферных осадков химическими веществами в различных концентрациях в зависимости от климатических условий и интенсивности антропогенного воздействия в регионе	дифференциация поступления химических веществ в поверхностные воды в пространстве (географическая, климатическая зональность) и во времени (гидрохимический режим)	изменение химического состава воды по концентрации (минерализация) и соотношению компонентов (относительный состав)	

1.2 Основные гидрохимические показатели, формирующие режим водоемов

Растворенный кислород в воде кислород выступает не только в качестве биогенного элемента, но и в качестве важнейшего фактора формирования гидрохимического статуса водоемов. Его количество во многом определяет интенсивность протекания гидробиохимических процессов в водных экосистемах. Уменьшение содержания растворенного кислорода вследствие природных процессов или при антропогенном воздействии приводит к формированию анаэробных или близких к ним условий и к протеканию негативных процессов в водной экосистеме. Например, в период ледостава увеличивается количество заморных явлений.

Кислородный режим является чувствительным показателем уровня загрязнения водоемов. Кислород поступает в водные объекты путем атмосферной аэрации (перенос молекулярного кислорода через поверхность «атмосфера-вода»), а так же в процессе жизнедеятельности фотосинтезирующий растений. Важную роль в формировании кислородного режима играют гидрофизические факторы, например, перемешивание и волновые явления, способствующие распределению кислорода по всей толще воды. Убывание кислорода в водоемах может наблюдаться в следствии увеличении фосфорной и азотной нагрузки, то есть в процессе эвтрофикации. Явление термоклина наблюдающегося в водоемах может быть связано с перенасыщением поверхностного слоя водоемов кислородом за счет фотосинтеза. Значительное количество кислорода может также поступать в воду из атмосферы с дождевыми осадками и снегом.

Абсорбция кислорода на поверхность воды происходит из атмосферы. Скорость данного процесса зависит от температуры, давления и минерализации. При повышении давления и температуры и понижения минерализации происходит повышение процесса абсорбции, и наоборот.

Обогащение глубинных слоев воды кислородом носит название аэрация, она происходит при перемешивании водных масс, а так же ветровой и вертикальной температурной циркуляции.

Появление кислорода в воде благодаря процессам фотосинтеза происходит в результате ассимиляции диоксида углерода водными растениями, в основном, растительность, прикрепленная ко дну водоема, плавающими растениями и фитопланктоном. Скорость протекания фотосинтеза возрастает с увеличением температура воды и интенсивности солнечного освещения. Глубина, на которой осуществляется фотосинтез, во многом определяется прозрачностью водной массы. На процесс оказывает влияние содержание биогенных элементов, особенно фосфора и азота, увеличение содержания которых приводит к повышению интенсивности биохимических процессов.

Являясь сильным окислителем, кислород играет особую роль в формировании химического состава воды. Аэробные условия способствуют формированию окислительной среды, способствующей деструкции органического вещества, а также переводу тяжелых металлов, обладающих токсичными свойствами, в высшие степени окисления. Это приводит к осаждению токсикантов в донные отложения и самоочищению водной массы.

Ионы двухвалентных металлов, особенно кальция и магния, являются одними из самых распространенных компонентов природных вод. Они формируют показатель жесткости воды, обусловленный различным соотношением растворимых и малорастворимых соединений этих элементов. Общее суммарное содержание растворимых солей кальция и магния (чаще всего, сульфатов, гидрокарбонатов и хлоридов) составляет общую жесткость воды. Количество гидрокарбонатов обуславливает величину временной жесткости, хлориды и сульфаты обуславливают постоянную жесткость.

Гидрокарбонат кальция чаще встречается в природных водах вследствие того что магнезитовые породы, содержащие гидрокарбонат магния, менее распространены, чем кальциевые. Поэтому в воде до 70% преобладает жесткость, обусловленная ионами кальция, а в редких случаях магниевая жесткость может составлять 50-60%. В природных условиях ионы магния, кальция и остальных щелочноземельных металлов поступают в водоемы в результате взаимодействия диоксида углерода с карбонатными минералами и процессов растворения и химического выветривания горных пород. Эти реакции в природе идут обратимо [8]:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \leftrightarrows Ca(HCO_3)_2$$

 $MgCO_3 + H_2O + CO_2 \leftrightarrows Mg(HCO_3)_2$

Источниками поступления ионов служат также микробиологические процессы, протекающие в почве на территории водосбора и в донных отложениях, а также сточные воды от различных предприятий.

Повышенная жесткость сильно ухудшает органолептические показатели воды, придает горьковатый вкус, действует на органы пищеварения. Жесткость воды практически не оказывает никакого действия на токсичность органических соединений находящихся в воде. Но токсичность некоторых минеральных соединений может возрастать в мягкой воде Например, токсичность фтора в жесткой воде в 2-3 раза меньше, по сравнению с мягкой.

Величина жесткости воды меняется в зависимости от погодных условий и времени года. Наибольшее значение жесткость достигает в последних месяцах зимы, наименьшая же в дождевые периоды, так как происходит разбавление дождевой водой.

Протекание химических и биологических процессов в водоемах во многом определяется уровнем рН воды, который контролирует жизнедеятельность растений и их развитие, миграцию различных элементов в воде и степень коррозийной активности воды по отношению к окружающим минеральным системам.

Водородный показатель связан с содержанием в воде углекислого газа и образованием гидрокарбонат аниона при частичной диссоциации слабой угольной кислоты:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrows H^+ + HCO_3^-$$

Угольная кислота образуется за счет растворения углекислого газа в воде. Оптимальное значение рН природных вод лежит в диапазоне 6-8,5. При повышенной щелочности в водоеме нарушается баланс между щелочностью и жесткостью воды. Это происходит вследствие того что количество карбоната и бикарбоната превосходят количество ионов кальция и магния в воде. Помимо защелачивания воды так же может произойти и закисление. Оно происходит в несколько этапов:

- 1) уровень рН почти не изменяется, так как бикарбонат-анионы могут полностью нейтрализовать протоны. Это происходит до момента пока общая щелочность воды не уменьшиться в десятки раз, до значения менее 0,1 моль/ дм³;
- 2) уровень pH воды не превышает в течении года значения 5,5. В таких условиях происходит изменение в видовом составе организмов населяющих водоем;
- 3) происходит стабилизация уровня pH обычно значение равно 4,5. Происходит за счет присутствия в водоеме гумусовых веществ.

По значению показателя рН водоемы можно разделить на следующие группы (таблица 2) [23].

Повышение рН среды регулирует миграцию химических элементов в водной системе. Так, кислая среда приводит к переходу тяжелых металлов в растворимые формы, в результате чего может возрастать степень их накопления гидробионтами. Щелочная среда, наоборот, способствует переводу поллютантов в нерастворимые формы, понижению их миграционной способности и снижению доступности для гидробионтов. Кислая среда способствует растворению карбонатов и обогащению воды минеральными солями.

Таблица 2 Классификация вод по значению водородного показателя

Группы	Значение уровня рН	Особенности		
Сильнокислые	< 3	Обычно рудные и шахтные воды. Вследствие гидролиза солей тяжелых металлов		
Кислые	3-5	Органические кислоты, образующиеся вследствие разложения органических веществ		
Слабокислые	5-6,5	Обычно воды лесных зон. За счет присутствия гумусовых кислот в почвах		
Нейтральные	6,5-7,5	За счет наличия в воде соединений гидрокарбоната кальция и гидрокарбоната магния		
Слабощелочные	7,5-8,5	За счет наличия в воде соединений гидрокарбоната кальция и гидрокарбоната магния		
Щелочные	8,5-95	За счёт присутствия в воде соединений карбоната натрия и гидрокарбоната натрия		
Сильнощелочные	> 9,5	За счёт присутствия в воде соединений карбоната натрия и гидрокарбоната натрия		

Помимо неорганических веществ в состав водоемов так же входят органические соединения различной природы. Они могут находиться в различных состояниях: большая часть распределена в водной массе в коллоидной форме, незначительное количество может находиться в состоянии истинного раствора, и некоторое количество — во взвешенном состоянии [1].

По своему происхождению органическое вещество может иметь биологическую и химическую природу. В первом случае оно входит в состав живых организмов, населяющих водоем, и продуктов их жизнедеятельности, либо продуктов распада погибших организмов. Во втором случае это вещества сложного органического химического состава, образующиеся в водной системе при преобразовании соединений первой группы, либо поступающие в водную среду из внешних источников.

В водоемах встречаются различные органические вещества, среди которых можно выделить отдельные, наиболее распространенные группы [18]:

- 1) гумусовые кислоты, поступающие в водоемы при проливных дождях, которые вымывают их из почв и торфяников, а также в составе атмосферной пыли. Содержание этих компонентов влияет на рН воды и биологическую обстановку;
- 2) соединения, содержащие в своем составе азот (амины, амиды, аминокислоты, мочевина, различные полипептиды). Основная часть органического азота поступает в воду за счет отмирания фитопланктона, а так же благодаря атмосферным осадкам. При повышенных концентрациях аминов в водоемах может наблюдаться явление замора;
- 3) углеводы, выделяющиеся в систему в процессе жизнедеятельности и посмертном разложении живых и растительных организмов. Не исключается вариант поступления их благодаря вымыванию горных пород и с атмосферными осадками;
- 4) спирты, появление которых является результатом загрязнения водоемов различного рода пластмассами и другого антропогенного мусора.

Повышение содержания органического вещества в воде приводит к резкому изменению гидрохимического режима. На его окисление затрачивается растворенный кислород, что может привести к смене кислородного режима от аэробного к анаэробному. Это приводит не только к смене биотических сообществ, но и к накоплению в системе токсикантов — продуктов неполного окисления органического вещества. Кроме того, органические вещества, например, гуминовые кислоты, могут выступать в качестве комплексообразователей, способствуя переносу металлов из донных отложений в водную среду.

Азот является одним из элементов, необходимых для существования жизни на Земле. В водной среде он обычно содержится в виде

восстановленных форм его соединений, таких как аминокислоты, белки, мочевина, аммиак, но при интенсивном кислородном режиме может накапливаться нитратная форма. При антропогенном воздействии в систему могут также поступать нитриты, повышенное содержание которых свидетельствует о свежем загрязнении соединениями азота.

Количественное содержание соединений азота напрямую зависит от интенсивности протекания биологических и биохимических процессов внутри водоема. В виде неорганических соединений в водоемах азот встречается в различных формах: аммонийная, нитритная, нитратная. Азот в нитритной форме служит переходной формой от аммонийной к нитратной и наоборот. В поверхностных водах они находятся в растворенном виде. Повышенное содержание нитритов служит показателем усиления процессов разложения органических веществ. Конечным результатом превращения органических азотсодержащих веществ в неорганические служит образование аммиака.

В водоемах аммиак образуется за счет биологического разложения мочевины под действием катализируемых ферментов уреаз:

$$NH_2$$
- CO - NH_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + NH_3

Обычно присутствие нитрит-ионов в водоемах обусловлено фекальным загрязнением. Часто их повышенное содержание наблюдается в поверхностных водах, находящихся вблизи населенных пунктов. В глубоких подземных водах нитрит-ионы встречаются редко.

Нитрификация происходит за счет нитроокисляющих бактерий. Окисление происходит в несколько фаз при ферментативном участии бактерий рода Nitrosomanos [32]:

$$55NH_4^+ + 5CO_2 + 76O_2 \rightarrow C_5H_7NO_2 + 52H_2O + 54NO_2 + 10H^+$$

Вторая фаза нитрификации проходит при помощи бактерий рода Nitrobacter [31]:

$$400NO_2^- + 5CO_2 + 495O_2 + NH_4^+ + 2H_2O \rightarrow C_5H_7NO_2 + 52H_2O + 400NO_3^- + H^+$$

На эффективность нитрификации влияет ряд факторов, таких как, температура, концентрация ионов аммония, степень аэрации, концентрация нитратного азота. Так же условием протекания этих процессов является обязательное наличие в воде кислорода.

При недостатке кислорода в водоеме протекает процесс денитрификации, который приводит к уменьшению количества связанного азота в воде. В ходе этого процесс происходит выделение азота в свободном состоянии:

$$4NO_3^- + 5C + 2H_2O \rightarrow 2N_2 + CO_2 + 4HCO_3^-$$
.

Содержание нитритов зависят от сезонных колебаний. Зимний период характеризуется наименьшим содержанием нитритов, в то время как весной при интенсификации процессов разложения накопленного неживого органического вещества, их количество может возрастать. Наибольшая концентрация достигается в конце лета, что обусловлено активностью фитопланктона и зеленых водорослей.

Фосфор занимает одно из первых мест среди биогенных элементов, содержащихся в водоемах. Он встречается как в составе неорганических соединений, так и органических. В неорганической форме преобладают ортофосфаты, в меньших количествах — полифосфаты. Минеральные фосфаты поступают в водоемы вследствие выветривания пород, таких как фосфиты и апатиты, и при выносе из почвы избытка фосфорных удобрений. Значительное поступление соединений фосфора может происходить при биологической переработке растительных и животных останков. Органические формы фосфора в воде весьма различны, их можно условно разделить на следующие группы [31]:

- 1) легко разлагаемые фосфолипиды, нуклеиновые кислоты;
- 2) трудно разлагаемые инозитолфосфаты и фитин.

Естественные формы неорганического фосфора зависят от pH, которая обуславливает глубину диссоциации фосфорной кислоты:

$$H_3PO_4 \rightarrow H^+ + H_2PO_4^-$$

$$H_2PO_4^- \to H^+ + HPO_4^{2-}$$

 $HPO_4^{2-} \to H^+ + PO_4^{3-}$.

Первая ступень диссоциации протекает легко, в то время как вторая, стадия, а тем более, третья, осложнены. Поэтому средние фосфаты образуются, как правило, только в щелочной среде, а в нейтральных и кислых водах преобладают гидро- и дигидроортофосфаты. В водоемах, уровень рН которых имеет значение, близкие к 7, преобладает форма гидрофосфата HPO_4^{2-} (примерно 90%). В водоемах, уровень рН которых имеет значение менее 7, преобладают дигидрофосфаты $H_2PO_4^{--}$.

Основным источником поступления неорганического фосфора в водоем являются различные формы фосфата кальция широко распространенные в осадочных породах [23].

Содержание соединений фосфора подвержено сезонным колебаниям. Оно зависит от интенсивности процессов фотосинтеза и биохимического окисления органических веществ. В пресных водах на поверхности наблюдается минимальное количество фосфатов в весенние и летние периоды, осенью и зимой наблюдается их максимальная концентрация.

Избыточное количество фосфорных соединений оказывает пагубное влияние на экологическую обстановку в водоеме, оно приводит к цветению водорослей и после их отмирания приводит к нарушению кислородного режима в целом. В чистых водоемах концентрация ионов фосфора составляет десятые доли миллиграммов на литр. Для загрязненных вод это значение может составлять несколько миллиграммов на литр [11].

Высокое содержание фосфатов способствует протеканию процессов эфтрофикации и интинсификации связанных с ней негативных процессов. В то же время, поступление растворимых фосфатов может способствовать выведению из водной среды в донные отложения тяжелых металлов в виде нерастворимых форм.

Выводы по первой главе

На основе изучения и анализа литературного материала можно сделать вывод о том, что гидрохимический режим водоемов формируется в результате воздействия факторов, не связанных на прямую с деятельностью человека (климатические и географические факторы, биологическая деятельность), а также под влиянием антропогенных факторов, которые в настоящее время играют ведущую роль в этом процессе.

На процесс протекания химических и физиологических реакций в водоемах влияет главным образом такие параметры как водородный показатель воды и количество растворенного кислорода. Помимо этих показателей не столь значительно оказывает влияние на эти процессы и значение ионов кальция и магния в воде. Взаимовлияющими биогенными элементами являются содержащиеся в воде различные формы азота и фосфора.

Являясь составляющими гидрохимического статуса водоема, многие показатели (содержание растворенного кислорода, водородный показатель, содержание органического вещества) сами могут выступать как фактор формирования этого статуса.

ГЛАВА 2 ФИЗИКО - ГЕОГРАФИЧЕСКОЕ РАСПОЛОЖЕНИЕ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

2.1 Физико-географическое описание исследуемой территории

Город Челябинск располагается на границе Сибири и Урала. Граница выражена в земной коре тектоническим разломом, на местности же выражена типом рельефа и различными горными породами: в западной части города расположен гранитный массив, в восточной части города осадочные порода (известняки, глина и песок). Рельеф города делится на несколько частей: западная всхолмленная часть, относящиеся к Уральским складчатым структурам, и восточная плоская и слаборасчлененная часть, принадлежащая Западной Сибири [3]. Исследуемые в работе карьеры расположены на территории западной части.

Городской климат относится к умеренно континентальному типу. Зимы снежные, холодные, продолжительные с начала ноября до конца марта. Средняя температура воздуха составляет -15,7°C зимой и +22°C летом. Среднее количество осадков, выпадающее за год, составляет 449 мм [40]. Данный тип климата обуславливает выраженные гидрологические сезоны: гидрологическая зима характеризуется в водоемах продолжительным ледоставом в период с ноября по март и обратной термической стратификацией; летом температура воды поднимается до +18°C (максимальная температура, зафиксированная летом +23°C). В водоемах наблюдается наличие термоклина.

Исследуемые карьеры находятся на территории городского центрального парка культуры и отдыха им. Ю. А. Гагарина, расположенного в западной части города Челябинска, в гранитном массиве, на северовосточной части городского соснового бора. Парк занимает площадь

1200 гектаров. Он был основан в 1936 году, ранее на его территории производились карьерные разработки гранита. Последние работы в карьерах велись в 60-е годы прошлого века. Круглый год парк остается любимым местом отдыха горожан и гостей города. С 2007 года парку присвоен статус «Особо охраняемой природной территории» [44].

Исследуемые карьеры находятся в районе искусственного скалодрома. На территории карьера №1 расположена прокатная станция катамаранов, карьеры №2 и №3, расположенные за первым, в настоящее время не используются, но пользуются популярностью у горожан для проведения пикников. Карьер №1 является самым крупным из всех исследуемых карьеров, карьер №3 является самым маленьким. Точки расположения исследуемых карьеров на территории парка имени Ю.А. Гагарина приведены на рисунке 1.



Рис. 1. План-карта расположения исследуемых водных карьеров в ЦПКиО им. Гагарина

2.2 Методы исследования карьерных водоемов

При отборе проб воды для гидрохимического анализа, качество пробы не должно быть нарушено, так как необходимо установить истинный состав воды. Пробу воды отбирали в пластиковые емкости объемом 0,5-3 литра. Тара предварительно промывалась 1%-ым раствором соляной кислоты, затем синтетическим моющим средством для обезжиривания, водопроводной водой, а затем дистиллированной водой несколько раз. Перед внесением пробы тара несколько раз промывалась отбираемой водой.

Образцы отбирались в период начало и конца осени, а так же зимой. Всего за период исследования было взято более 12 проб из трех карьеров на территории ЦПКиО им. Гагарина. Отбор проб поверхностных вод производился с глубины 20-50 см от поверхности водоемов в трех точках с последующим смешиванием и получением общей (усредненной) пробы.

Поскольку не во всех случаях исследование воды осуществлялось непосредственно после отбора, проводилась консервировании воды для обеспечения сохранности показателя. Для сохранения различных форм азота и фосфора применялся консервант хлороформ (2,5 мл на 500 мл пробы). Для сохранения органических веществ и определения величин перманганатной и бихроматной окисляемости использовался раствор серной кислоты 1:2 (4 мл кислоты на 200 мл пробы). Законсервированные пробы хранились в холодильнике при температуре 2-4°С. Анализ таких параметров как рН воды, содержание растворенного кислорода и жесткость осуществлялись в течении 24 часов после отбора проб. Перед непосредственным анализом проводилось фильтрование через бумажный фильтр с лентой синего цвета [17].

Определение исследуемых показателей проводилось методом титрования: окислительно-восстановительного (перманганатная и

бихроматная окисляемость) и комплексонометрического (определение жесткости воды) [20].

Определение содержания соединений биогенных элементов азота и фосфора выполнялось с помощью фотометрического метода анализа, основанного на прямой зависимости величины оптической плотности раствора от концентрации растворенного в нем определяемого вещества. Установление концентрации ионов в воде проводилось по градуировочным графикам зависимости оптической плотности раствора от концентрации, построенным по стандартным растворам определяемых компонентов с их заданной концентрацией.

Определение содержания растворенного кислорода выполняли методом йодометрического титрования по Винклеру, широко используемым в санитарно-химическом и экологическом контроле (приложение 1). Метод основан на способности гидроксида марганца (II) окисляться в щелочной среде до гидроксида марганца (IV), количественно связывая при этом кислород:

$$MnCl_2 + 2KOH \rightarrow Mn(OH)_2 + 2KCl$$

 $2Mn(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow 2Mn(OH)_4$

В кислой среде происходит переход гидроксида марганца (IV) в двухвалентное состояние, окисляя при этом количество йода, эквивалентное связанному кислороду:

$$2HCl + Mn(OH)_4 + 2KI \rightarrow MnCl_2 + I_2 + 2KCl + H_2O$$

В качестве индикатора используется крахмал, и выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Предел обнаружения растворенного кислорода составляет 0,05 мг/л [26].

Определение общей жесткости проводили методом комплексонометрического титрования с трилоном Б (этилдиаминитетрауксусная кислота, комплексон III) в присутствии индикатора — эриохрома черного (хромогена) (приложение 2). Метод основан на образовании окрашенных комплексов индикатора с катионами кальция и магния

$$Mg^{2+} + H_2Ind^{2-} = MgInd + 2H^+$$
 синий красный

с последующим образованием более устойчивых комплексов катионов металлов с трилоном Б и восстановлением в растворе окраски инди катора [11]:

Точность определения составляет 0,05 мгэкв/л [33].

Определение pH осуществлялось потенциометрическим методом (приложение 3) с помощью pH-метра Hanna. Погрешность измерений 0,01-0,5 единиц pH.

Определение веществ органической природы осуществлялось через показатели перманганатной и бихроматной (ХПК) окисляемости воды (приложение 4, 5). Метод определения перманганатной окисляемости основан на окислении растворенных веществ в воде в сернокислой среде раствором перманганата калия, восстановлением остаточного перманганата эквимолярным начальному количеством щавелевой кислоты

и определением остатка щавелевой кислоты титрованием перманганатом калия (обратное титрование) [14]:

$$4KMnO_4 + 5[C] + 6H_2SO_4 \rightarrow 4MnSO_4 + 5CO_2 + 2K_2SO_4 + 6H_2O$$

 $5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 10CO_2 + 8H_2O + 2MnSO_4 + K_2SO_4$

Перманганат калия хоть и является достаточно сильным окислителем, не окисляет многие органические вещества, поэтому не формирует картины об их полном содержании в водной среде. Более полную информацию позволяет получить метод дихроматной окисляемости, или химическое потребление кислорода (ХПК). Дихромат калия в кислой среде является более сильным окислителем, окисляя большинство органических соединений (не окисляются белковые соединения). В качестве катализатора используется сульфат серебра, который одновременно удаляет из воды хлориды, мешающие определению.

Количество остаточного дихромата определяется титрованием солью Мора в присутствии индикатора – фенилантраниловой кислоты.

$$K_2Cr_2O_7 + 6Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 7H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 6(NH_4)_2SO_4 + +3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

В присутствии дихромата индикатор имеет красную окраску, переходя после титрования в бесцветную форму, а раствор становится зеленым.

Нитрит ионы определялись фотометрическим методом с помощью реактива Грисса (приложение 6). Сущность метода заключается в диазотировании сульфаниловой кислоты нитритами с последующим образованием азокрасителя красного цвета с α-нафтиламином[29]. Предел обнаружения составляет 0,003 мг/л.

Определение содержания фосфора виде ортофосфатов В полифосфатов проводили фотометрическим В воде методом (приложение 7), основанным на образовании комплексной фосфорномолибденовой кислоты, окрашенной В интенсивно синий (молибденовая синь):

$$2(Mo_2 \cdot 4MoO_3) + H_3PO_4 + 4H_2O = (Mo_2 \cdot 4MoO_3)_2 \cdot H_3PO_4 \cdot 4H_2O$$

ГЛАВА З ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ИССЛЕДУЕМЫХ КАРЬЕРОВ ЦПКиО ИМ. Ю.А. ГАГАРИНА

3.1. Определение содержания растворенного кислорода в водах исследуемых карьеров

Содержание растворенного в воде кислорода является важнейшим фактором, влияющим на интенсивность протекания гидробиохимических процессов в водных экосистемах. Аэробные или анаэробные условия водной системы регулируют миграционные процессы и содержание в воде токсичных компонентов, процессы накопления или распада органического вещества, а также активность гидробионтов.

Фиксацию проб для определения содержания растворенного кислорода после отбора поверхностных вод проводилась на местности прибавлением к воде раствора хлорида марганца (II) и щелочного раствора йодида калия. Результаты определения содержания растворенного кислорода в пробах, отобранных в разные периоды времени, приведены на рисунке 2.

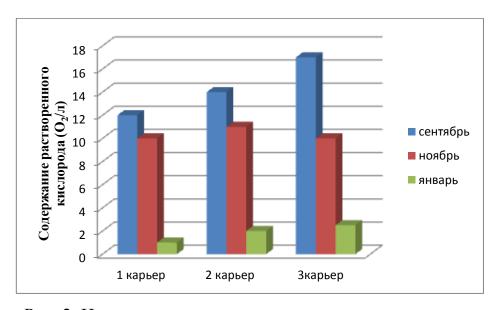


Рис. 2. Изменение содержания растворенного кислорода в водах исследуемых карьеров

Исследуемые карьеры имеют небольшие размеры и характеризуются высокой степенью зарастания. Высокое значение растворенного кислорода во всех карьерах в начале осени может свидетельствовать о продолжающемся активном процессе фотосинтеза. В ноябре месяце в воде всех карьеров наблюдается уменьшение количества кислорода, что свидетельствует о прекращении процесса фотосинтеза. В конце сентябре — октябре интенсивно проходили процессы разложения отмерших растений, что привело к накоплению органического вещества. Наряду со снижением фотосинтетической активности это привело к падению содержания растворенного кислорода. В зимний период количество растворенного кислорода стало еще меньше, что можно связать с затратами кислорода в конце осени и невосстановлением его, так как внутренняя система водоема находится как бы в «спящем режиме».

Для водных объектов любого назначения содержание растворенного кислорода в воде в зимний период не должно быть ниже 4-6 мг/л. [43; 39]. Исследуемые водоемы в зимний период характеризуются значениями в 2-3 раза ниже нормы, что может быть вызвано интенсивным накоплением органического вещества в осенний период.

3.2. Определение водородного показателя в водах исследуемых карьеров

Определение водородного показателя исследуемых вод проводилось непосредственно на местности, так как данный показатель является резко изменяющимся во времени в результате протекания биохимических процессов. Результаты, полученные в ходе определения приведены на рисунке 3.

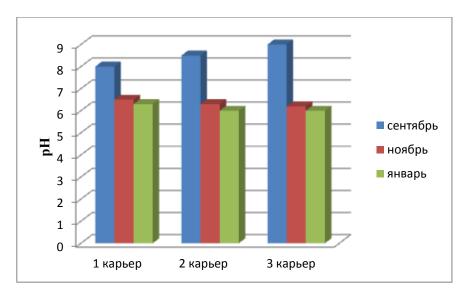


Рис. 3. Изменение рН вод исследуемых карьеров

Согласно нормативам ПДК водных объектов для вод любого назначения составляет 6,5-8,5 [7, 31]. Таким образом, водородный показатель исследуемых вод соответствует нормативам качества для вод любого назначения.

Для всех исследуемых карьеров в период от начала осени к зиме наблюдается переход вод из группы щелочных и слабощелочных вод (рН 7,8-8,8) в слабокислые (рН 5,8-6,2). Такой переход может быть обусловлен образованием углекислого газа при разложении органического вещества, что приводит к подкислению воды. Щелочные условия, проявляющиеся в осенний период, могут быть обусловлены наличием гидрокарбонатов щелочных металлов.

3.3 Определение показателя жесткости в водах исследуемых карьеров

Показатель жесткости воды (суммарное содержание в воде ионов кальция и магния) является важнейшим показателем, определяющим, прежде всего, возможность технологического применения воды. Результаты, полученные в ходе определения, приведены на рисунке 4.

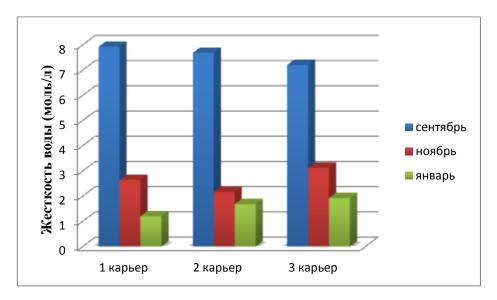


Рис. 4. Изменение величины жесткости для вод исследуемых карьеров

Для всех исследованных вод при переходе от осеннего к зимнему периоду наблюдается снижение содержания показателя жесткости от 7-7,5 ммоль/л до 1-1,8 ммоль/л. Таким образом, по показателю жесткости данная вода может быть использована в хозяйственных целях (нормы ПДК для вод питьевого назначения — не более 7,0-10,0 ммоль/л) [7]. Понижение величины жесткости в зимний период может быть связано как с понижением биологической активности, так и с накоплением углекислого газа (продукта разложения органического вещества), образующих с катионами двухвалентных металлов нерастворимые формы.

3.4 Определение окисляемости воды в водах исследуемых карьеров

Величина перманганатной окисляемости воды является показателем наличия в ней легкоокисляемых органических веществ.

Результаты, полученные в ходе определения, приведены на рисунке 5.

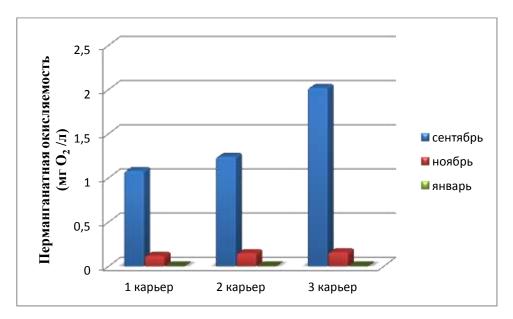


Рис. 5. Изменение величины перманганатной окисляемости для вод исследуемых карьеров

Сравнение полученных показателей с нормативными величинами (нормы ПДК, не более 5,0 мг O_2 /л для вод питьевого назначения) показывает, что данная вода может быть использована для любых вариантов водопользования [7].

Величина дихроматной окисляемости показывает наличие в воде трудноокисляемых органических соединений, которые не могут быть определены с помощью величины перманганатной окисляемости. Результаты полученные в ходе дихроматной окисляемости воды приведены на рисунке 6. По данному показателю воды также соответствуют нормативам качества (ПДК водных объектов питьевого, хозяйственно-бытового и рекреационного водопользования $2,0-4,0 \text{ мг } O_2/\pi$) [7]. Наибольшие

значения окисляемости установлены для карьера номер 3, на берегу которого и в воде обнаружено большое количество различного рода мусора.

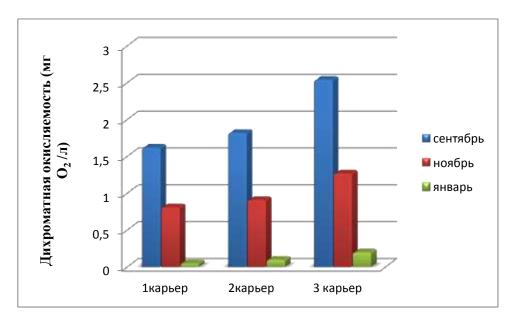


Рис. 6. Изменение величины дихроматной окисляемости для вод исследуемых карьеров

При переходе к зимнему периоду наблюдается резкое к ноябрю и плавное к январю снижение величин перманганатной окисляемости. Величина дихроматной окисляемости в осенний период с сентября до ноября уменьшается в два раза, а при переходе к зимнему периоду происходит резкое уменьшение этой величины. Полученные данные о динамике величин окисляемости согласуется с результатами определения содержания растворенного в воде кислорода. В сентябре в водной массе происходит накопление продуктов разложения растительных организмов, что приводит к повышению величины окисляемости. При этом в воде находится большое количество трудноокисляемых органических веществ (величина ХПК превышает значения перманганатной окисляемости). К ноябрю процессы разложения идут интенсивно, что приводит к падению величин окисляемости И уменьшению содержания растворенного кислорода. К январю эти процессы заканчиваются, значения окисляемости падают практически до нуля а растворенный кислород, затраченный на окисление, не успевает восстановиться, о чем свидетельствует его малое содержание в январе.

3.5 Определение содержания нитрит-ионов в водах исследуемых карьеров

Нитритная форма является самой малораспространенной формой нахождения азота в воде, что связано с реакционной способностью нитритов в любых условиях (окислительных или восстановительных). В итоге азот в нитритной форме служит переходной формой от аммонийной к нитратной, и наоборот. Высокое содержание нитритов может свидетельствовать о свежем поступлении соединений азота, а также об интенсивной деятельности нитрифицирующих бактерий.

Результаты, полученные в ходе определения, приведены на рисунке 7.

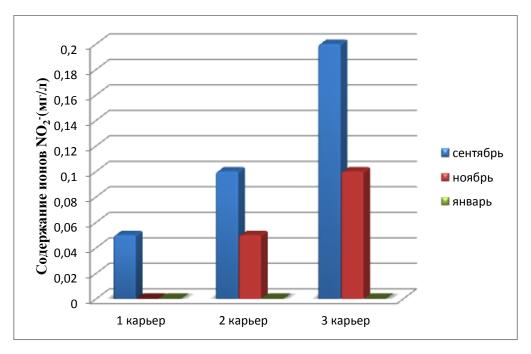


Рис. 7. Изменение концентрации нитрит-ионов в водах исследованных карьеров

Для второго и третьего карьеров в осенний период выявлено превышение значений ПДК для водных объектов рыбохозяйственного назначения (для карьера 2 в 1,3 раза, для карьера 3 – в 2,3 раза) [31]. Такое превышение может быть связано с разложением растительных остатков и активной деятельностью бактерий в начале осени. К ноябрю содержание нитритов в данных карьерах уменьшается в 2 раза, что может быть связано с процессами окисления. При этом для карьера 2 содержание нитритов падает ниже величины ПДК, а для карьера 3 остается превышающим. К январю содержание ионов во всех водах устанавливается ниже величин ПДК.

Для всех исследованных водоемов не выявлено превышения значения ПДК по нитритам для водных объектов питьевого, хозяйственнобытового и рекреационного водопользования (3,3 мг/л) [7].

3.6 Определение содержания фосфат-ионов в водах исследуемых карьеров

Фосфор, как важнейший биогенный элемент, регулирует интенсивность протекания биологических и биохимических процессов в водной среде. Результаты, полученные в ходе определения, приведены на рисунке 8. При переходе от сентября к январю наблюдается резкое повышение в водной среде содержания фосфатов, при этом, динамика изменения соответствует изменению величин окисляемости, что может свидетельствовать о роли органического вещества в процессе обогащения воды фосфатами: при разложении мертвого органического вещества фосфор высвобождается в водную среду в виде фосфатов.

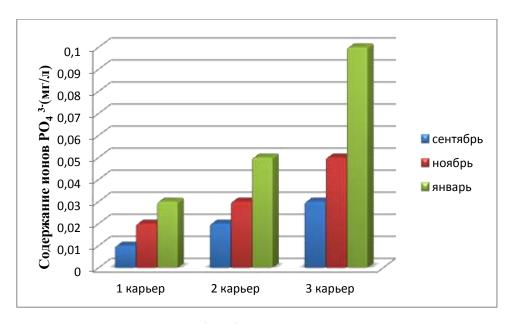


Рис. 8. Изменение содержания фосфат-ионов в водах исследуемых карьеров

Сравнение определенных величин со значениями ПДК фосфатов для вод рыбохозяйственного назначения позволяет отнести карьер 1 к олиготрофному, водоем 2 — к мезотрофному, а водоем 3 — к эфтрофному [31]. При сравнении полученных результатов со значениями ПДК для водных объектов питьевого, хозяйственно-бытового и рекреационного водопользования (3,5 мг/л) превышений не выявлено [7].

3.7 Сезонные колебания гидрохимических параметров вод исследуемых карьеров

Для всех исследованных вод обнаружена определенная общая динамика в изменении исследуемых показателей гидрохимического состава. Так, во всех карьерах в ноябре месяце наблюдается уменьшение количества кислорода, продолжающееся до января. Причиной этого явления может быть прекращение процесса фотосинтеза, а также затраты кислорода на окисление мертвого органического вещества, поступившего в воду в начале осени.

В исследуемых карьерах наблюдается сезонная тенденция подкисления вод и их перехода от щелочных и слабощелочных в сентябре к слабокислым в январе. Это может быть связано с увеличением в воде количества углекислого газа, как продукта разложения органических веществ, способствующего нейтрализации слабощелочной среды.

Сравнение динамики изменения двух показателей (содержание растворенного в воде кислорода и рН воды) (рис. 9) показывает, что переход от щелочных вод к слабокислым сопровождается падением содержания растворенного кислорода. За счет процесса разложения органического вещества, протекающего с затратами кислорода, в воду выделяются углекислый газ и органические кислоты, приводящие к нейтрализации водной массы.

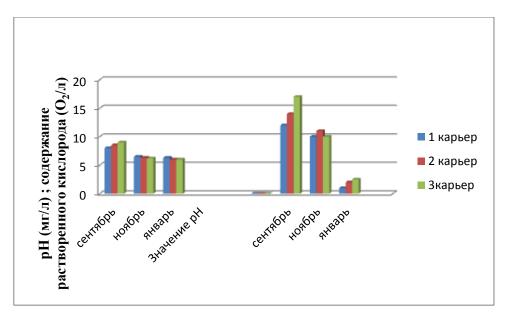


Рис. 9. Сравнение динамики изменения концентрации растворенного кислорода и рН воды в исследуемых карьерах

Для всех исследуемых карьеров при переходе от осеннего к зимнему периоду наблюдается умягчение воды. Связыванию кальция и магния может способствовать появление органического вещества, переводящего ионы в прочные комплексные соединения. Другим объяснением может быть возрастание содержания в воде углекислого газа, переводящего кальций и магний в форму нерастворимых карбонатов. Но в данном случае

такое объяснение кажется мало вероятным, так как одновременно с умягчением в исследуемых водах происходит снижение значения рН (рис. 10). Тогда в кислой среде должны образовываться не карбонаты, а растворимые гидрокарбонаты, что должно способствовать не понижению, а возрастанию величины жесткости.

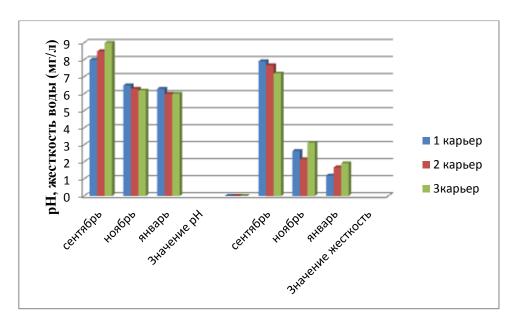


Рис. 10. Сравнение динамики изменения рН и жесткости воды в исследуемых карьерах

Сравнение величин перманганатной и бихроматной окисляемости по сезонам (рис. 11) позволяет сделать некоторые выводы о наличие в воде легко- и трудно окисляемых органических соединений. При анализе изменения величины перманганатной окисляемость обнаружено резкое падение величины окисляемости от сентября к ноябрю, в то время как для величины бихроматной окисляемости наблюдается более плавное падение. Вероятно, в конце сентября интенсивно протекают процессы окисления продуктов разложения растительных остатков, и менее интенсивно окисляются полимерные продукты распада. По мере уменьшения легкоокисляемой органики в ноябре начинают окисляться оставшиеся соединения, что приводит к резкому снижению величины ХПК к январю.

За счет этого процесс происходит трата кислорода, в дальнейшем восстановление кислорода не происходит.

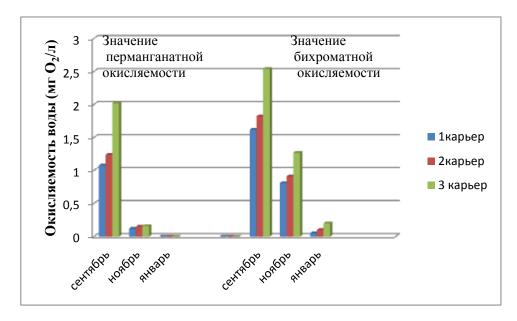


Рис. 11. Сравнение динамики изменения величин перманганатной окисляемости и XПК в водах исследуемых карьеров

Выводы по третьей главе

Во всех исследуемых карьерах происходит уменьшение количества кислорода в зимний период, значение приближается к нулю. Такие изменения могут быть связаны с затратами кислорода на окисление продуктов распада растительных останков.

Уменьшение концентрации нитритного азота наблюдается в зимний период, который одновременно характеризуется возрастанием содержания фосфатов. Для карьеров 2 и 3 выявлено превышение ПДК по содержанию нитритов в осенний период и фосфатов в зимний период для вод рыбохозяйственного назначения.

При переходе от осеннего к зимнему периоду происходит подкисление воды, что может быть связано с возрастанием содержания углекислого газа и поступлением органических кислот – продуктов распада растительных останков. Одновременно происходит умягчение

воды, вероятно, вызванное связыванием кальция и магния органическим веществом в зимний период.

Резкое падение величины перманганатной окисляемости и относительно равномерное снижение XПК может свидетельствовать о вкладе в состав органического вещества воды трудноокисляемых органических соединений.

ГЛАВА 4 ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ МОНИТОРИНГУ КАРЬЕРОВ В РАМКАХ ВНЕУРОЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ НА БАЗЕ МБОУ «СОШ №121 Г.ЧЕЛЯБИНСКА»

4.1 Контроль метапредметных результатов обучения с использованием индивидуального проекта

В нынешнее время актуально использование в рамках внеурочной деятельности групповых и индивидуальных проектов школьников. Проектная деятельность служит одним из факторов формирования метапредметных связей в обучении, является формой контроля в матепредметных знаниях обучающихся. При выборе темы проекта учеником были поставлены цели и результаты проекта. Главным звеном являлось построение и осознание взаимосвязи предметов биологии, химии и экологии. Тема данной работы весьма актуальна, очень тесно соприкасается с краеведением.

Методика и содержание проекта.

Цель: создание условий развития познавательного интереса у учащихся в курсе изучения неорганической химии и экологии.

Задачи:

Обучающие:

- создание условия для систематизации и обобщения полученных знаний в области неорганической химии и экологии;
- создание условий для углубления и расширения знаний в области неорганической химии и экологии;
- содействовать формированию навыков в проведении химического эксперимента.

Развивающие:

- развивать умение сравнения и анализа полученной информации;

- развивать умение применения полученных знаний, умений и навыков.

Воспитательные:

- содействовать бережному отношению к окружающей среде.

Содержание проекта:

Первый этап организационный.

Цель этапа: актуализация знаний обучающихся по проблемной теме исследования, освоение методов исследования.

Проектная инициатива предоставлена обучающемуся, на основании решения ситуационных заданий и рекомендованной литературы.

На данном этапе происходит формирование проблемы исследования, постановка целей и задач.

На данном этапе обучающимся выполняются следующие задачи:

- составление плана с указанными целями, задачами, методами исследования;
- анализ учебной и научной литературы, работа с интернет ресурсами.

Обучающимся предоставляется материал ситуационных заданий, которые подлежат выполнению.

Задание 1: Прочитать текст, рассмотреть рисунок. Ответить на заданные вопросы. Сделать выводы, проанализировав рисунок (предложенный рисунок продемонстрирован на рисунке 12).

Энергия прорастания семян культурных и дикорастущих растений зависит от качества воды. Основными источниками, загрязняющими воду, являются различного рода промышленные, сельскохозяйственные и сточные воды, которые переносят в себе пестициды и другие загрязняющие удобрения, а так же различные выбросы с предприятий. Атмосферные осадки так же влияют на степень загрязненности водоемов.

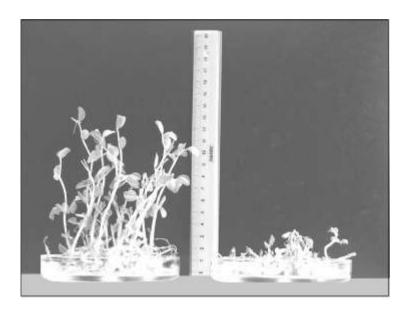


Рис.12. Прорастание семян гороха (контроль и проба)

С помощью растений можно произвести экспресс-тестирование качества воды. Данный метод исследования носит название биоиндикации. Биоиндикация — метод оценки экологического состояния среды при помощи биологических объектов.

Растения, используемые в качестве тест-организмов:

- кресс-салат;
- ряска;
- горох;
- одуванчик;
- просо.

Критериями выбора биоиндикаторов является:

- простота;
- быстрая реакция;
- надежность (ошибка менее 20%);
- мониторинговые возможности (постоянное наблюдение).

Биотестирование основано на определении всхожести количества проросших семян в исследуемой воде по сравнению с прорастанием семян в дистиллированной воде (контроль), которое составляет точно 50%.

С помощью результатов биотестирования выясняют показатели качества воды.

Вопросы.

- 1) Можно ли с помощью растений судить о качестве воды в водоемах?
- 2) Все ли растения используются в качестве биоиндикаторов? Какие критерии учитываются при выборе тест-организмов?
- 3) На чем основано определение качества воды при помощи растений?
- 4) Проанализировав рисунок, что можно сказать о качестве исследуемой воды по отношению к контрольной пробе?

Задание 2: Прочитайте и предложите вариант решения задачи.

Работник животноводческой фермы использует для питья воду из шахтного колодца, расположенного непосредственно на ферме. Колодец имеет крышку. Воду поднимают электронасосом. Рядом с колодцем организован водопой скота. Анализ воды показал следующие результаты: цвет — бесцветная; запах — нет; мутность — 1,8 мг/л; окисляемость — 6,8 мг/л; железо — 0,8 мг/л; фтор — 1,0 мг/л; аммиак — 0,5 мг/л; нитриты — 0,02 мг/л; нитраты — 75 мг/л. Для целей обеззараживания может быть использована хлорная известь с содержанием активного хлора 30%. Для обеззараживания можно использовать бочку из нержавеющей стали емкостью 200 литров.

Нормативные документы: СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода Гигиенические требования к качеству централизованного питьевого водоснабжения. Контроль качества», СанПиН 2.1.4.1175-02 «Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников», СанПиН 2.1.4.1116 - 02 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества», СП 2.1.5.1059-01 «Гигиенические требования к

охране подземных вод от загрязнения», СанПиН 2.1.4.1110-02 «Зоны санитарной охраны источников водоснабжения»

Задание.

- А. Дайте гигиеническое заключение по приведенной задаче.
- Б. Ответьте на следующие вопросы:
- 1. Что собой представляет нецентрализованное водоснабжение?
- 2. Какие заболевания могут передаваться через воду?
- 3. Какие методы обеззараживания можно использовать в полевых условиях при нецентрализованном водоснабжении?
 - 4. Как выбирать дозу хлора при гиперхлорировании?
 - 5. Методы дехлорирования воды.

Рекомендованная литература: См. список используемых источников [10, 19, 20, 28, 38, 41].

Второй этап. Поисково-исследовательский

Данный этап характеризуется апробацией методик, необходимых для проведения эксперимента исследования. Организуется исследовательская работа подбора растений тест-индикаторов, подходящих по параметрам для использования в биоиндикации.

Экспериментальная часть

Перед началом эксперимента проводится опрос по готовности обучающегося к данной деятельности. После опроса обучающийся приступает к химическому анализу воды из карьеров, расположенных на территории ЦКПиО им.Ю.А. Гагарина на территории г. Челябинска.

После проведения эксперимента проводится консультация с учителем на выявление ошибок и недочетов в постановке целей и задач исследования.

На данном этапе обучающийся выполняет задания:

- эксперимент: определение гидрохимических параметров окисляемости и растворенного кислорода в исследуемых образцах воды;
 - написание отчета о проделанной работе.

Третий этап. Защита проекта

Рекомендации по оформлению проектной работы

Структура проектной работы

1. Титульный лист:

На титульном листе указываются:

- наименование учебного заведения;
- тема проектной (исследовательской) работы;
- Ф. И. автора работы;
- Ф.И.О. руководителя или консультанта исследовательской работы.
- 2. Содержание должно включать наименования всех частей работы с указанием страниц. Написание работы должно быть личным и индивидуальным. Изложение информации должно быть последовательным, логичным, подробным, с развернутыми предложениями. Во избежание ошибок со знаками препинаний не использовать сложных оборотов, не перегружать текст. Информацию, полученную из Интернет-источников, не копировать, а писать самостоятельно, сделав свои выводы о прочитанном материале.
- І. Введение первый раздел исследовательской работы. Излагается информация об актуальности данного исследования, цели, задачи и объект исследования.
- II. Основная часть состоит из нескольких глав, разбитых на параграфы. Главы и параграфы должны быть изложены в строгой логической последовательности и взаимосвязи.
- III. Заключение описывает отчет о проведении исследовательских работ, а так же последовательно излагаются теоретические и практические выводы, сделанные на основе своего эксперимента.

Приложения включают вспомогательный материал, который при включении в основную часть работы загромождает текст, сюда относятся таблицы вспомогательных данных, анкеты, фотоотчеты о проделанных экспериментальных исследованиях.

Названия разделов в тексте работы выделяются.

Требования к оформлению:

Документ формата Word, шрифт TimesNewRoman

(14размер шрифта, интервал 1,5).

Расположение текста - по ширине страницы

Поля: левое -3см, правое -1,5см, верхнее, нижнее -2,5 см.

Абзац начинается с красной строки – отступ 1,25 см

Нумерация страниц начинается с титульного листа (особый колонтитул для первой страницы). На последующих страницах нумерация ставится по центру снизу.

На последнем этапе подводятся итоги проделанной работы. В назначенный срок учащиеся представляют отчет по проектной деятельности в виде защиты своего проекта.

Апробация проекта проводилась в МБОУ «СОШ №121 г. Челябинска» ученицей 10 класса Абрамкиной Анастасией в виде доклада. С выполненным проектом обучающаяся выступила в научнопрактической конференции «Человек на Земле» (приложение 8, рис. 13).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В работы проведено ходе исследование гидрохимических показателей вод трех карьеров, расположенных на территории Парка культуры и отдыха им. Ю.А. Гагарина на территории г. Челябинска. Определены гидрохимические основные показатели: содержание растворенного pH, жесткость перманганатная кислорода, воды, окисляемость и ХПК, содержание нитритной формы азота и фосфатов.

Анализ проб воды, проведенный в течение осеннего и зимнего периодов, позволил установить сезонную динамику «осень — зима» в изменении исследуемых показателей.

Материалы работы легли в основу разработки и сопровождения проектной деятельности обучающихся на базе «МБОУ СОШ №121 г. Челябинска». Проект по теме «Химический анализ проб водных экосистем парка Гагарина г. Челябинска» прошел апробацию в виде устного доклада обучающегося на городском открытом конкурсе исследовательских работ среди учащихся 9-11-ых классов «Человек на Земле». По результатам конкурса данная работа была номинирована на третье призовое место.

По полученным результатам можно сделать выводы, отражающие степень решения поставленных задач.

- 1) Формирование гидрохимического состава карьерных вод происходит под влиянием комплекса факторов природного и антропогенного происхождения, среди которых ведущую роль играют гидрологические показатели, географическое расположение, климат, состав пород, формирующих карьер. Гидрохимические показатели сами могут выступать в качестве фактора формирования гидрохимического режима.
- 2) Исследуемые воды характеризуются слабощелочными значениями рН в осенний период, сменяющимися к зиме на слабокислые значения. Подобные изменения могут быть связаны с накоплением углекислого газа

и поступлением в воду продуктов разложения растительных останков. Одновременно с понижением рН наблюдается умягчение воды, которое может быть вызвано связыванием ионов кальция и магния в связанные органические формы.

- 3) От осеннего к зимнему периоду наблюдается равномерное падение содержания величины растворенного кислорода, связанное с процессами разложения органического вещества в осенний период. Этот переход сопровождается падением величин перманганатной и дихроматной окисляемости, при этом относительно равномерное падение величины дихроматной окисляемости и резкое падение величины перманганатной окисляемости может свидетельствовать о преобладании в составе органического вещества трудноокисляемых соединений.
- 4) При переходе от осеннего к зимнему периоду наблюдается снижение содержания нитритного азота, вызванное процессами окисления, и возрастание содержания фосфатов, обусловленное разложением органического вещества.
- 5) Для двух исследованных карьеров обнаружено превышение содержания нитритного азота и фосфатов для водоемов рыбохозяйственного назначения. Для остальных показателей не выявлено отклонение от нормативных показателей для вод любого типа водопользования.
- 6) По материалам работы проведено сопровождение проекта обучающихся «Химический анализ проб водных экосистем парка Гагарина г. Челябинска» на базе МБОУ «СОШ №121 г. Челябинска». По результатам апробации проекта в рамках научно практической конференции «Человек на Земле» работа заняла третье призовое место.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1. Алекин, О.А. Основы гидрохимии [Текст] / О.А. Алекин. Л.: Гидрометеоиздат, 1953. 296 с.
- 2. Алыкова, Т.В. Химический мониторинг объектов окружающей среды [Текст] / Т.В. Алыкова. Астрахань: Астраханский гос. пед. ун-т, 2002. 210 с.
- 3. Боже, В.С. Энциклопедия Челябинск [Текст] / В.С. Боже, В.А. Черноземцев. Челябинск: Каменный пояс, 2001. 1078 с.
- 4. Бреховских, В.Ф. Гидрохимические факторы формирования кислородного режима водоемов [Текст] / В.Ф. Бреховских. М.: Наука, 1988. 168 с.
- 5. Брылев, В.А. Крупнейшие карьеры Волгоградской области и их геоэкологическое состояние [Текст] / В.А. Брылев, Н.П. Дьяченко, С.И. Пряхин, Н.М. Серегина // Известия Волгоградского гос. пед. ун-та. Сер. «Естественные и физико-математические науки». 2007. № 6 (24). С. 69-75.
- Гайдин, А.М. Формирование химического состава воды при затоплении серных карьеров [Текст] / А.М. Гайдин // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2008. – №2. – С. 118-123.
- 7. ГН 2.1.5.2280-07 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [Электронный ресурс] Режим доступа: http://docs.cntd.ru, свободный. Загл. с экрана
- 8. Гусакова, Н.В. Химия окружающей среды [Текст] / Н.В. Гусакова. Ростов-на-Дону: «Феникс», 2004. 192 с.
- 9. Гогина, Е.С. Удаление биогенных элементов из сточных вод [Текст] / Е.С. Гогина. – М.: МГСУ, 2010. – 120 с.

- 10. Голдовская-Перистая, Л.Ф. Гигиеническая оценка качества питьевой воды централизованной системы водоснабжения белгородской области по некоторым химическим показателям [Текст] / Л.Ф. Голдовская-Перистая, В.А. Перистый-Белгород, А.А. Шапошников // Научные ведомости Белгородского гос. ун-та. Серия «Естественные науки». − 2008. − №3 (43). − С.140-146.
- 11. Гусева, Т.В. «Гидрохимические показатели состояния окружающей среды» [Текст] /Т. Гусева, Я.П. Молчанова, Е.А. Заика. М.: Изд-во «Эколайн», 2000. 87 с.
- 12. Евсеев, А.В. Фосфор как индикатор качества вод рек южного Приморья [Электронный ресурс] / А.В. Евсеев, Н.К. Христофорова // Исследовано в России. 2004. С. 1740-1747. Режим доступа: https://cyberleninka.ru/article/v/fosfor-kak-indikator-kachestva-vod-rek-yuzhnogo-primorya, свободный. Заглавие с экрана.
- 13. Замана, Л.В. Эколого-геохимическая оценка водоемов рудных карьеров восточного Забайкалья [Текст] / Л.В. Замана, Л.П. Чечель // Эволюция биосферы и техногенез: материалы всероссийской конференции с международным участием. Чита: ИПРЭК ИСО РАН, 2016. С. 121-124.
- 14. Зарубина, Р.Ф. Анализ и улучшение качества природных вод [Текст] / Р.Ф. Зарубина, Ю.Г. Копылова. Томск: Томский политехнический университет, 2007. 168 с.
- 15. Карпенко, И.Г. Химический анализ [Текст] / И.Г. Карпенко, Н.М. Лисун. – Челябинск: Челяб. гос. пед. ун-т, 2016. – 111 с.
- 16. Карташевич, З.К. Многолетняя динамика гидрохимических показателей водоема-охладителя ТЭС озера Лукомское [Текст] / З.К. Карташевич, А.Н. Трифонова, М.Ю. Голубок, П.О. Лаппо // Вода, изменение климата и здоровье человека: материалы Международного молодежного форума. Минск: БГУ, 2010. С. 168-182.
- 17. Климат: Челябинск [Электронный ресурс] Режим доступа: https://ru.climate-data, свободный. Загл. с экрана

- 18. Ламков, И.М. К вопросу о необходимости установления водоохранных зон для обводненных карьеров на урбанизированных территориях [Текст] / И.М. Ламков // Вестник СГУГиТ. 2016. №1 (33). С. 210-216.
- 19. Лекция 5_Биосфера Круговорот веществ и химических элементов в биосфере [Электронный ресурс] В: ВлГУ им. Столетовых, 2015. Режим доступа: https:// Studfiles.net ,свободный. Загл. с экрана.
- 20. Лобачев, А.Л. Анализ неорганических загрязнителей питьевых и природных вод [Текст] / А.Л. Лобачев, Р.Ф. Степанова. Самара: Самарский университет, 2006. 44 с.
- 21. Логинова, Е.В Гидроэкология [Текст] / Е.В. Логинова, П.С. Лопух. Минск: БГУ, 2011. 300 с.
- 22. Ляшенко, О.А. Биоиндикация и биотестирование в охране окружающей среды [Текст] / О.А. Ляшенко. СПб.: ГТУРП, 2012. 67 с.
- 23. Мидоренко, Д.А. Мониторинг водных ресурсов [Текст] / Д.А. Мидоренко, В.С. Краснов. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2009. 77 с.
- 24. Мишкина, В.А. Анализ результатов экологического мониторинга Голубого озера в теплый период 2018 года [Текст] / В.А. Мишкина, Н.А. Цупикова // Вестник молодежной науки. 2019. №1 (18) С. 13.
- 25. Муравьев, А.Г. Руководство по анализу воды. Питьевая и природная вода, почвенные вытяжки [Текст] / А.Г. Муравьев. СПб.: «Крисмас+», 2011. 264 с.
- 26. Никаноров, Г.В. Гидрохимия [Текст] / Г.В. Никаноров. Л.: Гидрометеоиздание, 1989.-360 с.
- 27. Овчинникова, С.И. Основные тенденции изменения гидро-химических показателей водной экосистемы Кольского залива (2000-2011 годы) [Текст] / С.И. Овчинникова, Т.А. Широкая // Вестник Мурманского гос. техн. ун-та. -2012. Т. 15. №3. С. 544-551.
- 28. Пивоваров, Ю.П. Сборник типовых ситуационных задач с эталонами их решения для самоподготовки студентов по гигиене и

- основам экологии человека [Текст] / Ю.П. Пивоваров, В.В. Королик. М.: ИКАР, 2012. 102 с.
- 29. Пименова, Е.В. Химические методы анализа в мониторинге водных объектов [Текст] / Е.В. Пименова. Пермь: ФГБОУ ВПО Пермская ГСХА, 2011. 138 с.
- 30. Поляков, А.Н. Изучение процессов снижения содержания азота и фосфора при биологической очистке вод [Текст] / А.Н. Поляков, А.С. Смирнова, О,Н. Щелканова, А.С. Киселева // Известия Московсого гос. техн. ун-та. Серия 4. Химическое машиностроение и инженерная экология. 2013. Т. 4. №1 (15). С. 266-269.
- 31. Приказ Росрыболовства от 18.01.2010 №20 [Электронный ресурс] Режим доступа: http://docs.cntd.ru/document, свободный. Загл. с экрана.
- 32. Приказ Росрыболовства от 4 августа 2009 г. N 695). ПДК водных объектов питьевого, хозяйственно-бытового и рекреационного водопользования [Электронный ресурс] Режим доступа: http://docs.cntd.ru/document, свободный. Загл. с экрана.
- 33. Радченко, Н.М. Методы биоиндикации в оценке состояния окружающей среды [Текст] / Н.М. Радченко, А.А. Шабунов. Вологда: Издательский центр ВИРО, 2006. 148 с.
- 34. Рассадина, Е.В. Биоиндикация и ее место в системе мониторинга окружающей среды [Текст] / Е.В.Рассадина // Вестник Ульяновского гос. сел-хоз. академии. -2007. -№2 (5). -C.48-53.
- 35. Резников, А.А. Методы анализа природных вод [Текст] / А.А. Резников, Е.П. Муликовская. М.: Недра, 1970. 488 с.
- 36. Рыбка, К.Ю. Механизмы очистки сточных вод от биогенных элементов (азота и фосфора) в фито-очистных системах [Текст]/ К.Ю. Рыбка, Н.М. Щеголькова // Экосистемы: экология и динамика. 2018. Т. 2. №4. С. 144-171.

- 37. Семенова, Е.Н. Процессы биотрансформации азота в технологиях очистки сточных вод [Текст] / Е.Н. Семенова, А С. Сироткин // Вестник Казанского технологического университета. 2008. № 1. С. 42-52.
- 38. Сутягин, А.А. Сборник лабораторных работ по прикладной химии [Текст] / А.А. Сутягин, Н.А. Бахарев. Челябинск: Челяб. гос. пед. ун-т, 2007. 63 с.
- 39. Удачин, В.Н. Химический состав техногенных вод в карьерных озерах Башкортостана [Текст] / В.Н. Удачин, П.Г. Аминов, В.В. Дерягин // Башкирский химический журнал. 2008. Т.15. № 4. С. 64-69.
- 40. Удачин, В.Н. Гидрохимия карьерных озер Южного Урала: геологическое строение месторождений и горнопромышленный техногенез / В.Н. Удачин, П.Г. Аминов, В.В. Дерягин, Г.Ф. Лонщакова // Металлогения древних и современных океанов 2008. Рудоносные комплексы и рудные фации. Миасс: ИМин УрО РАН. 2008. С. 324–328.
- 41. Филиппова, К.А. Химический состав вод карьерных озер Южного Урала [Текст] / К.А. Филиппова, П.Г. Аминов, В.Н. Удачин, А.Ю. Кисин, В.И. Гребенщикова, В. В. Дерягин // Вода: химия и экология. $2013. \mathbb{N} \ 7 \ (61). \mathrm{C}. \ 3-8.$
- 42. Центральный парк им. Гагарина [Электронный ресурс] Режим доступа: https://samovar.travel, свободный. Загл. с экрана.
- 43. Чайко, А.А. Загрязнение фосфатами вод реки Сусуя на юге Сахалина [Текст] / А.А. Чайко // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. Серия: Естественные и медицинские науки. 2009. Вып. 1. С. 104-107.
- 44. Шадрина, Л.Ф. Комплексный доклад «Гидрометеорология и мониторинг окружающей среда на службе области» [Текст] / Л.Ф. Шадрина. Челябинск: Челябгидромет, 2010. 145 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Метод определения растворенного кислорода в воде. Определение растворенного кислорода по Винклеру

Определение концентрации растворенного кислорода (РК) в воде проводится методом йодометрического титрования – методом Винклера, широко используемым и общепринятым при санитарно-химическом и экологическом контроле. Метод определения концентрации РК основан на способности гидроксида марганца (II) окисляться в щелочной среде до гидроксида марганца (IV), количественно связывая при этом кислород. В кислой среде гидроксид марганца (IV) снова переходит в двухвалентное состояние, окисляя при этом эквивалентное связанному кислороду количество йода. Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора.

Определение РК проводится в несколько этапов. Сначала в анализируемую воду добавляют соль Мп (II), который в щелочной среде реагирует с растворенным кислородом с образованием нерастворимого дегидратированного гидроксида Мп(IV) по уравнению:

$$2Mn^{2+} + O_2 + 4OH^- = 2MnO(OH)_2$$

Таким образом производится фиксация, т.е. количественное связывание, кислорода в пробе. Фиксация РК, являющегося неустойчивым компонентом в составе воды, должна быть проведена сразу после отбора пробы.

Далее к пробе добавляют раствор сильной кислоты (как правило, соляной или серной) для растворения осадка, и раствор йодида калия, в результате чего протекает химическая реакция с образованием свободного йода по уравнению:

$$MnO(OH)_2 + 2J^- + 4H^+ = Mn^{2+} + J_2 + 3H_2O$$

Затем свободный йод титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала, который добавляют для лучшего определения момента окончания титрования. Реакции описываются уравнениями:

$$J_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2 J^- + S_4O_6^{2-}$$

 J_2 + крахмал \rightarrow синее окрашивание

О завершении титрования судят по исчезновению синей окраски (обесцвечиванию) раствора в точке эквивалентности. Количество раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование, пропорционально концентрации растворенного кислорода.

В сточных и загрязненных поверхностных водах могут присутствовать компоненты, искажающие результаты определения РК методом Винклера. К таким компонентам относятся следующие загрязняющие вещества.

- 1. Взвешенные и окрашенные вещества. Они могут помешать определению, адсорбируя йод на своей поверхности или химически взаимодействуя с ним. При наличии в анализируемой воде взвешенных веществ их отделяют отстаиванием (не фильтрованием!) либо осветлением при добавлении раствора алюмокалиевых квасцов и аммиака.
- 2. Биологически активные взвешенные вещества (например, активный ил биохимических очистных сооружений). Пробы сточных вод, содержащие плохо оседающие взвешенные вещества, которые могут вызвать снижение концентрации кислорода вследствие продолжающейся жизнедеятельности микроорганизмов, необходимо осветлять также прибавлением раствора алюмокалиевых квасцов при одновременном добавлении токсичного для микроорганизмов вещества (растворов сульфаминовой кислоты, хлорида ртути или сульфата меди) сразу после отбора пробы.
- 3. Восстановители, реагирующие с выделенным йодом в кислой среде (сульфиты, тиосульфаты, сульфиды). Для устранения влияния восстановителей используют метод Росса, основанный на добавках к

пробам растворов гипохлорита натрия NaOC1, хлорной извести CaOCl $_2$ и роданида калия KNCS.

4. Окислители, выделяющие йод из йодида калия (активный хлор, нитриты, катионы железа (III) и др.). Влияние железа (III) устраняется добавлением раствора фторида калия.

Влияние нитритов, которые часто встречаются в природных и сточных водах, устраняют добавлением раствора сульфаниловой кислоты, обычно предусмотренного в измерительных комплектах.

Оборудование и реактивы

Батометр любого типа; груша резиновая; колба коническая вместимостью 250-300 мл; склянка кислородная калиброванная (100-200 мл) с пробкой; мешалка (стеклянные шарик, палочка и т.п.) известного объема; пипетки мерные на 1 мл и 10 мл; поддон, термометр с ценой деления не более 0,5 °C.

Раствор соли марганца; раствор концентрированной серной кислоты (1:2); раствор тиосульфата натрия (0,02 г-экв/л); раствор крахмала (0,5 %); раствор йодида калия щелочной.

Если в лаборатории имеются приборы для измерения содержания растворенного в воде кислорода (оксиметры), их с успехом можно использовать для выполнения анализов в полевых условиях.

Проведение анализа

Процесс определения РК проводится в кислородных калиброванных склянках из комплекта и включает:

- специальную обработку пробы для устранения мешающего влияния примесей (выполняется при необходимости, преимущественно при анализе сточных вод);
- фиксацию кислорода, проводимую немедленно после заполнения кислородной склянки;
- титрование, которое может быть проведено через некоторое время (но не более суток).

При выполнении анализа несколько раз повторяются следующие операции.

- 1. Наполнение мерных пипеток растворами проводят с помощью пипетки .
- 2. Перенос раствора в наполненной пипетке проводят (при необходимости), герметично зажав ее верхнее отверстие пальцем. Раствор не должен капать с пипетки!
- 3. Погружение пипетки с раствором в кислородную склянку осуществляют на глубину 2-3 см, как показано на рисунке, и по мере выливания раствора поднимают вверх. Излишек жидкости из склянки стекает через край на подставленную чашку Петри.
- 4. После введения раствора склянку быстро закрывают пробкой, слегка наклонив ее. Излишек жидкости стекает через край. В склянке не должно остаться пузырьков воздуха. Склянка не должна оставаться открытой.
- 5. Содержимое склянки перемешивают помещенной внутрь склянки мешалкой, удерживая склянку рукой.

Определение растворенного кислорода в воде природных водоемов

- 1. Введите в склянку разными пипетками 1 мл раствора соли марганца, затем 1 мл раствора йодида калия и 1-2 капли раствора сульфаминовой кислоты, после чего закройте склянку пробкой.
- 2. Перемешать содержимое склянки с помощью имеющейся внутри мешалки, держа склянку в руке. Дайте отстояться образующемуся осадку не менее 10 мин.
- 3. Введите в склянку пипеткой 2 мл раствора серной кислоты, погружая пипетку до осадка (не взмучивать!) и постепенно поднимая ее вверх по мере опорожнения.
- 4. Склянку закройте пробкой и содержимое перемешайте до растворения осадка.

5. Содержимое склянки полностью перенесите в коническую колбу на 250 мл.

Примечание. Определение концентрации РК в воде можно выполнять путем титрования части пробы. При этом в колбу на 100 мл цилиндром переносят 50,0 мл пробы с растворенным осадком. Дальнейшие операции проводят как описано ниже для обработки полной пробы.

- 6. В бюретку (пипетку), закрепленную в штативе, из состава комплекта наберите 10 мл раствора тиосульфата и титруйте пробу до слабо желтой окраски. Затем добавьте пипеткой 1 мл раствора крахмала (раствор в колбе синеет) и продолжайте титрование до полного обесцвечивания раствора.
- 7. Определите общий объем раствора тиосульфата, израсходованный на титрование (как до, так и после добавления раствора крахмала).

Вычисление результатов анализа

В случае титрования всего количества раствора в кислородной склянке массовую концентрацию РК в анализируемой пробе воды (C_{pk}) в мг/л рассчитайте по формуле (1):

$$Cp\kappa = \frac{8C_T V_{T} * 1000}{V - V_i} \tag{1}$$

где 8 – эквивалентная масса атомарного кислорода;

 $C_{\rm T}$ – концентрация титрованного стандартного раствора тиосульфата, г – экв/л;

 $V_{\scriptscriptstyle T}$ – общий объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование (до и после добавления раствора крахмала), мл;

V – внутренний объем калиброванной кислородной склянки с закрытой пробкой (определяется заранее для каждой склянки отдельно), мл;

 V_i — суммарный объем растворов хлорида марганца и йодида калия, добавленных в склянку при фиксации РК, а также мешалки, мл (рассчитывается как V_i =1 + 1+0,5 = 2,5 мл);

1000 – коэффициент пересчета единиц измерения из г/л в мг/л.

приложение 2

Определение общей жесткости воды

Ионы кальция и магния обуславливают жесткость воды. Общая жесткость определяется суммой этих ионов [моль/м³] или в [моль/мл].

Гидрокарбонаты кальция и магния и их карбонаты определяют карбонатную жесткость, т.е. :

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

Такую жесткость называют временной или устранимой.

Разность между общей и устранимой жесткостью называют неустранимой – постоянной жесткостью.

Разность между карбонатной жесткостью и устранимой жесткостью называется остаточной карбонатной жесткостью.

Сульфаты, хлориды кальция и магния определяют некарбонатную жесткость.

Реактивы

- 1. Комплексон III (трилон Б) с молярной концентрацией эквивалента 0,05моль/л;
 - 2. Твердый индикатор эриохром черный с наполнителем химически чистым хлоридом натрия (1:200);
 - 3. Аммонийный буферный раствор с рН=10;
 - 4. Насыщенный мыльный раствор;
 - 5. Насыщенный раствор соды.

Ход анализа

Набирают 0,6 л исследуемой воды в коническую колбу на 1л.

100 мл (0,1л) исследуемой воды мерной колбой на 100 мл вносят в коническую колбу для титрования объемом 250 мл.

Прибавляют 5 мл аммонийной буферной смеси градуированной пипеткой на 5 мл.

Добавляют 20-30 мг (небольшое количество) индикатора – эриохрома черного (хромогена черного) стеклянным шпателем в исследуемый раствор.

Раствор трилона Б помещают в бюретку объемом 25 мл.

Исследуемый раствор титруют раствором трилона Б из бюретки до перехода красной окраски раствора в синюю.

Отмечают объем использованного раствора трилона Б (V_1) .

Титрование повторяют 3 раза (пункт 1-7).

По объемам использованного раствора трилона Б рассчитывают среднее значение объема титранта V_{cp} трилона Б (согласно формуле (2).

$$V_{\text{ср трилона Б}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} =$$
 (2)

Рассчитывают жесткость воды по расчетной формуле (3).

Общая жесткость

$$(V(^{1}/_{2}Ca^{2-})+V(^{1}/_{2}Mg^{2+}))=\frac{C(p-pa\ трилона\ Б)*V(p-pa\ трилона\ Б)}{V(воды)}=$$
 (3)

Значение общей жесткости исследуемой воды получают в [моль/л].

приложение 3

Водородный показатель

Потенциометрическое определение рН

Сущность метода. Потенциометрическое определение pH со стеклянным электродом основано на том, что изменение значения pH на единицу в определенной области pH вызывает изменение потенциала электрода на 58,1 мВ при 20°С. Пределы линейной зависимости потенциала электрода от pH обусловлены свойствами стеклянного электрода.

Мешающие влияния. Результат определения зависит от температуры пробы. Влияние температуры компенсируется специальным устройством, вмонтированным в прибор. Если такой прибор отсутствует, то пробу нужно нагреть или охладить до требуемой температуры (20° C).

Потенциометрическому измерению не мешают окраска, мутность, взвесь, свободный хлор, присутствие окисляющихся или восстанавливающихся веществ или повышенное содержание солей в пробе.

Точность потенциометрического определения снижается при пользовании загрязненными электродами. Для исследования сильно загрязненных проб следует иметь отдельный электрод, применяемый только для этой цели. Если возникает необходимость обезжирить электрод, пользуются куском тонкой материи, смоченной эфиром или раствором синтетического моющего вещества. Затем несколько раз промывают электрод дистиллированной водой и вытирают его каждый раз для удаления обезжиривающего вещества. При необходимости электрод регенерирует, погружая его на 2 ч в 2%-ный раствор соляной кислоты, и тщательно промывают дистиллированной водой. В нерабочее время электрод следует хранить в дистиллированной воде.

Реактивы и оборудование.

Иономер или рН-метр со стеклянным электродом (измерительный электрод) и хлоридсеребряным или каломельным электродом (электрод сравнения), настроенный по буферным растворам

Ход определения

Электроды тщательно промывают дистиллированной водой. Для определения рН среды отбирают пробу воды, нагревают ее до 20°С и измеряют рН воды.

Определение кислотности

Реактивы и оборудование:

- Гидроксид натрия 0.1 н раствор
- рН- метр
- Магнитная мешалка
- Микробюретка или бюретка на 10 мл
- Стаканчик на 100-150 мл.

Ход определения

Пробу объемом 50 ил 100 мл помещают в стакан, который ставят на магнитную мешалку. Титруют из бюретки 0,1 н раствором гидроксида натрия до рН 4,5, если определяют собственную кислотность и до рН 8,3 пи определении общей кислотности.

Расчет свободной и общей кислотности в миллимолях на литр производят по формулам (4):

$$C = \frac{A*K*1000}{V}$$
 или $O = \frac{B*K*1000}{V}$, (4)

где A,B – объем 0,1н раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование до рН 4,5 и до 8,3 соответственно;

К – поправочный коэффициент к нормальной концентрации раствора гидроксида натрия;

V – объем пробы, взятой для определения, мл.

Определение шелочности

Реактивы и оборудование:

- Хлороводородная кислота 0,1 н раствор
- рН-метр
- Магнитная мешалка
- Микробюретка или бюретка на 10 мл
- Стаканчик на 100-150 мл.

Ход определения

Пробу объемом 50 ил 100 мл помещают в стакан, который ставят на магнитную мешалку. Титруют из бюретки 0,1 н раствором хлороводородной кислоты до рН 8,3, а затем до рН 4,5 и 4,2.

Если на титрование пошло более 10 мл кислоты, пробу разводят, если менее 1 мл, то применяют титрование более слабым раствором (0.05-0.02 H).

Расчет свободной (Р) и общей (М) щелочности в миллимолях на литр производят по формулам (5):

$$P = \frac{A_1 * K * 10^3}{V}; M = \frac{(2A_2 - A_3) * H * 10^3}{V}$$
 (5)

, где A_1 , A_2 , A_3 — объемы 0,1н раствора хлороводородной кислоты, пошедшее на титрование до pH 8,3 ; 4,5; 4,2;

К - поправочный коэффициент к нормальной концентрации раствора хлороводородной кислоты;

Н – нормальность раствора хлороводородной кислоты;

V – объем пробы, взятой для определения, мл.

приложение 4

Метод определения перманганатной окисляемости Определение перманганатной окисляемости по методу Кубеля

Принцип метода.

Метод основан на окислении веществ, присутствующих в воде, 0, 01 Н раствором перманганата калия в сернокислой среде при кипячении. Без разбавления можно определить окисляемость до 10 мг кислорода в 1 л.

Мешающее влияние хлоридов, если их концентрация превышает 300 мг/л, устраняют прибавлением 0,4 г сульфата ртути (II).

Железо, сероводород, сульфиды, нитриты следует определять отдельно; полученный результат вычесть из найденной величины окисляемости воды: 1 мг сероводорода потребляет 0,47 мг атомарного кислорода; 1 мг нитритов – 0,35 мг; 1 мг железа (II) – 0,14 мг.

При определении перманганатной окисляемости после реакции должно оставаться не менее 40% введенного перманганата калия, т.к. степень окисления марганца в продукте реакции зависит от концентрации перманганат-ионов. При большем расходе реагента пробу необходимо разбавлять.

Оборудование.

- 1. Плоскодонные колбы на 250-300мл;
- 2. Стеклянные шарики или кусочки фарфора;
- 3. Бюретка;
- 4. Штатив;
- 5. Пипетки;
- 6. Плитка;

Реактивы.

- 1. Дистиллированная вода.
- 2. Раствор серной кислоты (1:3).
- 3. Раствор серной кислоты (1:15).

- 4. Раствор щавелевой кислоты 0,01 Н.
- 5. Растворы перманганата калия 0,1Н и 0,01 Н.

Ход определения.

В колбу помещают 100 мл исследуемой воды.

- Несколько капилляров, кусочков пемзы и т.д.
- Приливают 5 мл разбавленной серной кислоты (1:3).
- 10 мл 0,01 Н перманганата калия.

Смесь нагревают так, чтобы она закипела не более чем через 5 минут и кипятят точно 10 минут.

Закрыв маленькой конической воронкой для уменьшения испарения.

К горячему раствору прибавляют 10 мл 0,01 Н раствора щавелевой кислоты. Обесцвеченную горячую (80-90°С) смесь титруют 0,01 Н раствором перманганата калия до слабо-розовой окраски.

Если в процессе кипячения содержимое колбы потеряет розовую окраску или побуреет, то определение надо повторить, разбавив исследуемую воду.

Расход раствора перманганата калия не должен превышать 0,3 мл.

Уравнения реакций:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn_2^+ + 4H_2O$$

 $2MnO_4^- + 5C_2O_4^{-2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$

ПДК(Питьевая вода СанПиН 2.1.4.1074-01) = 5 мг/О2л

Величину перманганатной окисляемости (мг О/л) рассчитывают по формуле (6):

$$X = (A-B) * K * 0.01 * 8 * 1000/V,$$
 (6)

где A – объем 0,01 H раствора перманганата калия, израсходованного на титрование исследуемой пробы, мл;

В – объем 0,01 Н раствора перманганата калия израсходованного на титрование холостой пробы, мл.

К – поправочный коэффициент раствора перманганата калия.

V – объем пробы, взятой для анализа: мл.

8 – молярная масса эквивалента кислорода, г/моль.

Если поправочный коэффициент раствора перманганата калия имеет значение от 0,995 до 1,005, то при вычислении результатов его можно не учитывать (то есть принять равным 1).

приложение 5

Метод определения бихроматной окисляемости

Принцип метода

Окисление бихроматом калия протекает в кислой среде в присутствии катализатора:

$$C_{\Gamma_2}O_7^{2} + 14H^+ + 6 \text{ e} \rightarrow 2 C_{\Gamma_3}^{3} + 7H_2O_1$$

Избыток бихромата калия, добавленный к пробе, титруют раствором железоаммонийных квасцов. Метод предназначен для анализа пресных вод с содержанием органических веществ, соответствующих 5 и более мг O₂/л.

Реактивы

- 1. Дважды дистиллированная ВОДА
- 2. Раствор бихромата калия C $(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.025 \text{ M}$
- 3. Раствор железоаммонийных квасцов, 0,025 М
- 4. Раствор сернокислого серебра в концентрированной серной кислоте.
 - 5. Раствор серной кислоты 1:1
 - 6. Раствор N-фенилантраниловой кислоты

Оборудование и посуда

- 1. Электроплитка с закрытой спиралью 2 шт.
- 2. Штативы 2 шт.
- 3. Колбы круглодонные объемом 250 мл. с пришлифованными обратными холодильниками 2 комплекта.
 - 4.Пипетки 20 мл 1 шт, 10 мл -1 шт., 25 мл -1 шт.
 - 5.Мерные цилиндры 50 мл -1 шт., 100 мл 1 шт,
 - 6 . Бюретка 25 мл 1 шт.
 - 7. Капилляры

Ход определения.

Пробу исследуемой воды объемом 20 мл или меньший ее объем . доведенный бидистиллятом до 20 мл, помещают в колбу со шлифом для

кипячения. Прибавляют 20 мл 0,025 М раствора бихромата, осторожно приливают 30 мл раствора сернокислого серебра и для равномерного кипения бросают 2-3 стеклянных капилляра. К колбе присоединяют обратный холодильник и смесь равномерно кипит 2 часа. После охлаждения снимают холодильник, промывают его стенки 25 мл бидистиллята, переносят в коническую колбу на 750 мл и смесь вновь охлаждают. Затем прибавляют 15 капель раствора индикатора и избыток непрореагировавшего бихромата калия титруют раствором железоаммонийных квасцов до перехода окраски индикатора из красно-синей в синевато-зеленую, перемешивая раствор энергичным взбалтыванием.

Таким же образом производят холостое определение.

Расчет.

Величину бихроматноной окисляемости в мг O_2 /л рассчитывают по формуле (7):

$$C_{x} = \frac{8*M(n_{1} - n_{2})*1000}{V} \tag{7}$$

где М – молярность раствора железоаммонийных квасцов;

 n_1 — количество миллилитров раствора железоаммонийных квасцов, пошедшего на титрование холостой пробы;

 ${\bf n}_2$ – количество миллилитров раствора железоаммонийных квасцов, пошедшего на титрование пробы;

V – объем пробы воды, мл.

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Фотометрический метод определения нитритов воде

Сущность метода

Самый распространенный метод основан на диазотировании сульфаниловой кислоты присутствующими в пробе нитритами и на реакции получения соли с α-нафтиламином с образованием краснофиолетового азотокрасителя.

Интенсивность окраски пропорционально концентрации нитритов. Реакции протекают по следующей схеме:

$$O_3NS$$
 NH_2 + NO_2 O_3NS
 NH_2 $NH_$

Получаемая окраска раствора с течением времени усиливается, поэтому оптическую плотность измеряют через определенный промежуток времени.

Протекание процесса зависит от pH среды, его нужно поддерживать в пределах 1,7–3,0.

Этим методом можно определить нитриты в очень малых концентрациях; нижний предел обнаружения — 0,003 мг/л нитритов $(3 \cdot 10^{-6} \text{ г/л})$.

При содержании в воде нитритов более 0,3 мг/г пробу следует разбавить.

Молярный коэффициент поглощения составляет $4\cdot 10^4$ при длине волны 520 нм.

Анализируемый на нитриты раствор не должен содержать окислителей, восстановителей, окрашенных веществ, мочевины и алифатических аминов, так как последние могут вступать в реакцию с нитритами, что приводит к выделению азота.

Тяжелые металлы мешают определению, так как выпадают в осадок. Мешающие влияет мутность и цветность воды устраняют осветлением пробы гидроксидом алюминия.

Относительная ошибка определения ±5%

Реактивы

- 1. Основной стандартный раствор.
- 1,5 г NaNO₂, взвешивают, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 л в небольшом объеме содержится 1 мг нитритов (1 г/л). Раствор консервируют добавлением 1 мл хлороформа, хранят в склянке из темного стекла в течении нескольких месяцев, если нет помутнения, хлопьев, осадка.
- 2. Рабочий стандартный раствор. Раствор применяют свежее приготовленным.

1мл основного стандартного раствора помещают в мерную колбу объемом 1 л и доводят до метки дистиллированной водой. В 1 мл этого раствора содержится 0,001 мг (10^{-6} г) нитритов.

3. Реактив Грисса.

10 г сухого реактива Грисса, взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, растворяют 100 мл 12% раствора уксусной кислоты. Приготовленный раствор сохраняют в склянке из темного стекла. (Реактив Грисса — смесь 1%-ого раствора сульфаниловой кислоты в 30% уксусной кислоты с 0,1%-м раствором α-нафтиламина в 30% уксусной кислоте).

Проведение анализа

Для точного определения нитритов в воде проводят предварительный опыт. С этой целью в колориметрическую пробирку диаметром 13-14 мм наливают 10 мл исследуемой воды, прибавляют 1мл 10% реактива Грисса и нагревают на водяной бане до 70-80 °C. Через 10 минут появившуюся окраску сравнивают со школой визуального определения, приведенную в следующей таблице 3.

Таблица 3 Таблица ориентировочного содержания нитритов

Окрашивании при рассмотрении		нитриты	
сбоку	сверху	мг N_2 /л	мг NO ₂ /л
Нет	Нет	<0,001	<0,003
Нет	Чрезвычайно слабое розовое	0,001	0,003
Едва заметное розовое	Очень слабо-розовое	0,002	0,007
Очень слабо-розовое	Слабо-розовое	0,004	0,013
Слабо-розовое	Светло-розовое	0,015	0,05
Светло-розовое	Розовое	0,030	0,10
Розовое	Сильно-розовое	0,060	0,20
Сильно-розовое	Красное	0,150	0,50
Красное	Ярко-красное	0,300	1,00

Для точного определения содержания нитритов в исследуемой воде к 50 мл пробы (или к меньшему объему не менее 3мг нитритов, разбавленному дистиллированной водой до 50 мл) прибавляют 2 мл реактива Грисса, перемешивают.

Через 40 минут (или через 10 минут. Пр помещении пробы в водяную баню при температуре 50-60°С) фотометрируют при длине волны 520 нм по отношению к раствору сравнения(дистиллированная вода объемом 50 мл, в которую добавлено то же количество реактива Грисса). Толщина кюветы 5 см.

Построение градуированного графика

В мерные колбы объемом 50 мл вносят: 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0;15,0 мл рабочего раствора $NaNO_2$ и до водят объем до метки дистиллированной водой.

Далее проводят анализ и фотометрируют, как при исследовании пробы. По полученным данным рассчитывают уравнение регрессии или строят градуированный график, откладывая на оси абсцисс массовые

концентрации нитритов в мг/л, а по оси ординат- соответствующие им значения оптической плотности.

График должен быть прямолинейным.

Обработка экспериментальных данных

Массовую концентрацию нитрит $p(NO_2^-)$ вычисляют по формуле (8):

$$\rho(NO_2^-) = \rho^t(NO_2^-) \times 50/V \quad (M\Gamma/\Pi), \tag{8}$$

где ρ – массовая концентрация (мг/л) NO_2 в исследуемом растворе,

 ρ^t – массовая концентрация по градировочному графику,

V – объем пробы взятой для анализа (мл),

50 – объем стандартного раствора, мл.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 10%.

приложение 7

Метод определения ионов фосфора в воде

Определение содержания фосфора в виде ортофосфатов и полифосфатов в воде

Сущность метода.

Самый распространённый метод определения фосфатов основан на реакции образования гетерополикислот. Чаще всего применяют так метод фосфорно-молибденовой называемый сини, при котором образующаяся фосфорномолибденовая кислота желтого цвета восстанавливает соответствующим восстановителем (например, SnCl₂, аскорбиновой кислотой - С₆H₈O₆ и др.) в синие гетерополисоединения, частично пятивалентный молибден. В данной работе содержащего используется метод определения полифосфатов, основанный на гидролизе полифосфатов в кислой среде. При этом они переходят в растворимые формы ортофосфатов :до гидролиза и после гидролиза.

Чувствительность метода составляет 0,01мг/л.

Реактивы

- 1. Основной стандартный раствор.
- 0,7165 г KH_2PO_4 предварительно высушенного в термостате течение 2 часов при 105 °C (до постоянной массы), растворяют в колбе объемом 1 л. дистиллированной воды. Добавляют для консервирования 2 мл хлороформа . 1 мл раствора содержит 0,5 мг PO_4^{3-} .
 - 2. Рабочий стандартный раствор 1.

10мл основного стандартного раствора доводят до 1 л. дистиллированной водой; 1 мл раствора содержит $0{,}005$ мг PO_4^{3-} .

- 3. Рабочий стандартный раствор 2
- $50\,$ мл рабочего раствора $1\,$ доводят до $250\,$ мл дистиллированной водой. Раствор содержит $0{,}001\,$ мг $PO_4^{\ 3^-}$.

- 4. Реактив 1 (кислый раствор молибдата аммония $(NH_4)_2MoO_4$)
- $25\ \Gamma$ соли $(NH_4)_6Mo_7O_{24}*4\ H_2O$ растворяют в 600 мл дистиллированной воды. К этому раствору осторожно при охлаждении добавляют 337 мл концентрированной серной кислоты (H_2SO_4) .После того как раствор примет комнатную температуру, его доводят дистиллированной водой до 1 л. Раствор хранить в бутылке из темного стекла. Пользоваться реактивом можно через 48 часов после приготовления .
 - 5. Реактив 2 (слабокислый раствор молибдата аммония $(NH_4)_2MoO_4$)
- $10\ \Gamma$ соли $(NH_4)_6Mo_7O_{24}*4\ H_2O$ растворяют в 400 мл дистиллированной воды добавляют 7 мл концентрированной серной кислоты (H_2SO_4) . Раствор хранить в бутылке из темного стекла. Пользоваться реактивом можно через 48 часов после приготовления .
 - 6. Серная кислота 37% раствор.
- 337 мл концентрированной серной кислоты H_2SO_4 (ω =98%) осторожно приливают небольшими порциями к 600 мл дистиллированной воды. Доводят до объема 1 л дистиллированной водой.
 - 7. Основной стандартный раствор хлорида олова (II) SnCl₂.
- 0,39 г кристаллического не выветрившегося SnCl₂.*2 H₂O растворят в 10 мл 13,6% соляной кислоты (3,7 мл концентрированной HCl доводят до 10 мл дистиллированной), не содержащей As. Суспензию тщательно перемешивают, хранят в полиэтиленовой посуде. Во избежание окисления бросают внутрь горошину металлического олова. Перед употреблением суспензию хорошо перемешивают.
 - 8. Рабочий раствор хлорида олова (II) SnCl₂.
- $2.5 \ \rm MЛ$ основного стандартного раствора $SnCl_2$ доводят дистиллированной водой до $10 \ \rm MЛ$. Необходимо применять свежеприготовленный раствор.

Построение градуировочного графика.

В мерную колбу объемом 50 мл вносят пипеткой определенный объем рабочего стандартного раствора 2(0,001 мг/мл PO_4^{3-} .): 0; 0,5; 1,0;

2,0; 5,0; 10,0; 20,0 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

В каждую колбу или химический стакан добавляют:

- 1 мл реактива 1 (кислый раствор молибдата аммония $(NH_4)_2MoO_4$), перемешивают;
- через 5 мин. микропипеткой вносят 0,1 мл раствора молибдата аммония, перемешивают.

Через 10-15 минут измеряют оптическую плотность растворов при λ = 690-720 нм в кювете с толщиной слоя 2-3 см.

По полученным данным строят градуировочный график.

Проведение анализа

1.Определение фосфатов

В 50 мл исследуемой воды(без разбавления можно определить не более 0,4 мг/л PO_4^{3-}) вносят те же реактивы в той же последовательности , что и в образцовые растворы.

2.Определение полифосфатов

К 100 мл исследуемой воды (или к меньшему объему, доведенному до 100 мл дистиллированной водой при повышенном содержании фосфатов в пробе) добавляют 37%-ного раствора серной кислоты объемом 2 мл и кипятят 30 мин.

Объем исследуемой воды поддерживают добавлением дистиллированной воды в пределах 60-90 мл.

После охлаждения раствора переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Добавляют 1 мл реактива 2(слабокислого раствора молибдата аммония), перемешивают. Через 5 мин приливают 0,1 мл рабочего раствора $SnCl_2$, затем снова перемешивают.

Через 10-15 мин. измеряют оптическую плотность и определяют содержание всех фосфатов по градуировочному графику.

По разностям между вторым и первым результатом находят содержание ортофосфатов.

За окончательный результат анализа принимают соответственно среднее арифметическое значение двух параллельных определений.

приложение 8

Результат сопровождения проекта обучающегося «Химический анализ проб водных экосистем парка Гагарина г. Челябинска» на базе МБОУ «СОШ №121 г. Челябинска»



Рис. 13 Результат апробации проекта в рамках научно практической конференции «Человек на Земле»