



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

## Изменение гидрохимических показателей воды рек Юрюзань и Катав в черте города Усть-Катава

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

Направленность программы бакалавриата  
«Биология. Химия»

Проверка на объем заимствований:

65,73 % авторского текста

Работа Кукуловой к защите  
рекомендована/не рекомендована

«01» 06 2019 г.

зав. кафедрой Химии, экологии и МОХ  
(название кафедры)

Сутягин Сутягин А.А.

Выполнила:

Студентка группы ОФ-501/068-5-1  
Куклова Наталья Вячеславовна

Сутягин  
Научный руководитель:

к.х.н. доцент

Сутягин Сутягин Андрей Александрович

Челябинск

2019

**СОДЕРЖАНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1 ФАКТОРЫ, ФОРМИРУЮЩИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД.....	6
1.1 Физико-географические и геологические факторы .....	7
1.2 Физико-химические и биологические факторы.....	12
1.3. Антропогенные факторы .....	15
1.4. Выводы по первой главе.....	18
ГЛАВА 2 ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИССЛЕДУЕМОЙ ТЕРРИТОРИИ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИЗУЧЕНИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ИССЛЕДУЕМЫХ ВОДОЁМОВ .....	20
2.1 Физико-географическая характеристика исследуемой территории.....	20
2.2 Отбор проб и водоподготовка.....	22
2.3 Аналитические методы, используемые при определении основных гидрохимических показателей.....	23
ГЛАВА 3 ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕК ГОРОДА УСТЬ-КАТАВА .....	29
Выводы по третьей главе.....	36
ГЛАВА 4 МЕТОДИЧЕСКОЕ СОПРОВОЖДЕНИЕ ПРОЕКТНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ОБУЧАЮЩИХСЯ .....	38
4.1 Значение проектной деятельности для обучающихся.....	38
4.2 Сопровождение проектной деятельности обучающегося.....	38
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ.....	44
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	46
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	52

## ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение природных вод, в совокупности с общим истощением запасов пресной воды является огромной экологической проблемой всего человечества. В условиях активной антропогенной деятельности человека происходит загрязнение природных пресных вод веществами – экотоксикантами, наибольшее распространение среди которых приобрели тяжелые металлы. Поступление соединений тяжелых металлов в водоемы приводит к постепенной деградации и последующему разрушению водной экосистемы. При этом, особенностью тяжелых металлов является их длительное персистирование в окружающей среде: в отличие от других загрязнителей (биогенных элементов, органических загрязнителей), они практически не вступают в замкнутый биологический круговорот и не разлагаются с образованием менее токсичных соединений. Тяжелые металлы лишь перемещаются из одного природного резервуара в другой, изменяя формы своего нахождения в окружающей среде, взаимодействуя с живыми организмами, часто вызывая негативные последствия взаимодействия.

Водные экосистемы способны к процессам самоочищения и поддержания гомеостаза за счет проявления буферных свойств. В то же время, основной процесс, приводящий к выведению тяжелых металлов из водной массы, заключается в связывании их в нерастворимые формы и переносу в донные отложения. При этом сам металл никуда не исчезает и сохраняется в экосистеме, что обеспечивает сохранение потенциальной опасности токсиканта по отношению к биологической системе и возможности вторичного загрязнения водной массы при изменении гидрологических и гидрохимических параметров.

В настоящее время существует проблема загрязнения тяжелыми металлами пресных водоёмов, расположенных в зоне влияния

промышленных объектов и используемых в хозяйственной деятельности человека (источники питьевого водоснабжения, ихтиоресурсы). Загрязнение данных водных экосистем тяжелыми металлами не только нарушает общее экологическое состояние экосистемы, но и может оказать негативное воздействие на здоровье населения, поступая по пищевым цепям или с водопроводной водой в организм человека. При этом, поведение тяжелых металлов в водной системе и его опасность определяются не только количеством поступившего токсиканта, но и общими гидрохимическими параметрами, обеспечивающими доступность элемента в растворенной форме или его «консервацию» в виде нерастворимых соединений.

На территории Усть-Катавского городского округа и прилегающих к нему городов, находится большое количество промышленных предприятий, оказывающих негативное воздействие на качество природной воды местных рек. В связи с этим, изучение гидрохимического режима, а также загрязнения тяжелыми металлами вод малых рек в окрестностях г.Усть-Катав Челябинской области является важной и актуальной задачей.

**Цель исследования** – изучить сезонные изменения некоторых гидрохимических показателей и загрязнения тяжелыми металлами воды рек Юрюзань и Катав в черте города Усть-Катав.

Цель исследования реализуется через ряд **задач**.

1. На основе литературных источников изучить факторы формирования гидрохимического режима рек и методы определения основных гидрохимических показателей.

2. Провести анализ проб воды по основным гидрохимическим показателям и содержанию тяжелых металлов и сделать выводы о характере сезонных изменений данных показателей.

3. Разработать методическое сопровождение проектной деятельности обучающихся.

**Объект исследования:** вода рек Юрюзань и Катав на территории города Усть-Катава.

**Предмет исследования:** сезонные изменения некоторых гидрохимических показателей и содержания тяжелых металлов в воде рек города Усть-Катав.

Реализация задач проводилась с использованием **методов исследований.**

- 1) Литературный анализ.
- 2) Метод отбора усредненной пробы воды.
- 3) Титриметрический анализ в вариантах окислительно-восстановительного (прямого и обратного) и комплексометрического титрования.
- 4) Фотометрический анализ (спектрофотометрия в видимой области).

## ГЛАВА 1 ФАКТОРЫ, ФОРМИРУЮЩИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

Среди факторов, определяющих характер гидрохимического состава природных вод, различают главные и второстепенные, прямые и косвенные. К главным факторам относятся параметры, способствующие формированию вод конкретного гидрохимического типа (сульфатного, хлоридного и др.). Второстепенные факторы способствуют появлению в воде компонентов, придающих конкретному типу воды ряд особенностей, но тип воды при этом не меняется. Прямыми, называются факторы, которые непосредственно влияют на состав воды (почвы, горные породы). К косвенным факторам относятся параметры среды, действующие опосредованно через формирование условий протекания процессов или превращения веществ в действующие формы [3].

По характеру воздействия факторы, определяющие гидрохимический характер природных вод можно подразделить на:

- 1) физико-географические (рельеф, климат, испарение, выветривание, почвенный покров);
- 2) геологические (состав горных пород, тектоническое строение, гидрологические условия);
- 3) физико-химические (химические свойства элементов, кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия, смешение вод и катионный обмен);
- 4) биологические (деятельность живых организмов и растений);
- 5) антропогенные (все факторы и их совокупность, связанные с деятельностью человека) [28].

Алекин О.А. предложил схему, отражающую баланс веществ, растворенных в речной воде:

$$P_{\text{почв}} + P_{\text{пор}} + P_{\text{атм}} + P_{\text{эол}} + P_{\text{орг}} = P_{\text{п}} + P_{\text{эол}} + P_{\text{раст}} + X.$$

Левая часть равенства в данной схеме – сумма поступлений растворенных веществ на территорию речного бассейна. Правая часть – расход вещества. Приход составляет поступление с почвенными растворами, с веществом, выносимых из горных пород, с атмосферными осадками, ветром, а также вещества, образующиеся при минерализации или гумификации органических остатков.

Вынос вещества осуществляется водами реки в виде растворенных ионов, ветровым разносом с водной поверхности, за счет поглощения растениями. Величина  $X$  в схеме – это увеличение или убыль растворенных веществ в бассейне [3].

Значение отдельных составляющих данного равенства определяется рядом факторов, основными из которых являются климат, рельеф местности, геологическое строение и растительность водоема.

Рассмотрим более подробно отдельные группы факторов, участвующих в формировании гидрохимического режима рек.

### **1.1 Физико-географические и геологические факторы**

Рельеф выступает в качестве косвенного фактора при формировании водного режима рек. Он оказывает влияние на условия водообмена, определяющие в дальнейшем тип и величину минерализации и химический состав природных вод. Особенности рельефа обеспечивают перераспределение осадков, выпадающих на земную поверхность, а вместе с ними – перемещение химических веществ в растворенной форме или в виде твердого стока [11].

На возвышенностях и их склонах происходит усиление поверхностного стока, при этом условия питания подземных вод ухудшаются. В данном случае возрастает вклад в формирование гидрохимического режима веществ, переносимых с поверхности почвы (органическое вещество, биогенные элементы) и снижается вклад

растворимых химических соединений (прежде всего, солей) с подземными водами [3].

В пониженных формах рельефа наблюдается обратная ситуация: происходит замедление поверхностного стока, и вынос с него вещества возможен только в условиях очень высокого увлажнения. Но при интенсифицируются процессы инфильтрации воды вглубь почвы, происходит вынос вещества через почву в подземные воды, которые начинают вносить существенный вклад в гидрохимический состав рек. В таком случае можно ожидать большого сходства между химическим составом вод и химическим составом пойменных почв. Равнинные реки, как правило, характеризуются высокой степенью минерализации вод [3].

Следует отметить, что в целом непосредственное влияние уклонов местности на речной сток невелико, так как инфильтрационная способность почв преобладает над скоростью стекания вод. Но характер рельефа оказывает влияние на перераспределение осадков, инфильтрацию вещества и интенсивность испарения [28]. В итоге через эти показатели рельеф влияет на химический состав речных вод. Например, в горной местности, характеризующейся увеличением годовой суммы осадков и снижением температуры воздуха, процессы испарения замедляются, что приводит к увеличению величины стока [26]. При этом с высотой, как правила, возрастает доля твердых осадков, что также приводит к увеличению стока и существенному изменению водного режима.

В итоге, рельеф местности обуславливает солевой режим почв и заболоченность местности, участвующие в формировании специфического состава вод.

Климат определяет метеорологические условия, от которых зависит водных режим поверхностных и подземных вод. Основные метеорологические элементы, влияющие на состав природных вод: атмосферные осадки, температура окружающей среды и испарение [14]. В засушливых районах, характеризующихся сильным испарением, развива-



ются засоленные почвы и грунты, что связано с выносом к поверхности растворенных веществ из нижних почвенных горизонтов [28]. При этом, в условиях низкого увлажнения происходит выпадение солей из раствора в осадок, увеличение концентрации солей в грунтовых водах, что приводит к повышению минерализации речных вод.

Одним из источников поступления химических веществ в водоемы, особенно в условиях гумидного климата, являются осадки. Атмосферные осадки характеризуются наиболее быстрым изменением минерализации и состава среди всех природных вод, а состав осадков является отражением типа географического ландшафта [3]. Минерализация атмосферных осадков обычно ниже минерализации речных вод, поэтому их поступление способствует разбавлению и снижению величины минерализации. В то же время, ряд специфических веществ, растворенных в атмосферных осадках, может вносить свой вклад в общий химический состав речных вод.

Температура окружающей среды может оказывать существенное воздействие на химический состав поверхностных вод. Повышение температуры способствует выпадению из раствора карбонатов кальция и магния, что приводит к снижению жесткости воды [3]. Кроме того, повышение температуры, особенно при малом количестве осадков, приводит к интенсификации испарения, что вызывает повышение концентрации легко растворимых солей.

Низкие температуры приводят к осаждению труднорастворимых соединений, например, сульфат кальция, после чего в растворе начинают преобладать высокорстворимые соединения, как правило, хлориды кальция, магния и натрия [33]. В результате температурные условия обуславливают сезонные изменения ионного состава речных вод.

Испарение выступает в качестве одного из важнейших факторов формирования величины минерализации и химического состава природных вод. В районах, где испарение резко преобладает над атмосферными осадками (пустыни, полупустыни, сухие степи) этот фактор

становится наиболее значимым. В водах данных зон наблюдается сильное засоление после испарения, вплоть до процессов минералообразования в водоемах [28]. В результате этого возможно преобразование химического состава вод от гидрокарбонатных к сульфатным, а затем в сульфатно-хлоридным или хлоридным.

Значительный вклад в формирование химического состава могут вносить процессы выветривания – совокупность процессов разрушения горных пород, протекающих под влиянием температурных колебаний, химического воздействия, воды и деятельности живых организмов. Процесс химического выветривания ускоряется с возрастанием температуры, а также с увеличением количества выпадающих осадков [12].

Почвы, обогащают воду ионами, газами, органическим веществом. Способность почвенного раствора и фильтрующихся через почву атмосферных осадков растворять породы является одним из значимых свойств почвы, влияющих на формирование химического состава природных вод [26].

Влияние почв на формирование режима рек двойственно: с одной стороны, почвы могут увеличивать минерализацию фильтрующихся через них атмосферных осадков, а другой – изменять уже сложившийся химический состав грунтовых вод, вступающих с почвами во взаимодействие. Количественный характер этих процессов определяется типом почв. Если вода просачивается через бедные солями подзолистые, торфянистые, тундровые или болотные почвы, то она обогащается органическим веществом и лишь в малой мере ионами [2]. Значительно большее количество солей переносится в воду из черноземных и каштановых почв.

В ходе просачивания воды через почву изменяется состав растворенных газов. Содержание кислорода при этом уменьшается, а количество диоксида углерода увеличивается за счёт его выделения при дыхании живых организмов, корневых систем растений и биохимического

разложения органических веществ [26]. Выделяющаяся углекислота служит источником образования гидрокарбонатных ионов:



При взаимодействии грунтовых вод с почвами кроме выщелачивания солей происходит преобразование состава воды под влиянием ионного обмена, процессом минералообразования или замещения уже имеющихся в почвах минералов другими.

Почвенно-поглощающий комплекс (ППК) определяет поглощающую способность того или иного вида почвы. Почвы средних широт, например, черноземы, обычно включают в составе ППК кальций и магний [3]. Почвы северных широт в основном сильно выщелочены, и в состав ППК, наряду с ионами натрия, кальция и магния входят ионы водорода. Структура ППК и прочность связывания в нем ионов обуславливают состав почвенных растворов, которые, в свою очередь, определяют характер всех поверхностных вод биосферы и, в частности основную часть солевого состава речных вод [27].

Горные породы играют важную роль в формировании минерализации и химического состава природных вод [3]. В водоносных горизонтах, заключенных в осадочных толщах, обогащение под ионами осуществляется непосредственно за счёт выщелачивания растворимых минералов, находящихся в породах. Большое значение при этом имеет состояние водоносной толщи: при одном и том же минеральном составе рыхлая или сильно трещиноватая порода будет в большей степени отдавать в воду ионы, чем более плотные породы [26]. Кроме того, при медленной циркуляции воды, имеющей место в мелкозернистой, содержащей коллоиды среде, формирование химического состава усложняется катионным обменом и другими сопутствующими явлениями.

Основными растворимыми минералами, определяющими химический состав природных вод, являются галит  $\text{NaCl}$ , гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кальцит  $\text{CaCO}_3$ , доломит  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  [33].

Залегающая на глубине каменная соль обогащает воды хлоридами натрия. Минерализация в этом случае резко повышается. Хлоридные натриевые высокоминерализованные воды и рассолы встречаются во многих районах земного шара. Наличие в недрах гипсоновых составляющих служит причиной появления сульфатных кальциевых вод [28]. Их минерализация обычно не велика, что определяется малой растворимостью гипса. В концентрированном растворе хлористого натрия минерализация возрастает.

Гидрокарбонатные кальциевые воды чаще всего образуются при растворении карбонатов кальция, которые широко распространены в природе (известняки, известковый цемент, известковые почвы) [3]. В отсутствие углекислоты растворимость карбоната кальция в нормальных условиях составляет 18 мг/л, но она резко возрастает при контакте с водными растворами, обогащенными углекислым газом, достигая 1 г/л.

## **1.2 Физико-химические и биологические факторы**

Обогащение природной воды тем или иным элементом определяется не только его общим содержанием в породах и почвах, но и миграционной способностью, то есть способностью к перемещению, зависящей от физико-химических констант данного иона и условий среды, в которой происходит миграция. Различают внутренние и внешние факторы миграции, сочетание которых определяет поведение химических элементов в природных водах [4].

К внутренним факторам относятся такие характеристики химических элементов, как валентность, ионные радиусы, ионные потенциалы, к внешним – энергетика Земли, состав атмосферы, биогенные условия и климат [33].

От валентности и ионных радиусов зависит поведение ионов в водных растворах: чем выше валентность металлов, тем менее

растворимые соединения они образуют, тем ниже их миграционная способность. Например, железо накапливается и концентрируется в отдельных компонентах преимущественно в форме Fe (III), в то время, как миграционноспособное Fe (II) обладает большей доступностью для биологического поглощения [18].

Одновалентные щелочные металлы образуют легкорастворимые соединения ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), двухвалентные щелочноземельные металлы образуют менее растворимые соединения ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCO}_3$ ). Еще менее растворимы соединения трехвалентных металлов, таких как  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Но существуют и исключения:  $\text{MgSO}_4$  – хорошо растворимая соль, а  $\text{AgCl}$  – малорастворимая в воде соль [6].

Миграционная способность элементов существенно зависит от значения pH, при котором начинается осаждение гидроксидов. Многие химические элементы подвижны в широком диапазоне pH и могут интенсивно мигрировать, как в кислой, так и в щелочной среде (натрий, калий, цезий, литий, рубидий, фтор, хлор, бром, иод). В разбавленных растворах осаждение начинается при более высоких значениях pH [13].

На миграционную способность элементов и их концентрирование оказывают влияние окислительно-восстановительные процессы. Различают окислительную и восстановительную обстановки. Все разновидности окислительной обстановки характеризуются присутствием в водах свободного кислорода атмосферы [1]. Кроме кислорода окислителями могут быть элементы, находящиеся в высоких степенях окисления, такие как  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{S}^{+6}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , а также азотная кислота и её соли, концентрированная серная кислота и другие соединения способные принимать электроны [9].

В восстановительной обстановке кислород отсутствует. Появляются газы, такие как аммиак и сероводород, важнейшими восстановительными агентами в природных водах являются микроорганизмы, разлагающие органическое вещество. В условиях восстановительной среды

трёхвалентное железо и четырехвалентный марганец переходят в двухвалентную форму, сульфаты переходят в сульфиды. Присутствие в водах сероводорода приводит к осаждению металлов, образующих нерастворимые сульфиды [32].

Щелочные и щелочноземельные металлы очень легко теряют свои валентные электроны и переходят в состояние положительно заряженных катионов, которые также являются сильными восстановителями [31].

Распространенным природным явлением является смешение вод. При этом быстро протекающем процессе могут одновременно захватываться очень большие объёмы взаимодействующих вод. Характер взаимодействия определяется их минерализацией и химическим составом. Интенсивное выпадение осадка происходит при смешивании вод, содержащих несовместимые соли - антагонисты, например гидрокарбонат натрия и сульфат кальция, сульфат натрия и хлорид кальция, в результате образуется новая по составу вода, не похожая на исходные воды [16].

Роль биологических факторов, к которым относится деятельность живых организмов и растений, в формировании химического состава природных вод очень многообразна. Эти факторы обуславливают биогенное разнообразие вод, обогащают воду микрокомпонентами, и макрокомпонентами (магний, кальций, калий и др.) [9].

В результате фотосинтетической деятельности растений создаётся первичная продукция органического вещества и регулируется содержание углекислого газа и кислорода в атмосфере. Транспирируя огромное количество влаги, растительность вызывает увеличение минерализации природных вод, и, как следствие, изменение химического состава. Ввиду избирательного поглощения ионов растениями при транспирации могут измениться значения рН и химический тип воды [42].

Водные растения изменяют газовый и химический состав водоёмов. В ходе фотосинтеза, осуществляемого растениями, идет обогащение воды кислородом и уменьшение концентрации углекислого газа, поглощаемого

при данном процессе, также путём фотосинтеза в водоёмах создаётся органическое вещество [36].

Микроорганизмы также играют важную роль в биохимических процессах преобразования химического состава природных вод. Для формирования химического состава вод важны следующие результаты деятельности микроорганизмов:

- ускорение окислительно-восстановительных процессов;
- ввод в действие различных потенциазадающих систем;
- активизации деятельности создавшихся новых систем.

Обитающие в водоёмах микроорганизмы в процессе жизнедеятельности извлекают из воды различные химические элементы (N, P, C, Ca, K, микроэлементы), но сами становятся поставщиками других химических веществ и участниками процессов преобразования химического состава воды [35].

### **1.3 Антропогенные факторы**

На формирование химического состава вод оказывают влияние антропогенные факторы, то есть факторы обусловленные хозяйственной деятельностью человека. Интенсивное использование природных вод существенно влияет на количественные показатели водных объектов – изменяет их водный баланс, гидрологический режим, а особенно качество воды, определяющее её пригодность для той или иной области хозяйственной деятельности [3].

Большинство речных и озёрных систем мира являются одновременно источниками водоснабжения и приёмниками промышленных, коммунальных, сельскохозяйственных сточных вод [37]. Поступающие с ними вещества антропогенного происхождения способны менять направленность и интенсивность естественных процессов происходящих в природных водоёмах [7].

Искусственные факторы могут производить химическое и физическое воздействие на водные экосистемы.

Химическое воздействие заключается в поступлении в водные объекты со сточными водами или из атмосферы химических веществ, приводящих к изменению химического состава вод, сформировавшегося естественным путём [41].

Физическое воздействие заключается в изменении физических параметров водных экосистем (температура, Eh и др.), которое приводит к нарушению естественных гидрохимических процессов и формированию вод нового состава.

Существует множество способов и путей поступления загрязняющих веществ антропогенной природы в водные объекты, среди которых наиболее распространёнными являются следующие:

- 1) прямой или рассеянный сброс сточных вод промышленности или сельскохозяйственных предприятий;
- 2) поступление из атмосферы (в сухом виде или с осадками);
- 3) поступление при эксплуатации судов;
- 4) поступление из донных отложений (вторичное загрязнение водной массы).

Проникающие в водную экосистему загрязняющие вещества могут находиться либо в виде растворённой формы, либо в виде взвеси [26]. Схематически процессы, влияющие на распространение загрязняющих веществ в пресноводных экосистемах, показаны на рисунке 1.



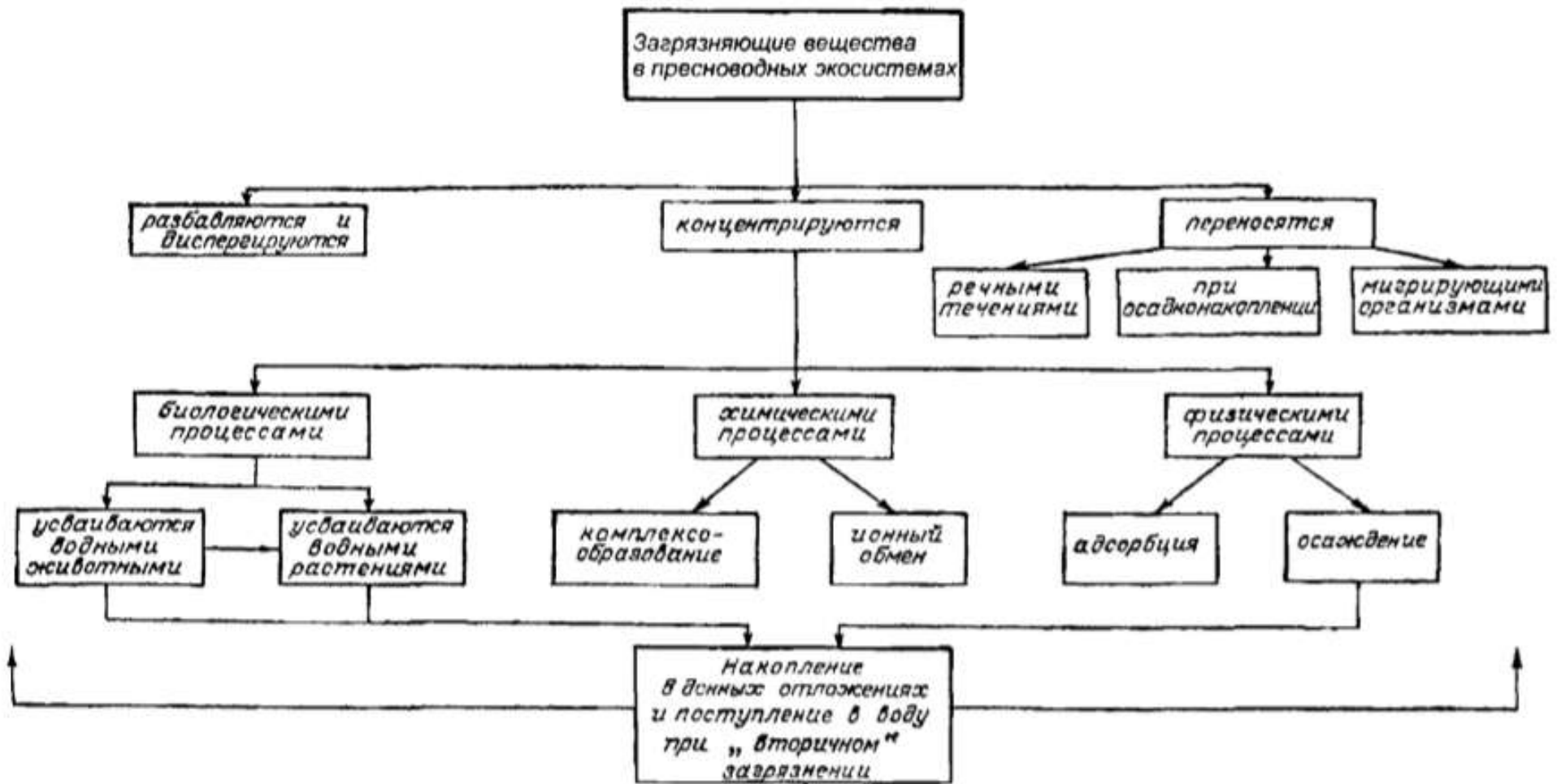


Рис. 1. Схема процессов, влияющих на распространение загрязняющих веществ в пресноводных экосистемах

Таким образом, при формировании химического состава поверхностных вод в условиях антропогенного воздействия искусственные факторы могут вызвать:

1) повышение или понижение концентрации тех или иных компонентов природных вод, которые обычно присутствуют в незагрязненной воде;

2) изменение направленности естественных гидрохимических процессов;

3) обогащение вод новыми «чуждыми» веществами.

Промышленные сточные воды вносят в водные объекты значительные количества органических и неорганических веществ, среди которых присутствуют макрокомпоненты ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и др.), многие микроэлементы (Cu, Zn, Pb, Mn, Cd, Co, As и др.), а также чуждые природной среде соединения (цианиды, роданиды, синтетические ПАВ, нефтепродукты, ацетон, фенолы и др.) [38].

### **Выводы по первой главе**

Состав речных вод определяется путём круговорота, который вода прошла в процессе своего круговорота. Количество и состав растворенных в воде веществ зависят от состава компонентов, с которыми сопряжена речная экосистема, и с которыми контактирует водная масса, а также от условий, в котором происходило это взаимодействие.

Основное преобразование речной воды начинается с её соприкосновения с земной поверхностью, а также с атмосферным компонентом. Проникая через растительность в почву, вода обогащается органическими веществами и солями, меняет свой газовый состав. Фильтруясь, через подстилающиеся горные породы, тем самым продолжая трансформировать свой состав. Атмосферные осадки вносят в речную воду

растворенные соединения, но способствуют разбавлению, понижая общую минерализацию и концентрацию растворенных веществ.

Характер формирования гидрохимического режима природных вод зависит от сочетания и последовательности проявления указанных выше факторов, он индивидуален для каждой речной системы в зависимости от места ее расположения.

## **ГЛАВА 2 ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИССЛЕДУЕМОЙ ТЕРРИТОРИИ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИЗУЧЕНИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ИССЛЕДУЕМЫХ ВОДОЁМОВ**

### **2.1 Физико-географическая характеристика исследуемой территории**

Объектами исследования явились реки Юрюзань и Катав в черте города Усть-Катав.

Река Юрюзань протекает по территории республики Башкортостан и Челябинской области (рис. 2). Ее исток находится в Белорецком районе Башкирии на восточном склоне горы Угловой Машак, принадлежащей к южноуральскому хребту с одноименным названием – Машак. Юрюзань является левым притоком Уфы [20].

По территории Челябинской области Юрюзань протекает через города Юрюзань, Трёхгорный и Усть-Катав, в Башкирии через сёла и посёлки и впадает в Павловское водохранилище. Ее протяженность – 404 км, а площадь водосборного бассейна – 7240 км<sup>2</sup>.

Протекает река Юрюзань в Челябинской области по ее западной части. Рельеф течения: грядово-холмисто-увалистый. Река Юрюзань богата притоками. Среди самых крупных и значимых можно выделить такие как река Катав (протяженность 109 км); Березняк (42 км); Буланка (36 км); Кошелевка (35 км); Усть-Канда (30 км) [20].

Река Катав (рис. 3) является левобережным притоком реки Юрюзань. Длина реки составляет 95 км (с Большим Катавом – 111 км), площадь водосбора – 1100км<sup>2</sup> [41]. Берёт начало в Башкортостане при слиянии Большого и Малого Катава в 4 км к юго-западу от горы Большой Шелом и далее течёт по территории Катав-Ивановского района Челябинской

области. На реке много порогов, течение быстрое, а по берегам расположено около десятка небольших по размеру пещер[6].

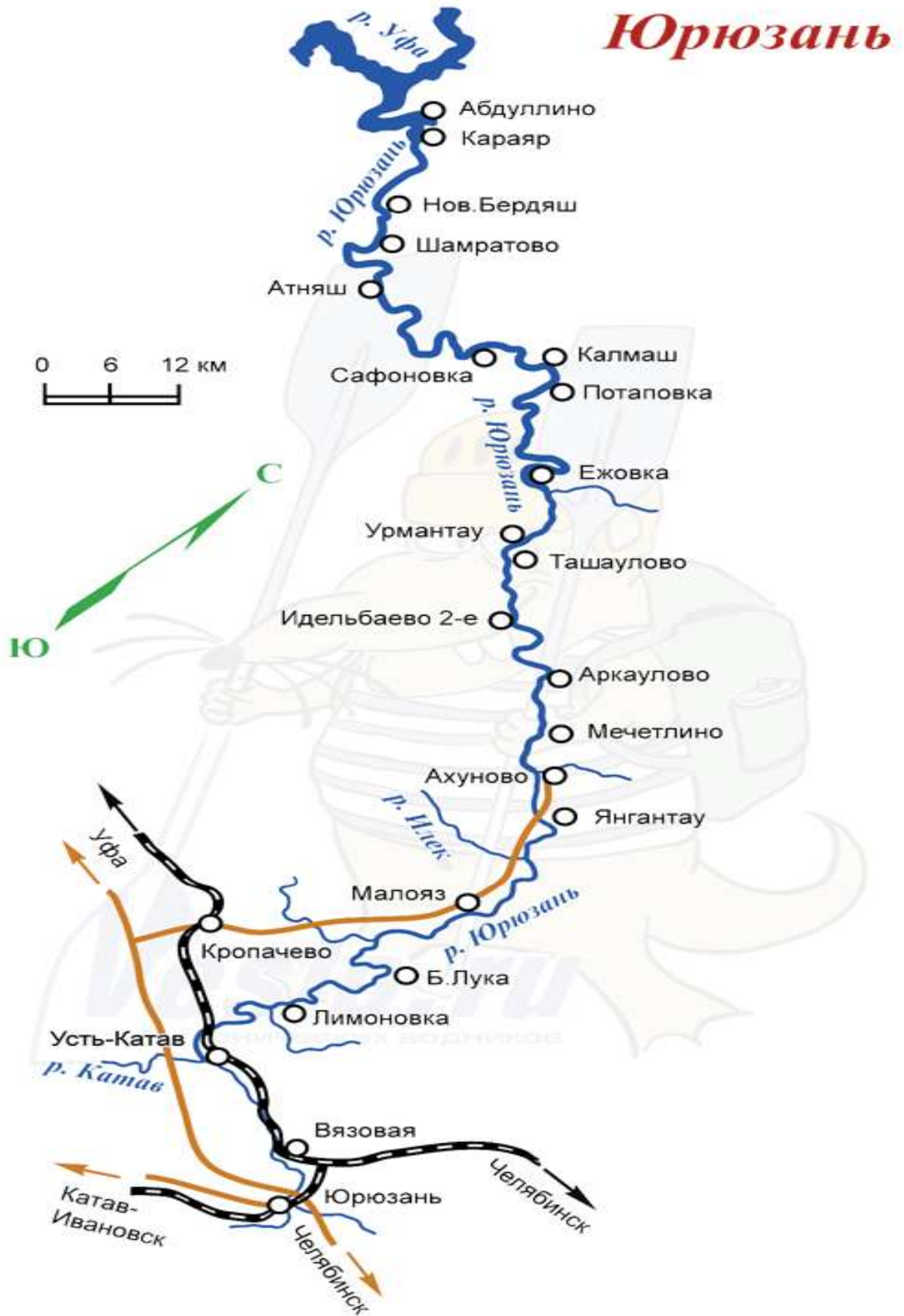


Рис. 2 Расположение реки Юрюзань



Рис. 3 Расположение реки Катав

## 2.2 Отбор проб и водоподготовка

Для получения качественных результатов анализа воды, пробы отбирались в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000. Отбор выполнялся в период с сентября по январь в одних и тех же местах водоёмов. Пробы приповерхностных вод отбирались на глубине 25-30 см от поверхности водоёма. Отбор проводился с трех точек, из которых составлялась усредненная проба, используемая для проведения анализа гидрохимических показателей. За период исследования рек было отобрано более 10 проб.

Для хранения проб использовались полиэтиленовые бутылки емкостью 1-2 литра. Посуду, предназначенную для сбора проб, перед отбором тщательно промывали водопроводной водой с использованием синте-

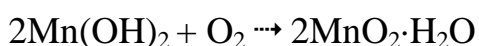
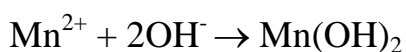
тических моющих средств, затем дистиллированной водой. Непосредственно перед отбором, посуду ополаскивали отбираемой водой [15].

Быстро изменяющийся водородный показатель изменялся непосредственно на местности. Так как определение остальных показателей проводилось через определенные промежутки времени после отбора проб, в ряде случаев требовалась дополнительная консервация. Так, для определения содержания растворенного в воде кислорода пробы фиксировались непосредственно на местности прибавлением хлорида марганца (II) и щелочного раствора йодида калия. После доставки проб они хранились в холодильнике, но на быстро изменяющиеся показатели (перманганатная и бихроматная окисляемость) анализ выполнялся не позднее, чем в течение двух суток.

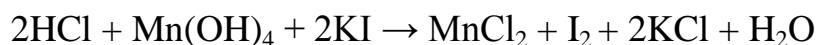
### **2.3 Аналитические методы, используемые при определении основных гидрохимических показателей**

Для определения качества воды по гидрохимическим показателям в работе исследовались следующие параметры состояния изучаемых рек: содержание растворённого в воде кислорода, перманганатная окисляемость, бихроматная окисляемость (ХПК), жесткость воды, водородный показатель (рН), количественное содержание ионов меди, общего железа и кобальта [12].

Определение содержания растворённого кислорода проводилось по методу Винклера (приложение 1), который основан на способности гидроксида марганца (II) окисляться в щелочной среде до гидроксида марганца (IV), количественно связывая при этом кислород [21]:

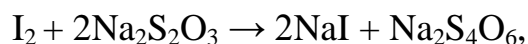


Далее соединение Mn (IV) восстанавливается обратно в Mn (II) йодид – анионом в кислой среде:



Данные стадии проводились непосредственно на местности в кислородных склянках, снабженных кислородными затворами, для предотвращения попадания в систему кислорода из внешней среды.

Йодометрическим титрованием определяется количество образующегося йода [21]:



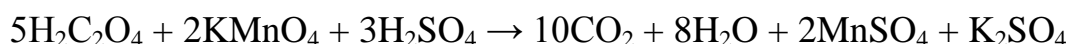
по которому определяется количество кислорода, затраченное на окисление марганца.

Минимальная концентрация растворенного в воде кислорода, определяемая данным методом, составляет 0,05 мг/л.

Величина перманганатной окисляемости воды, демонстрирующая количество растворенных в ней легко окисляемых восстановителей, определялась методом обратного окислительно-восстановительного титрования по Кубелю (приложение 2). Метод основан на окислении веществ, присутствующих в воде, 0,01 Н раствором перманганата калия в сернокислой среде при кипячении [14]:



Остаточный перманганат восстанавливается избытком щавелевой кислоты:

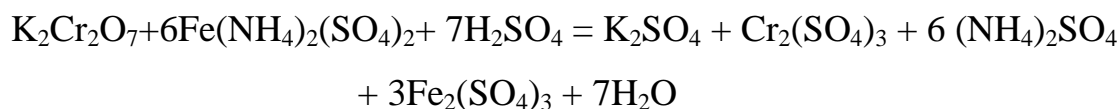


Обратным титрованием перманганатом определяется количество непрореагировавшей щавелевой кислоты, по которой определяется количество перманганата, затраченного на окисление растворенных в воде восстановителей.

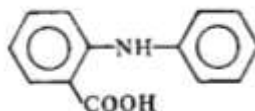
Данный метод позволяет проводить определение без разбавления для вод со значением перманганатной окисляемости до 10 мг кислорода в 1 л. Мешающее влияние хлоридов, если их концентрация превышает 300 мг/л, устраняют прибавлением 0,4 г сульфата ртути (II).



Для определения величины дихроматной окисляемости (химическое потребление кислорода, ХПК) определялась прямым окислительно-восстановительным титрованием избытка бихромата калия, оставшимся после окисления при кипячении в сернокислой среде растворенных в воде восстановителей (как легко-, так и трудно окисляемых) раствором соли Мора (сульфат железа (II)) в присутствии индикатора – фенилантраниловой кислоты (приложение 3). Для повышения полноты окисления органических веществ добавляют сульфат серебра в качестве катализатора [14]:

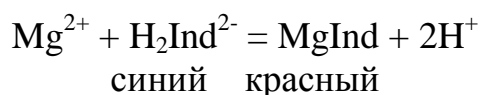


В присутствии индикатора – фенилантраниловой кислоты

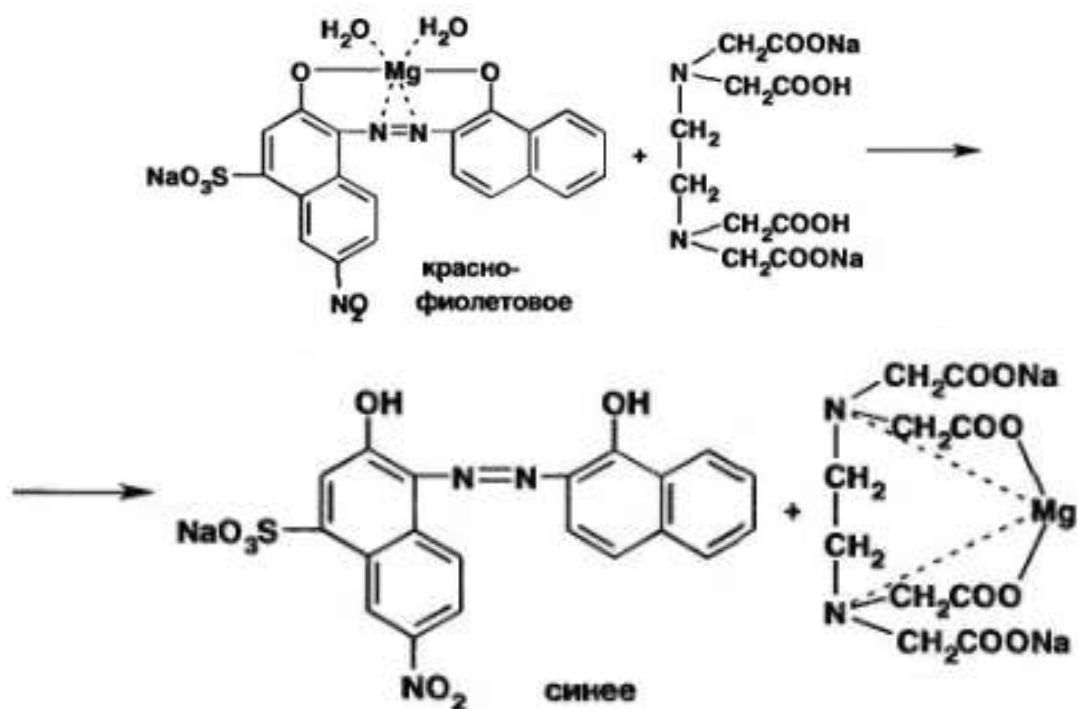


раствор приобретает красно-бурую окраску (окисленная форма индикатора), а после титрования солью Мора происходит восстановление окраски раствора до зеленой, характерной для Cr (III) (восстановленная форма индикатора бесцветная) [24].

Определение общей жесткости проб воды проводилось титриметрическим методом в варианте комплексонометрии с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексон III, трилон Б) в присутствии индикатора эриохрома (хромогена). Метод основан на образовании окрашенных комплексов индикатора с катионами кальция и магния:

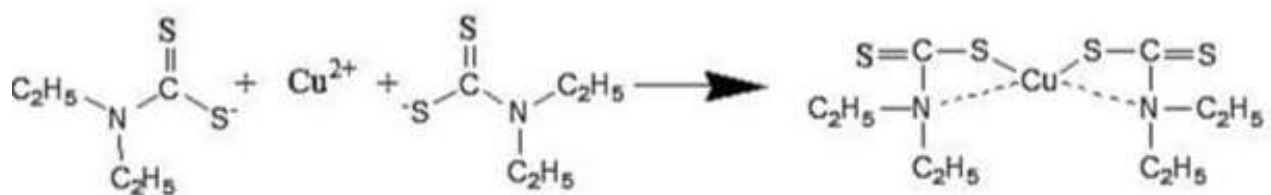


с последующим образованием более устойчивых комплексов катионов металлов с трилоном Б и восстановлением в растворе окраски индикатора:



Водородный показатель измерялся на местности потенциометрическим методом с помощью портативного рН-метра Hanna.

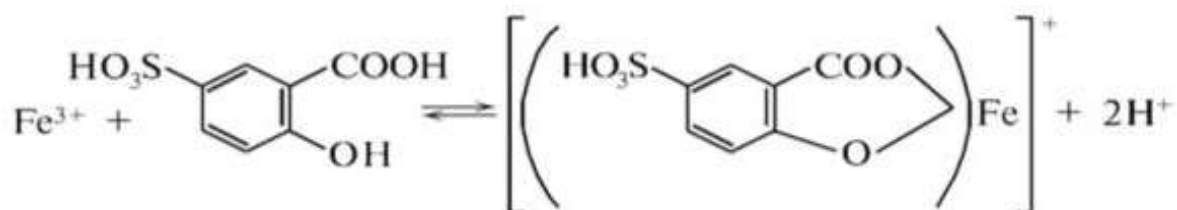
Определения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  проводили фотометрическим методом, основанным на прямой зависимости оптической плотности растворов (D) от концентрации в них растворенных веществ (C) [7]. Для определения использовался диэтилдитиокарбаматный метод, основанный на образовании при взаимодействии катионов меди (II) с диэтилдитиокарбаматом натрия в слабоаммиачном растворе комплексного соединения диэтилдитиокарбамата меди желто-коричневого цвета (приложение 4) [9]:



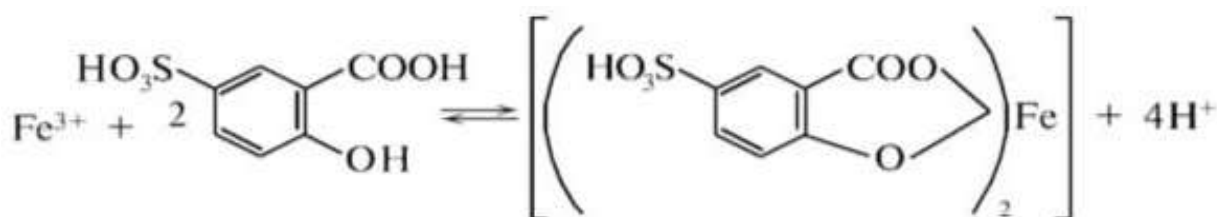
Для определения готовится серия стандартных растворов с известной концентрацией меди, в которых после образования окрашенного комплекса определяется значение оптической плотности и строится график зависимости  $D = f(C)$ , по которому после аналогичной обработки определяется концентрация ионов меди в исследуемом растворе [23].

Для определения суммарного содержания в растворе ионов железа II и III использовали фотометрический сульфосалицилатный метод (приложение 5) [7]. Он основан на способности сульфосалициловой кислоты образовывать окрашенные комплексы различного состава при разных значениях pH [9]:

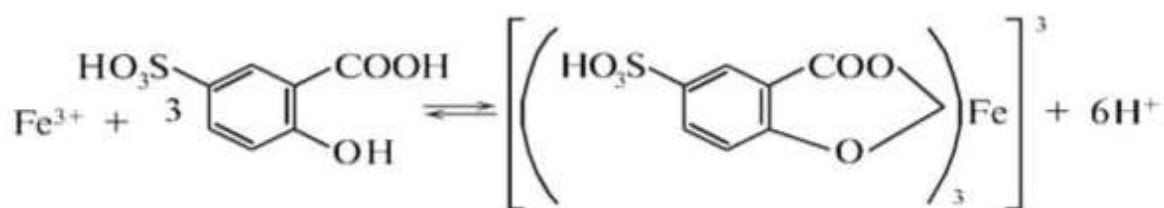
- при pH = 1,8 – 2,5 образуется красно – фиолетовый комплекс с соотношением железо: реагент 1:1 ( моносульфосалицилат железа)



- при pH = 4 – 7 преобладает коричневато – оранжевый комплекс дисульфосалицилата железа



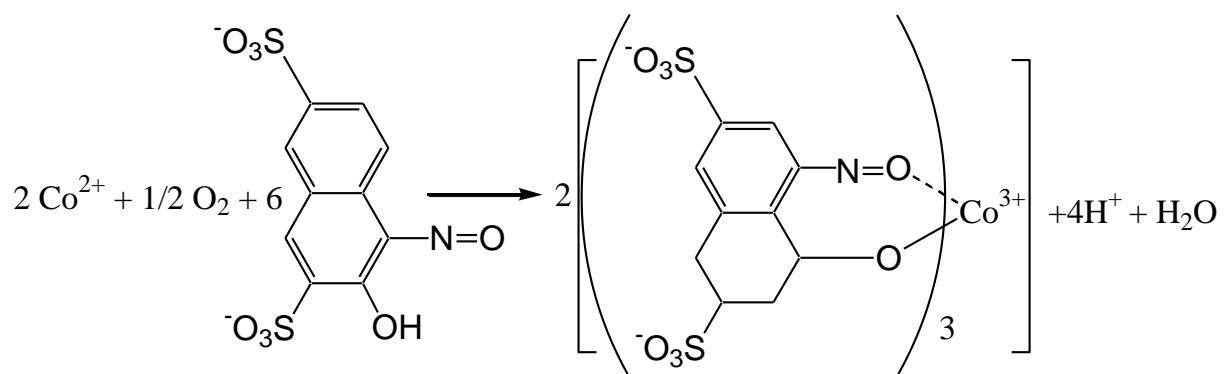
- при pH = 8 – 10 устойчив желтоватый комплекс с соотношением компонентов 1:3 (трисульфосалицилат железа)



При pH = 12 сульфосалицилаты начинают разрушаться с выделением осадка Fe(OH)<sub>3</sub>.

Для определения суммарного содержания железа в растворе сначала проводят окисление  $\text{Fe}^{2+} - 1 e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ .

Определение кобальта проводили фотометрическим методом с помощью нитрозо–R–соли, с которой катионы кобальта (II) образуют окрашенные в красный цвет комплексные соединения (приложение 6) [7]:



Для устранения мешающего влияния ионов никеля и железа, с которыми нитрозо-*R*-соль может образовывать коричнево-желтые комплексные соединения, анализируемый раствор кипятят с разбавленной азотной кислотой, при этом происходит окисление  $\text{Co}^{2+} - 1e \rightarrow \text{Co}^{3+}$ , сопровождающееся образованием более прочного комплексного соединения красного цвета. Данный метод позволяет обнаружить 1 мкг кобальта в присутствии 100 мкг меди и 1000 мкг железа [9].

### ГЛАВА 3 ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕК ГОРОДА УСТЬ-КАТАВА

Общие гидрохимические показатели речных вод не только определяют общий гидрохимический статус реки и возможности их хозяйственного использования, но и выступают в качестве важнейшего фактора, влияющего на состояние и накопление в водной среде поступающих в нее загрязнителей, прежде всего – тяжелых металлов.

Для выполнения анализа в сентябре, ноябре и январе отбирались смешанные пробы поверхностных вод исследуемых рек:

- проба №1 – вода реки Юрюзань, отобранная до прохождения реки через зону промышленного предприятия ФГУП «Усть-Катавский вагоностроительный завод» (УКВЗ);

- проба №2 – вода реки Юрюзань, отобранная после прохождения реки через зону УКВЗ;

- проба №3 – вода реки Катав.

Величина рН природных вод является показателем, регулирующим миграционную способность тяжелых металлов в водной экосистеме. В кислой среде металлы переходят в растворенную форму и характеризуются высокой миграционной способностью и доступностью для гидробионтов. В щелочной среде происходит переход металлов в нерастворенную форму гидроксидов, снижение их миграционной способности и доступности.

Результаты определения значений водородного показателя для исследуемых вод и его изменения по периодам приведены на рисунке 4.

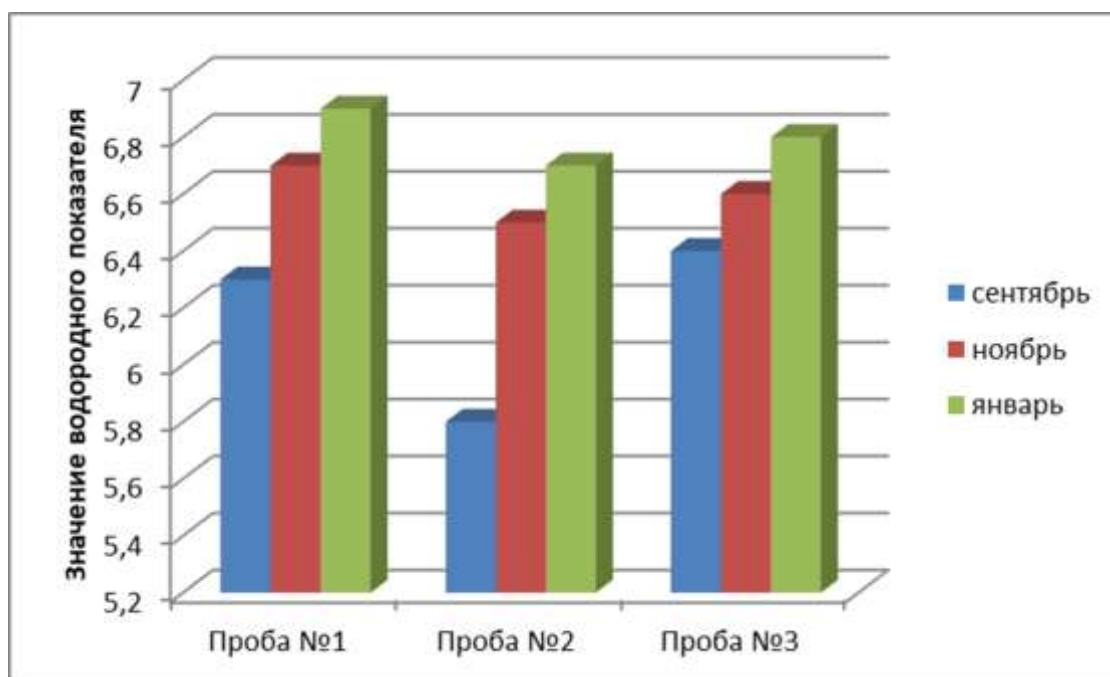


Рис. 4. Изменение значения водородного показателя исследуемых вод

Результаты определения показывают, что все исследуемые воды характеризуются кислым и слабокислым характером среды. К зиме происходит смещение величины рН и приближение вод к нейтральным значениям. Наименьшими значениями характеризуются в сентябре месяце воды реки Юрюзань после прохождения зоны УКВЗ, что может быть обусловлено более активным протеканием биологических процессов при повышении температуры воды. В целом все показатели соответствуют предъявляемым нормативам (рН 6-8). В то же время, данные воды могут характеризоваться высокой миграционной способностью металлов.

Содержание растворенного в воде кислорода – важнейший гидрохимический показатель, обуславливающий окислительно-восстановительный потенциал среды и формирование аэробных или анаэробных условий, что обуславливает существование ионов тяжелых металлов в окисленной (связанной) или восстановленной (миграционно способной) форме. Кроме того, содержание растворенного кислорода регулирует активность протекания биохимических процессов, обеспечивающих преобразование и транспорт вещества.

Результаты определения растворенного в воде кислорода по методу Винклера приведены на рисунке 5.

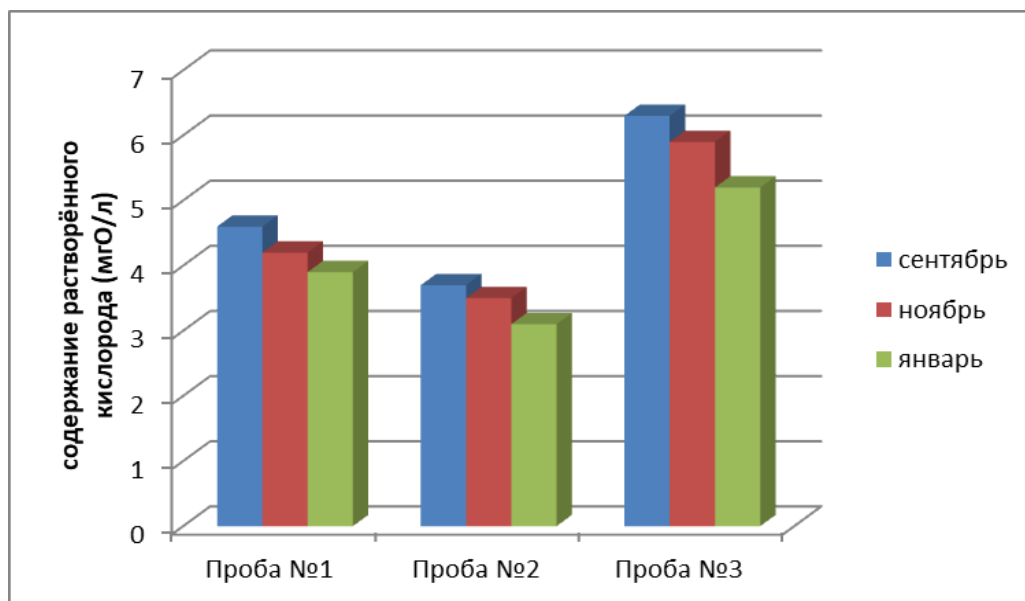


Рис. 5. Изменение содержания растворённого в воде кислорода в исследованных пробах

Все исследуемые пробы характеризуются максимумом содержания растворенного в воде кислорода в сентябре месяце. К январю происходит незначительное уменьшение данного показателя, что может быть связано с протеканием процессов окисления в осенний период. При этом, данные изменения незначительны, что может быть связано с проточным режимом и постоянным обновлением воды реки, в результате которого загрязнители не накапливаются в воде, и происходит обновление кислорода.

Наибольшее содержание растворенного кислорода во все периоды отмечено в водах реки Катав, которая менее подвержена антропогенному воздействию. Наименьшее содержание отмечается в водах реки Юрюзань после прохождения водами зоны УКВЗ. Возможным объяснением данного снижения может быть некоторое повышение температуры воды при прохождении через зону предприятия, что приводит к некоторому снижению показателя. В то же время, снижение не значительное, и не

может свидетельствовать о негативном воздействии данного предприятия на воды реки.

В целом показано, что воды реки Катав и реки Юрюзань в пробе 1 в осенний период по содержанию растворенного кислорода соответствуют нормативам качества (4 мгО/л) [35], но в зимний период происходит снижение ниже нормативов (6 мгО/л) [35]. Воды реки Юрюзань в пробе №2 ниже показателей качества за все время.

Значение жесткости воды является одним из основных показателей, определяющих возможности применения воды, особенно, для технических целей. Результаты определения данного показателя, полученные методом комплексонометрического титрования, приведены на рисунке 6.

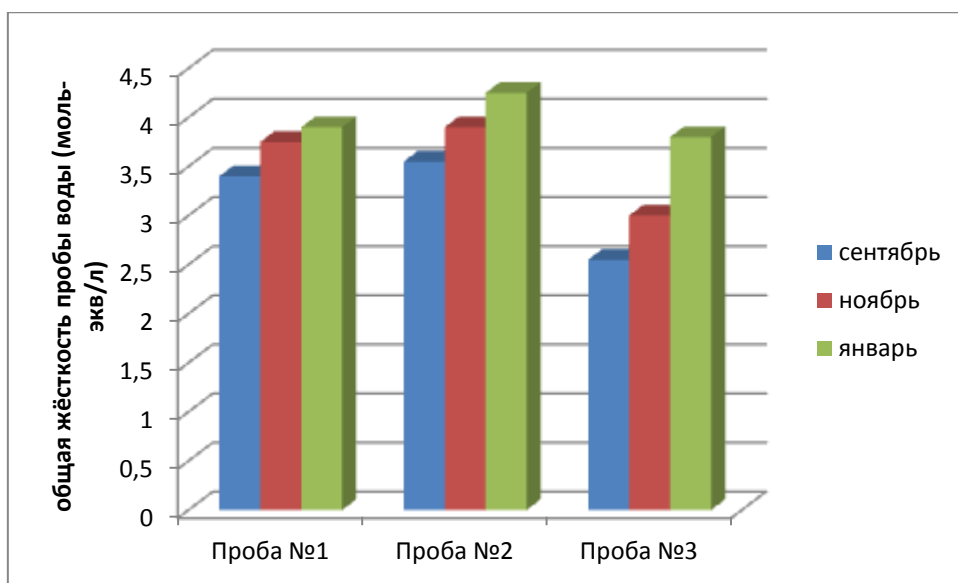


Рис. 6. Изменение показателя жесткости воды в исследованных пробах

Исследуемая вода характеризуется как вода средней жесткости. По мере прохождения через зону УКВЗ значение показателя практически не изменяется. Наименьшей жесткостью, особенно в осенний период, характеризуется вода реки Катав. К зиме происходит незначительное для вод реки Юрюзань и в 1,5 раза для реки Катав возрастание величины жесткости.



Величина перманганатной окисляемости показывает наличие в воде легко окисляемых восстановителей и считается одним из косвенных показателей содержания в воде органических веществ.

Результаты анализа величины перманганатной окисляемости по методу Кубеля приведены на рисунке 7.

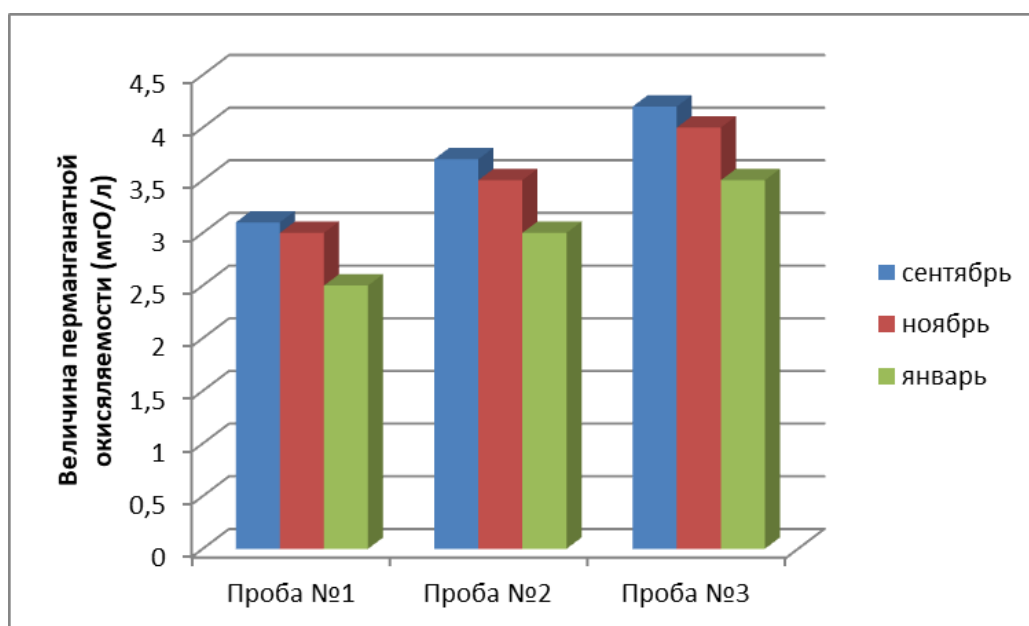


Рис. 7. Изменение величины перманганатной окисляемости исследуемых вод

Для всех исследуемых вод характеризуется незначительное снижение величины перманганатной окисляемости от сентября к январю, что может быть обусловлено процессами разложения первичного органического вещества с образованием более легко окисляемых органических соединений. При этом, также, как для величин бихроматной окисляемости, наибольшими значениями характеризуются воды реки Катав, а наименьшими – реки Юрюзань до прохода зоны УКВЗ.

В то же время, для всех исследованных вод не выявлено превышения нормативных показателей по величине перманганатной окисляемости (4-6 мг О /л) [35].

Величина бихроматной окисляемости (ХПК) является показателем, наиболее полно показывающим содержание в воде органических веществ – восстановителей, в том числе, трудноокисляемых:

Результаты определения величины дихроматной окисляемости приведены на рисунке 8.

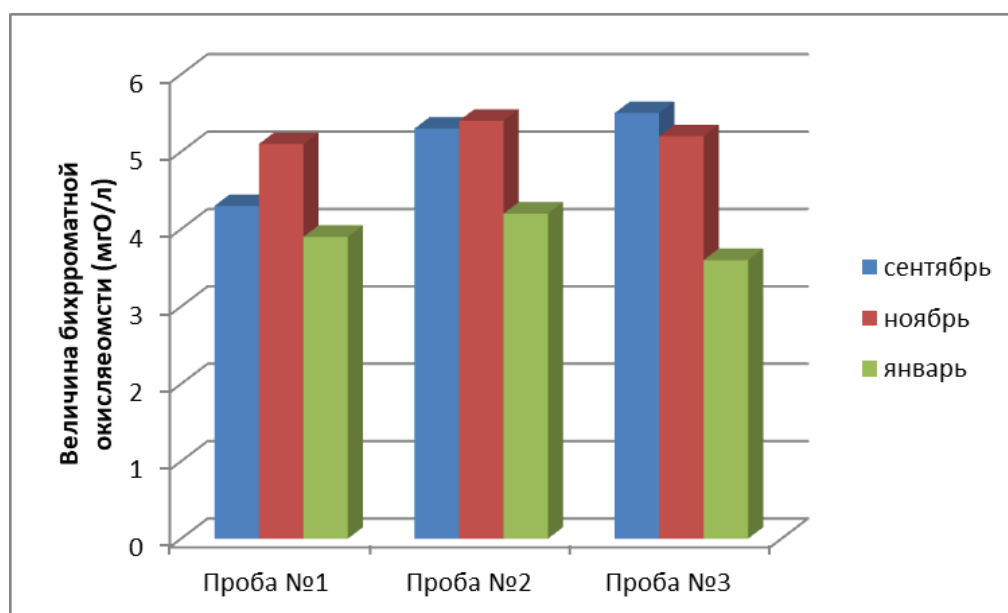


Рис. 8. Изменение величины бихроматной окисляемости исследуемых вод

Анализ показывает, что для вод реки Юрюзань в ноябре месяце происходит незначительное увеличение величины бихроматной окисляемости. Возможно, что к ноябрю в воде накапливается большее количество трудно окисляемых органических соединений при разложении растительных останков.

К январю данное значение во всех водах снижается, что связано как с прекращением биологических процессов, так и с естественным обновлением воды. Незначительное повышение величины бихроматной

окисляемости после прохождения зоны УКВЗ также может быть связано с повышением температуры воды и интенсификацией биологических процессов. Наибольшими значениями величин бихроматной окисляемости характеризуются воды реки Катав, для экосистемы которых характерна наибольшая интенсивность протекания биологических процессов и резкое падение величины бихроматной окисляемости в зимний период.

Для установления возможной степени загрязнения вод тяжелыми металлами были определены количественные содержания в воде катионов меди, общего железа и кобальта. Для определения использовался фотометрический метод анализа. Результаты, полученные при определении количественного содержания меди и железа, приведены на рисунках 9 и 10.

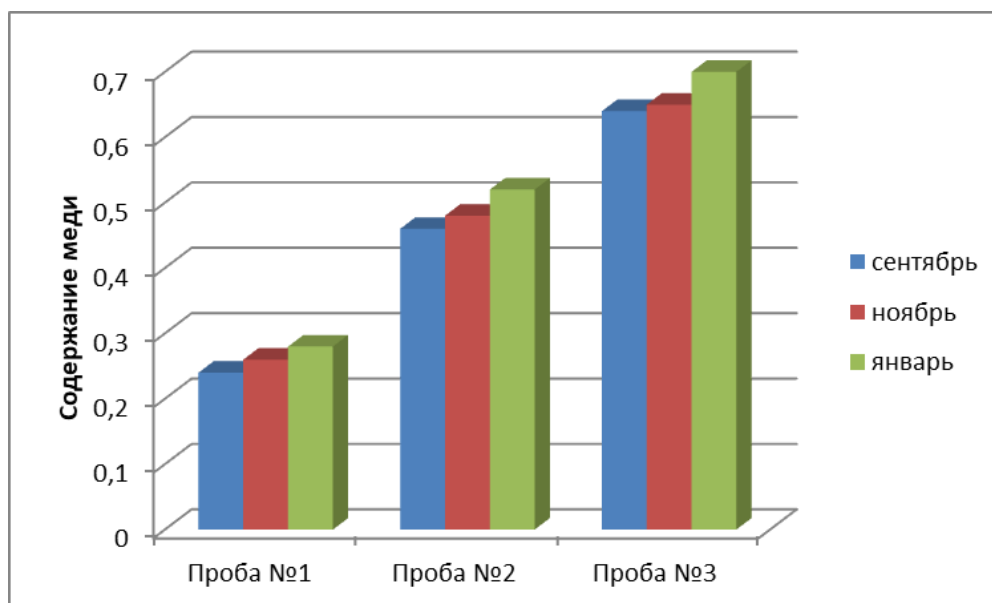


Рис. 9. Изменение содержания меди в исследуемой воде

Для всех исследованных вод не выявлено превышений по меди (1 мг/л) [35] ни для одной из исследованных проб. Наибольшими значениями по содержанию меди характеризуются воды реки Катав, наименьшими – воды реки Юрюзань в пробе 1. К зимнему периоду

наблюдается незначительное равномерное повышение содержания меди в воде, что может быть обусловлено разложением органического вещества, связывающего ионы меди в прочные комплексные соединения.

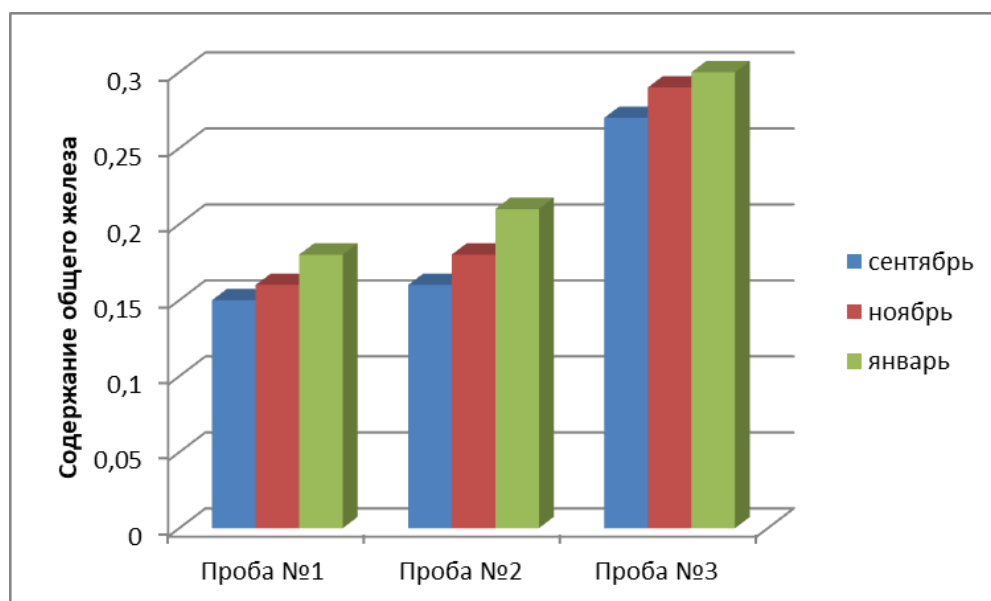


Рис. 10 Изменение содержания общего железа в исследуемой воде

Аналогичные тенденции установлены для содержания в воде общего железа. Ни одна из проб не показала превышений величин ПДК по общему железу (0,3 мг/л) [35]. Наибольшими значениями характеризуются воды реки Катав, наименьшими – воды реки Юрюзань в пробе 1. К зимнему периоду наблюдается незначительное равномерное повышение содержания общего железа, которое, также как и медь, способно к комплексообразованию с органическими соединениями.

Исследование проб воды на содержание в ней ионов  $Co^{2+}$  показало отсутствие в воде этого элемента в определяемых используемым методом количествах.

### Выводы по третьей главе

По результатам анализа гидрохимических показателей вод рек Юрюзань и Катав в черте города Усть-Катав можно сделать ряд выводов.

1. Все исследуемые показатели под рек Юрюзань и Катав соответствуют нормативным показателям за исключением величины содержания растворенного кислорода в реке Юрюзань после прохождения зоны УКВЗ.

2. К зимнему периоду во всех исследуемых водах происходит снижение таких гидрохимических показателей, как содержание растворенного кислорода и окисляемость воды. Содержание остальных показателей возрастает.

3. Воды реки Катав, наряду с большим содержанием растворенного кислорода, характеризуются большими значениями химического потребления кислорода, т.е. трудноокисляемого органического вещества.

4. После прохождения воды реки Юрюзань через зону предприятия УКВЗ происходит незначительное снижение качества воды, которое может быть обусловлено повышением температуры воды.

## ГЛАВА 4 МЕТОДИЧЕСКОЕ СОПРОВОЖДЕНИЕ ПРОЕКТНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ОБУЧАЮЩИХСЯ

### 4.1 Значение проектной деятельности для обучающихся

В настоящее время в образовании происходит переход от «знаниевой» парадигмы к «компетентностной». На первый план выходит овладение универсальными учебными действиями, которые можно сгруппировать в четыре основных блока: личностные, регулятивные (включая саморегуляцию), познавательные, коммуникативные действия.

Самостоятельная деятельность обучающихся заключается в том, что она формирует их активную, самостоятельную и инициативную позицию, развивает общеучебные, исследовательские, рефлексивные умения и навыки, формирует компетенции, т.е. умения, непосредственно сопряженные с опытом их применения в практической деятельности. Она приоритетно нацеливает на развитие познавательного интереса обучающихся, а также реализует принцип связи обучения с жизнью.

Цели проектной деятельности:

1. совместный поиск обучающимися и педагогами новых комплексных знаний, овладение умениями использовать эти знания при создании своего интеллектуального продукта, востребованного сообществом;
2. формирование ключевых компетенций, необходимых каждому члену современного общества, воспитание активного ответственного гражданина и творческого созидателя;
3. формирование у обучающихся практических навыков по предмету;
4. переход от традиционных образовательных форм к сотрудничеству, партнерству учителя и ученика.

Задачи проектной деятельности:

- 1) укрепление, совершенствование и дальнейшее творческое развитие сложившейся в школе системы проектной деятельности;
- 2) расширение области тематического исследования в проектной деятельности;
- 3) поиски новых направлений и форм творческого проектирования;
- 4) расширение границ практического использования проектных работ обучающихся;
- 5) укрепление престижа участия в проектной деятельности, воспитание сознательного, ответственного отношения к занятиям в проектно – образовательной сферах [6].

#### **4.2 Сопровождение проектной деятельности обучающегося**

При прохождении педагогической практики в МАОУ «Лицей №82 г. Челябинска» было проведено сопровождение проектной деятельности обучающейся 9 класса Комаровой Ксении Ивановны по теме: «Оценка качества воды реки Миасс города Челябинска».

Осуществление проектной деятельности включает в себя реализацию четырех основных этапов: поисковый, конструкторский, технологический, заключительный.

Целью поискового метода является выявление индивидуальных интересов обучающегося, его знаний и умений, планирование индивидуальной проектной деятельности. В связи с этим на поисковом этапе осуществляются следующие виды деятельности:

1. Выбор темы исследования: «Оценка качества воды реки Миасс города Челябинска». Выбор темы был осуществлен после решения обучающейся ситуационных задач.

- а) Два друга юных химика Павел и Игорь заинтересовались чистотой воды в реке, протекающей в их городе. Каждый из них взял пробы воды

недалеко от своего дома, и результаты анализа у ребят значительно отличались. Как можно объяснить данное явление?

б) Если бы я был директором промышленного предприятия... Представьте, что каждый из вас – директор какого-то промышленного предприятия. Что бы вы сделали как директор, чтобы добиться наибольшей степени очистки сточных вод вашего предприятия от тяжелых металлов? Какие методы очистки вы бы выбрали?

2. Определение проблемы, предмета и объекта исследования. На основе заинтересовавшей ученицей темы была выдвинута проблема: оценка качества воды реки Миасс города Челябинска. Проблема была выдвинута после прочтения обучающейся статьи об экологическом состоянии реки Миасс. Объектом исследования являлась река Миасс в черте города Челябинска.

Пробы воды были отобраны в двух точках: Metallургический район города Челябинска и с. Долгодеревенское Сосновского района города Челябинска. Выбор районов исследования объяснялся тем, что степень их промышленной и транспортной нагрузки достаточно сильно различается.

Предметом исследования являлись гидрохимические параметры воды реки Миасс (жесткость воды, цветность, содержание ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ).

3. Постановка целей и задач исследования.

Целью работы является оценка качества проб воды реки города Миасс в выбранных участках.

Задачи исследования были направлены на достижение цели.

а) По литературным источникам изучить особенности формирования гидрохимического режима рек.

б) Провести анализ воды реки Миасс на выбранных точках по исследуемым показателям.

в) Сравнить полученные результаты анализа проб с нормативными значениями.



г) На основании выявленных данных сделать вывод о степени чистоты воды.

4. Определение актуальности исследования. Актуальность выбранной тематики исследования определялась тем, что вода данной реки используется человеком как питьевой ресурс, в сельскохозяйственных целях, также качественный состав воды реки влияет на водные и неводные экосистемы, населяющие реку или ее прибрежные территории.

На конструкторском этапе были осуществлены различные виды деятельности.

1. Планирование технологического этапа. Для определения выбранных на основе анализа литературных источников параметров для анализа проб воды, совместно ученицей были изучены методики определения жёсткости, цветности воды и содержания ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

2. Ознакомление со структурой исследовательской работы. Структура исследовательской работы представляет собой: титульный лист, содержание, литературный обзор, практическая часть, список литературы.

3. Составление плана индивидуальной работы (таблица 1).

Таблица 1

**План индивидуальной работы по осуществлению проектной деятельности ученицей 9 класса**

Сроки	Виды деятельности	Деятельность обучающегося	Формы работы
1	2	3	4
1 неделя	Выбор темы проекта, поиск литературы по данной теме, определение целей, задач исследования, выбор предмета и объекта.	Выбор темы проекта: «Оценка качества воды реки Миасс города Челябинска, определены цели задачи, предмет, объект исследования»	Индивидуальная, консультации
2 неделя	Отбор методов исследования на основе литературных источников, разработка плана эксперимента.	Анализ основных гидрохимических показателей оценки качества природных вод, выбор методик проведения эксперимента	Индивидуальная работа, консультации

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
2 неделя	Проведение эксперимента	Определение визуальным методом цветности воды, определение жесткости воды методом титриметрии, определение содержания ионов $\text{Cu}^{2+}$ фотометрическим методом	Работа на базе естественно-технологического факультета
3 неделя	Обработка данных	Расчеты по формулам	Индивидуальная работа
4 неделя	Оформление результатов	Анализ литературных источников, оформление результатов эксперимента, подведение итогов работы	Оформление отчета

Целью технологического этапа является совершенствования у обучающейся навыков самостоятельного выполнения лабораторного эксперимента, углубление его теоретических знаний по предмету. На данном этапе совместно с обучающейся были осуществлены виды исследовательской деятельности:

1. Подбор необходимых методик эксперимента.
2. Подготовка необходимого оборудование и реактивов, приготовление растворов необходимых для реализации эксперимента.
3. Проведение химического эксперимента (определение цветности и жесткости воды, а также содержание ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ). Перед химическим экспериментом был проведен инструктаж по технике безопасности проведения химического эксперимента, знакомство с лабораторным оборудованием, была осуществлена помощь ученице в осуществлении эксперимента.

Целью заключительного этапа являлось развитие у обучающейся следующих умений и навыков: выделять главное, обобщать, структу-

рировать, грамотно выражать свои мысли. На данном этапе были реализованы следующие виды деятельности.

1. Анализ полученных результатов. Совместно с ученицей были проведены нужные математические расчеты, построены нужные графики и диаграммы.

2. Подведение итогов исследования. Совместно с ученицей были сформулированы выводы по работе.

3. Оформление исследовательской работы. Обучающейся самостоятельно был написан бумажный вариант проектной работы, подготовлен доклад, была осуществлена корректировка работы.

Таким образом, были определены показатели жёсткости, цветности проб воды, а также содержание в них ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , сделаны выводы о качестве воды реки Миасс города Челябинска соответственно в двух точках: Metallургического района и с. Долгодеревенское Сосновского района. Проведено знакомство с техникой безопасности при работе в химической лаборатории, а также с новыми методами выполнения химического эксперимента.

Проектная работа была представлена на региональном этапе олимпиады по экологии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

При выполнении работы проведен анализ литературного материала, посвященного формированию химического состава речных вод. В результате проведенного исследования вод рек Юрюзань и Катав на территории города Усть-Катав, определены основные гидрохимические показатели: содержание растворенного кислорода в воде, водородная жесткость, перманганатная и дихроматная окисляемость, а также содержание в воде ионов железа, меди и кобальта. Рассмотрено изменение исследуемых показателей при переходе от осеннего к зимнему периоду. Материалы работы использованы при организации проектной деятельности обучающихся.

По материалам работы можно сделать ряд выводов.

1) В формировании химического состава речных вод участвует набор географических, геологических, химических, физических и биологических факторов, среди которых преобладают климат, химический состав почв и минералов.

2) Все исследуемые показатели под рек Юрюзань и Катав соответствуют нормативным показателям за исключением величины содержания растворенного кислорода в реке Юрюзань после прохождения зоны УКВЗ.

3) К зимнему периоду во всех исследуемых водах происходит снижение таких гидрохимических показателей, как содержание растворенного кислорода и окисляемость воды. Содержание остальных показателей возрастает.

4) Воды реки Катав, наряду с большим содержанием растворенного кислорода, характеризуются большими значениями химического потребления кислорода, т.е. трудноокисляемого органического вещества.

5) После прохождения воды реки Юрюзань через зону предприятия УКВЗ происходит незначительное снижение качества воды, которое может быть обусловлено повышением температуры воды..

6) Разработано методическое сопровождение проектной деятельности обучающихся по теме «Оценка качества воды реки Миасс города Челябинска» с учащимися МАОУ «Лицей №82 г. Челябинска».

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Абдуев, М.А. Современные изменения гидрохимического режима рек Азербайджана [Текст] // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2011. – Вып. 17. – №1. – С. 231-240.
2. Аксенов, В.И. Водное хозяйство промышленных предприятий [Текст] / В.И. Аксенов, М.Г. Ладыгичев, И.И. Ничкова, В.В. Никулин, С.Э. Кляйн, Е.В. Аксенов. – М: Теплотехник, 2005. – Кн. 1. – 640 с.
3. Алекин, О.А. Основы гидрохимии [Текст] / О.А. Алекин. – Л.: Гидрометеорол. изд-во, 1970. – 443 с.
4. Алыкова, Т.В. Химический мониторинг объектов окружающей среды [Текст] / Т.В. Алыкова – Астрахань: Изд-во Астрах. гос. пед. ун-та., 2002. – 210 с.
5. Андреева, М. А. Реки Челябинской области [Текст] / М.А. Андреева, В.Б. Калишев. – Челябинск: ЧГПИ, – 1991. – 104 с.
6. Аранская, О.С. Проектная деятельность школьников в процессе обучения химии: 8-11 класс. [Текст] / О. С. Аранская, И. В. Бурая. – М.: Вентана-Граф, 2005. – 288 с.
7. Бабкина, С.С. Определение и прогнозирование содержания ионов тяжелых металлов в природной воде на примере меди, цинка, железа и марганца [Текст] / С.С. Бабкина // Ученые записки Казанского университета. – 2013. – Т. 155. – Кн.1. Естественные науки. – С. 87-94.
8. Барышников, И.И. Тяжелые металлы в окружающей среде – проблема экологической токсикологии [Текст] / И.И. Барышников // Экологическая химия. – 1997. – №6. – С.102–105.
9. Бородатый, И.Т. Методическое руководство по анализу природных и сточных вод [Текст] / И.Т. Бородатый, Л.Н. Исаева, И.В. Рыбалко. – Челябинск, Южно-Уральское кн. изд-во, 1973. – 189 с.

10. Брукс, Р.Р. Загрязнение микроэлементами [Текст] / Р.Р. Брукс // в кн. Бокрис Дж. Химия окружающей среды. – М.: Химия, 1982. – С. 371–413.
11. Воронина, Т.В. Гидрохимические особенности речных и озерных вод Урала и Приуралья [Текст] / Т.В. Воронина // Вестник Башкирского университета. – 2012. – Т.17. – №1. – С.110-112.
12. Гагарина, О.В. Обзор методов комплексной оценки качества природных вод [Текст] / О.В. Гагарина // Вестник Удмурдского университета. – 2005. – №11. – С.45-58.
13. Гуман, О.М. Эколого-гидрохимические особенности современных техногенных водоёмов (на примере уральского региона) [Текст] // Вестник ВГУ. Серия: Геология. – 2018. – №1. – С.148-154.
14. Гусева, Т.В.. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды [Текст] / Т.В. Гусева, Я.П. Молчанова, Е.А. Заика. – М.: Эколайн, 2000. – 87 с.
15. Другов, Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе [Текст] / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – СПб.: «Анатолия», 2002. – 755с.
16. Жанабергенова, Д. Р. Интегральная оценка качества воды [Текст] / Д.Р. Жанабергенова, О.В. Снежкина // Молодой ученый. – 2015. – № 3. – С. 336-338.
17. Зарубина, Р.Ф. Анализ и улучшение качества природных вод. [Текст] / Р.Ф. Зарубина, Ю.Г. Копылова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2007. – Ч.1. – 168 с.
18. Ильин, В.Б. Экология промышленных городов / В.Б. Ильин // Тяжелые металлы и радионуклиды в экосистемах. – 1994.– С.42-48.
19. Ильинский, В.Г. Химическое загрязнение природных вод [Текст] / В.Г. Ильинский, Е.А. Аношин // Успехи современного естествознания. – 2011. – №7. – С. 116.
20. Калишев, В.Б. Реки Челябинской области / В.Б. Калишев, М.А. Андреева. – Челябинск: Абрис, 2013. – 152 с.

21. Кузьмина, И.А. Содержание растворенного кислорода в воде [Текст] / И.А. Кузьмина. – Великий Новгород: НовГУ, 2007. – 12 с.
22. Колобовский, Е.Ю. Изучаем малые реки [Текст] / Е.Ю. Колобовский. – Ярославль: Академия развития: Академия Холдинг, 2004 – 224 с.
23. Кужина, Г.Ш. Исследование содержания тяжелых металлов в верхнем течении реки Урал [Текст] / К.Ш. Кужина // Вестник ОГУ. – 2010. – №1. – С. 106-109.
24. Лаптев, Ф.Ф. Анализ воды [Текст] / Ф.Ф. Лаптев. – М.: Госгеолтехиздат, 1955. – 144 с.
25. Логинова, Е.В. Гидроэкология [Текст] / Е.В. Логинова, П.С. Лопух. – Минск: БГУ, 2011. – 300 с.
26. Мур, Дж. Тяжелые металлы в природных водах [Текст] / Дж. Мур, С. Рамамурти. – М.: Мир, 1987. – 286 с.
27. Никаноров, А.М. Гидрохимия [Текст] / А.М. Никаноров. – СПб: Гидрометеоиздат, 2001. – 444с.
28. Никаноров, А.М. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах [Текст] / А.М. Никаноров, А.В. Жулидов. – СПб.: Гидрометеоиздат, 1991. – 312 с.
29. Баренбойм, Г.М. Некоторые научно-технологические проблемы проектирования, создания и функционирования систем мониторинга водных объектов [Текст] / Г.М. Баренбойм, Е.В. Веницианов, В.И. Данилов-Данильян // Вода: химия и экология . – 2008 . –№1. – С. 3-10.
30. Остроумов, С.А. Сохранение качества и совершенствование системы принципов анализа экологической опасности антропогенных воздействий на водные экосистемы [Текст] / С.А. Остроумов // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2004. – Т.6. – №6. – С. 617-632.



31. Пивоваров, Ю.П. Экологические и гигиенические проблемы обусловленные антропогенным загрязнением [Текст] / Ю.П. Пивоваров // Вестник РГМУ. – 2006. – №4 (51). – С. 80-84.
32. Посохов, Е.В. Ионный состав природных вод. Генезис и эволюция [Текст] / Е.В. Посохов. – Л.: Гидрометеоиздат, 1985. – 254 с.
33. Попов, А.Н. Исследование трансформации соединений металлов в поверхностных водах [Текст] / А.Н. Попов, О.В. Беззапонная // Водные ресурсы. – 2004. – Т. 31, –№ 1. – С. 46–50.
34. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.1315-03. [Электронный ресурс] / Министерство здравоохранения Российской Федерации, 2003. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901862249>, свободный. – Загл. с экрана.
35. Родионов, А.И. Техника защиты окружающей среды [Текст] / А.И. Родионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торочешников. – М.: Химия, 1989. – 512 с.
36. Скурлатов, Ю.И. Введение в экологическую химию [Текст] / Ю.И. Скурлатов, Г.Г. Дука, А. Мизити. – М.: Высш. школа, 1994. – 400 с.
37. Учватов, В.П. Оценка антропогенного воздействия на химический состав речных вод [Текст] / В.П. Учватов, Г.К. Булаткин // Водные ресурсы. – 1985. – №5. – С. 135-141.
38. Фелленберг, Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию [Текст] / Г. Фелленберг. – М.: Мир, 1997. – 227 с.
39. Чибисова, Н.В. Экологическая химия [Текст] / Н.В. Чибисова, Е.К. Долгань. – Калининград: Изд-во Калининградского университета, 1998. – 113 с.

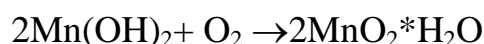
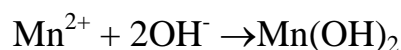
40. Челябинская область. Краткий географический справочник [Текст] / Челябинск: Версия, 1995. – 45с.
41. Шикломанов, И.А. Антропогенные изменения водности рек [Текст] / И.А. Шикломанов. – Л.: Гидрометеиздат, 1979. – 298 с.
42. Шустов, С.Б. Химические основы экологии [Текст] / С.Б. Шустов, Л.В. Шустова. – М.: Просвещение, 1995. – 240 с.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

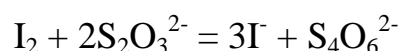
## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

### Определение содержания растворённого кислорода

Метод Винклера основан на способности гидроксида марганца окисляться в щелочной среде до гидроксида марганца (IV), количественно связывая при этом кислород:



В кислой среде гидроксид марганца (IV) вновь переходит в  $\text{Mn}^{2+}$ , окисляя при этом эквивалентное связанному кислороду количество иодид-иона. Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия:



Предел обнаружения кислорода 0,05 мг/л.

Реактивы.

1. Сульфат или хлорид марганца (II). Растворяют 400 г  $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (или 480 г  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Фильтруют через бумажный фильтр и сливают через сифон после полного отстаивания осадка.

2. Щелочной расвор йодида калия.

1. Растворяют 150 г йодида калия в 150 мл дистиллированной воды.

При подкислении разбавленный раствор не должен выделять йода.

2. Растворяют 500 г гидроксида натрия или 700 г гидроксида калия в 500 мл дистиллированной воды.

3. Оба раствора смешивают и доводят объем до 1 л.

3. Хлороводородная кислота (HCl), раствор 2:1.

4. Тиосульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), 0,03 N раствор.

5. Крахмал, 0,5% раствор.

Методика определения.

При взятии пробы на кислород соблюдают все меры предосторожности против попадания в пробу атмосферного воздуха. Пробу отбирают в кислородную склянку на 100–200 мл с притертой пробкой. При взятии пробы на кислород с помощью барометра резиновую трубку опускают до дна склянки, пропуская несколько объемов воды, и наполняют так, чтобы вода переливалась через край.

Можно отбирать пробу следующим образом. Склянку с грузом и закрытой пробкой опускают на требуемую глубину, открывают пробку привязанным к пробке шнуром и держат на намеченной глубине до прекращения выходам пузырьков воздуха. Вынутая склянка должна быть наполнена до краев.

Кислород фиксируют на месте тотчас же после отбора пробы.

Для этого вводят пипеткой 1 мл раствора сульфата или хлорида марганца и 1 мл щелочного раствора йодида калия на 100–150 мл пробы (объем вылившейся жидкости собрать и измерить). После введения реактивов закрывают склянку пробкой, следя за тем, чтобы в ней не осталось пузырьков воздуха. Затем содержимое тщательно перемешивают многократным перевертыванием склянки. В таком состоянии пробу можно оставить для транспортировки, но не больше, чем на 1 сутки.

Перед титрованием (осадок должен хорошо осесть) приливают 5 мл соляной кислоты (2:1), при этом часть жидкости сливается через край, что не имеет значения для определения.

Склянку закрывают пробкой (воздуха под пробкой не должно быть), и содержимое тщательно перемешивают; осадок гидроксида марганца, выпавший в щелочной среде, растворяется, окисляя образующийся в результате реакции йод, выделившийся йод окрашивает раствор в желтый цвет.

После этого всю пробу переливают в колбу на 250–300 мл и быстро титруют 0,02 N раствором тиосульфата натрия при непрерывном перемешивании до слабо желтого цвета, после чего прибавляют 1 мл 0,5%

раствора крахмала и продолжают по каплям титровать до исчезновения синей окраски. Окраска должна исчезнуть от 1 капли раствора тиосульфата натрия.

Содержание растворенного кислорода в воде (мг/мл) рассчитывается по формуле (1):

$$X = A * N * 8 * 1000 / V_1 - V_2, \quad (1)$$

где  $A$  – объем раствора тиосульфата натрия, затраченного на титрование пробы, мл;  $N$  – концентрация раствора тиосульфата натрия с учетом поправки;  $8$  – молярная масса эквивалента кислорода, соответствующая 1 мл 1  $N$  раствора тиосульфата натрия,  $V_1$  – объем пробы в склянке, мл;  $V_2$  – объем воды, вылившейся при введении реактивов для фиксации кислорода, мл.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### Определение биологического потребления кислорода (перманганатная окисляемость)

Метод Кубеля 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.

Реактивы.

1. Дистиллированная вода ( $H_2O$ )
2. Раствор серной кислоты ( $H_2SO_4$ ) 1:3
3. Раствор серной кислоты ( $H_2SO_4$ ) 1:15
4. Раствор щавелевой кислоты ( $H_2C_2O_4$ ) 0,01 Н
5. Растворы перманганата калия ( $KMnO_4$ ) 0,1Н и 0,01 Н

Методика 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.

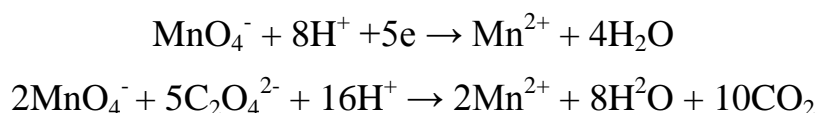
Смесь нагревают так, чтобы она закипела не более чем через 5 минут и кипятят точно 10 минут, закрыв маленькой конической воронкой для уменьшения испарения.

К горячему раствору прибавляют 10 мл 0,01 Н раствора щавелевой кислоты. Обесцвеченную горячую (80-90°C) 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:



Величину перманганатной окисляемости (мг О/л) рассчитывают по формуле (2):

$$X = (A-B) * K * 0,01 * 8 * 1000 / V, \quad (2)$$

где А – объем 0,01 Н 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.

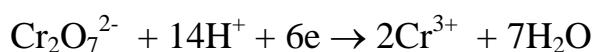
Если поправочный коэффициент раствора перманганата калия имеет значение от 0,995 до 1,005, то при вычислении результатов его можно не учитывать (то есть принять равным 1).



## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

### Определение химического потребления кислорода (бихроматной окисляемости)

Бихромат при кипячении в сернокислой среде окисляет большинство органических веществ. Избыток бихромата определяется титрованием. Для повышения полноты окисления органических веществ добавляют сульфат серебра в качестве катализатора.



#### Реактивы.

1. Бихромат калия 0,25 Н основной раствор: 12,258 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ч.д.а., предварительно высушенного в течение 2 часов при 105 °С, растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л.

2. Бихромат калия 0,025 Н раствор: 100 мл 0,25 Н раствора бихромата калия разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

3. Серная кислота ч.д.а., концентрированная с уд.в. 1,84 (96%). Для окисления возможной примеси органических веществ концентрированную серную кислоту наливают в колбу Кьельдаля, закрывают воронкой и кипятят в течение 4 часов; после охлаждения сливают в хорошо вымытую хромовой смесью и высушенную стеклянную банку с притертой пробкой, закрывают сверху колпачком из плотной бумаги и для защиты от внешнего загрязнения хранят под стеклянным колпаком.

4. Сернокислое серебро ч.д.а., кристаллическое. Приготовление: 34 г азотнокислого серебра (ч.д.а.) растворяют в 20 мл горячей бидистиллированной воды, добавляют предварительно профильтрованный через стеклянную воронку с пористым дном горячий раствор 13,2 г сернокислого аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (ч.д.а.) в 20 мл воды. По охлаждении кристаллический осадок  $\text{AgSO}_4$  отсасывают в стеклянной воронке с пористым дном, промывают холодной водой и сушат в сушильном шкафу.

5. Соль Мора (двойная соль сернокислого закисного железа и сернокислого аммония) –  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.), 0,25 Н раствор: 98 г соли Мора растворяют в дистиллированной воде, добавляют 20 мл концентрированной серной кислоты и после охлаждения доводят дистиллированной водой до 1 л. Титр раствора устанавливают для каждой серии определений, для чего 25 мл 0,25Н раствора бихромата калия разбавляют дистиллированной водой приблизительно до 250 мл, прибавляют 20 мл концентрированной серной кислоты и после охлаждения титруют раствором соли Мора при добавлении 3-4 капель раствора ферроина или дифениламина (или 10-15 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты или дифениламинсульфоната натрия).

6. Соль Мора, 0,025 Н титрованный раствор. Приготавливают соответствующим разбавлением 0,25 Н раствора.

Титр устанавливают так же, как и 0,25 Н раствора, используя 0,025 Н раствор бихромата калия.

7. Индикатор: N-фенилантраниловая кислота - 0,25 г растворяют в 12 мл 0,1-н раствора едкого натра и разбавляют водой до 250 мл.

8. Бидистиллированная вода. К дистиллированной воде добавляют марганцевокислый калий до малинового окрашивания и 1 мл концентрированной серной кислоты, после чего проводят вторичную перегонку в дистилляционном аппарате со стеклянными шлифами.

Методика определения.

50 мл водной вытяжки помещают в круглодонную колбу на 300 мл с обратным холодильником.

Добавляют 25 мл 0,025 Н раствора бихромата калия, 0,4 г сульфата серебра и стеклянные шарики или стеклянные капилляры, запаянные с одного конца, размером около 1 см, перемешивают, осторожно приливают малыми порциями 75 мл концентрированной серной кислоты. Смесь тщательно перемешивают после добавления каждой порции, соединяют

колбу с обратным холодильником и содержимое колбы нагревают до слабого кипения, которое поддерживают в течение 2 часов.

После охлаждения обмывают стенки холодильника 25 мл бидистиллированной воды и переносят содержимое круглодонной колбы в коническую колбу емкостью 500 мл, обмывая стенки круглодонной колбы несколько раз 175 мл бидистиллированной воды.

Содержимое колбы охлаждают, добавляют 3-4 капли индикатора или 10-15 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты и оттитровывают избыток бихромата титрованным раствором соли Мора до перехода окраски из синевато-зеленой в красновато-синюю.

Проводят холостой опыт с 50 мл бидистиллята вместо исследуемой вытяжки в одинаковых условиях с исследуемой вытяжкой.

Величину бихроматной окисляемости рассчитывают по формуле (3):

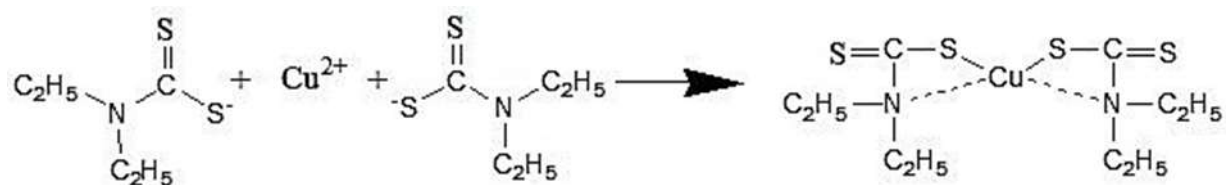
$$X = \frac{(a-b)K*200}{V}, \quad (3)$$

где А – расход титрованного раствора соли Мора на холостой опыт, в мл; В – расход титрованного раствора соли Мора на титрование исследуемой вытяжки, в мл; К – поправочный коэффициент 0,025 Н раствора соли Мора; 200 – количество мг кислорода (1 мл 0,025 Н раствора соли Мора соответствует 0,25 мг кислорода); V – количество исследуемой вытяжки, взятой для определения, в мл.

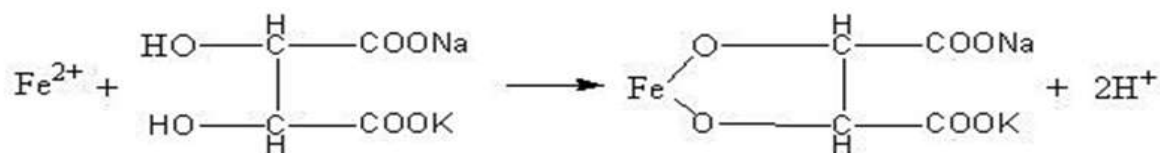
## ПРИЛОЖЕНИЕ 4

### Методика определения содержания меди

Метод основан на взаимодействии ионов меди (II) с диэтилдитиокарбаматом натрия в слабоаммиачном растворе с образованием комплексного соединения диэтилдитиокарбамата меди желто-коричневого цвета  $[N(C_2H_5)_2CS_2]_2Cu$ .



Для устранения мешающего влияния железа и жесткости воды добавляют раствор тартрата калия-натрия (сегнетовой соли).



Реактивы.

1. Водный раствор аммиака ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) – приготовленный из 25% раствора, разбавленного 1:4.
2. Тартрат калия-натрия ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) 0,1% раствор.
3. Хлороводородная кислота ( $\text{HCl}$ ) разбавленный раствор 1:1.
4. Серная кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) разбавленный раствор 1:5.
5. Крахмал ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ )<sub>n</sub> 0,25% раствор.
6. Персульфат аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) 5% раствор.
7. N,N-диэтилдитиокарбамат натрия ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na}$ ) 0,1% раствор.
8. Стандартный раствор сульфата меди ( $\text{CuSO}_4$ ).

Методика определения.

Построение калибровочного графика.

Отбирают 0-1-2-5-10-20-30 мл рабочего стандартного раствора, что соответствует содержанию 0-1-3-5-10-20-30 мкг Cu (II).

Разбавляют дистиллированной водой до 50 мл и обрабатывают так же, как и пробу. Окраска устойчива в течение 1 часа.

Калибровочный график строят в координатах оптическая плотность – содержание меди (мкг).

#### Проведение анализа

Отмеряют 50 мл исследуемой воды (если вода не была подкислена при отборе пробы, то ее подкисляют 1-2 каплями хлороводородной кислоты (1:1), затем последовательно прибавляют:

1. 1 мл 0,1% раствора сегнетовой соли,
2. 5 мл  $\text{NH}_3$  (1:4),
3. 1 мл 0,25% раствора крахмала,
4. 5 мл 0,1% диэтилдитиокарбамата натрия.

После добавления каждого реактива раствор перемешивают.

Измеряют оптическую плотность в кюветах толщиной 5 см при длине волны равной 430 нм, по отношению к дистиллированной воде, проведенной через весь анализ.

Содержание меди находят по калибровочному графику, концентрацию меди (мг/л) рассчитывают по формуле (4):

$$P(\text{Cu}^{2+}) = \frac{A}{V} \quad (4)$$

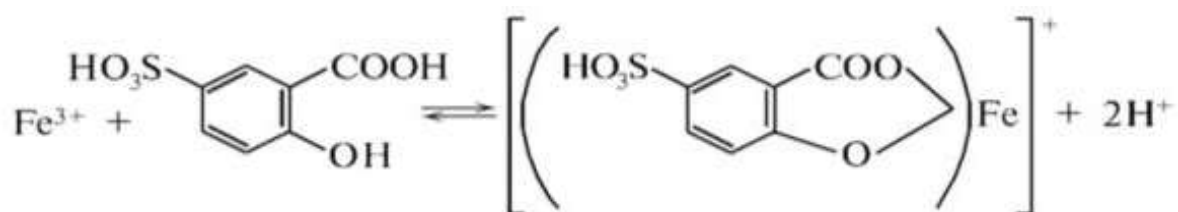
где  $A$  – содержание меди, найденное по калибровочному графику или шкале стандартных растворов, мкг;  $V$  – объем пробы воды, взятой для анализа, мл.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 5

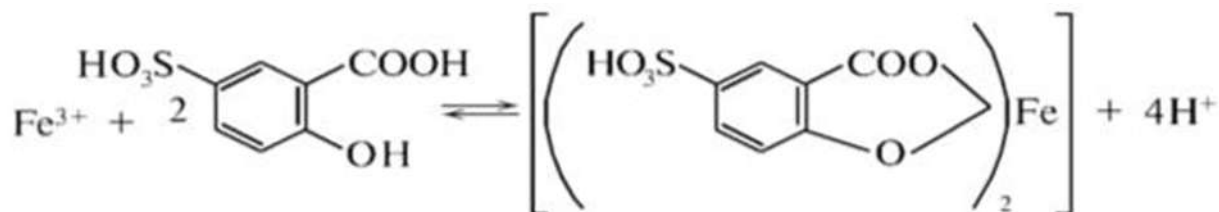
### Методика определения содержания железа

Сульфосалициловая кислота образует с  $\text{Fe}^{3+}$  три различно окрашенных комплекса, отличающихся по составу.

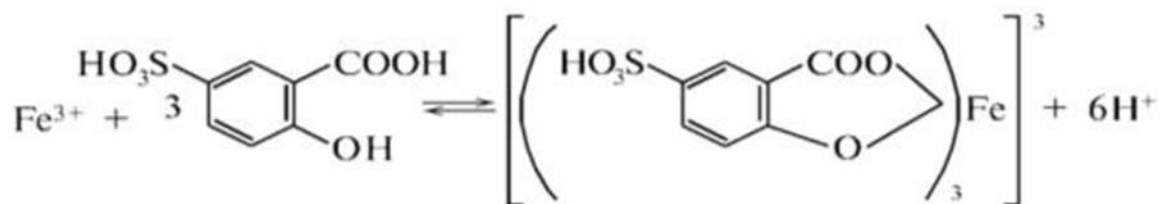
При  $\text{pH} = 1,8 - 2,5$  образуется красно-фиолетовый комплекс с соотношением железо: реагент 1:1 ( $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ нм}$ ).



В интервале  $\text{pH} = 4 - 7$  преобладает коричневато – оранжевый комплекс дисульфосалицилата железа.



В щелочной среде при  $\text{pH} = 8 - 10$  устойчив желтоватый комплекс с соотношением компонентов 1:3 ( $\lambda_{\text{max}} = 416 \text{ нм}$ ).



При  $\text{pH} = 12$  сульфосалицилаты начинают разрушаться с выделением осадка основных солей и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Рассматриваемый метод можно использовать для определения железа в присутствии фосфатов, ацетатов, боратов.

В кислой среде в виде моносальфосалицилатного комплекса определяют  $\text{Fe}^{3+}$ , а в щелочной среде в виде трисульфосалицилатного комплекса определяют суммарное содержание  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  при их совместном присутствии.

Реактивы.

1. Стандартный раствор соли железа 0,05 М
2. Рабочий стандартный раствор соли железа  $2 \cdot 10^{-4}$  М
3. Раствор соли Мора 0,01 Н
4. Раствор соли Мора  $2 \cdot 10^{-4}$  М
3. Аммиачный буферный раствор (рН = 9,5 – 10)

Построение калибровочного графика.

В ряд колб на 25 мл вводят последовательно 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5; мл раствора соли железа (III) с концентрацией  $2 \cdot 10^{-4}$  М, затем 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл аммиачного буферного раствора и дистиллированной водой доводят объём до 25 мл.

Фотометрируют растворы через 10 минут при  $\lambda = 400$  нм, используя кювету с толщиной поглощающего слоя 3 см. По результатам измерения строят калибровочный график и проводят расчет по формуле (5):

$$X = c \cdot 25 / V, \quad (5)$$

где:  $c$  – концентрация железа, найденная по градуировочному графику; 25 – объём, до которого разбавлена проба;  $V$  – объём воды, взятый для анализа.

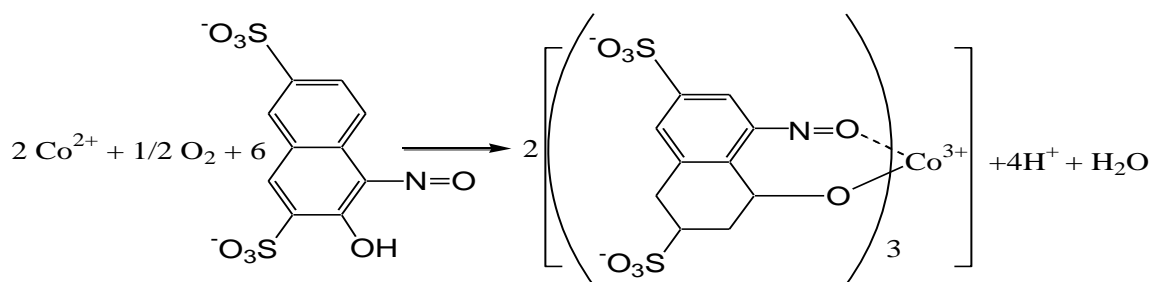
Ход определения.

Отбирают аликвоты исследуемой воды, содержащей не более 50 мг железа, ряд аликвот проводят через операции образования трисульфосалицилата железа, затем по калибровочному графику находят содержание железа. Результат будет соответствовать общему содержанию  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

## ПРИЛОЖЕНИЕ 6

### Методика определения содержания кобальта

Метод определения кобальта основан на способности иона кобальта образовывать окрашенные в красный цвет комплексные соединения с нитрозо – R – солью окрашенные в красный цвет.



Препятствующими анализу ионами являются ионы никеля, железа, т.к. нитрозо–R–соль может образовывать коричнево-желтые комплексные соединения с никелем и зеленые с железом. Для устранения мешающих ионов, прибегают к следующим манипуляциям: анализируемый раствор кипятят с разбавленной азотной кислотой, при этом кобальт окисляется до  $\text{Co}^{3+}$  и образует комплексное соединение красного цвета.

Данный метод позволяет обнаружить 1 мкг кобальта в присутствии 100 мкг меди и 1000 мкг железа.

Измерение оптической плотности проводят при 500-530 нм, при толщине кюветы 3 см, при определении кобальта в присутствии посторонних веществ к слабому раствору кобальта приливают нитрозо–R–соль, при этом образуется растворимый комплекс красного цвета.

Реактивы.

1. Нитрозо – R- соль 0,1% водный раствор.
2. Ацетат натрия, 40%.



3. Стандартный раствор соли кобальта ( навеску 0,4769 г сульфата кобальта  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1 л дистилированной воды), 1 мл такого раствора содержит 0,1 мг кобальта.

4. Рабочий стандартный раствор соли кобальта (отбирают 10мл приготовленного раствора в мерную колбу на 100 мл, доводят объем раствора до метки дистилированной водой и перемешивают. Раствор содержит 10 мкг кобальта на 1 мл.

Построение калибровочного графика.

При приготовлении серии стандартных растворов в мерную колбу на 25 мл вводят:

1. 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,6; 0,9; 1,5; 2,0; 3,0; 4,5 мл разбавленного стандартного раствора.
2. 2 мл 0,1% раствора нитрозо– R– соли,
3. 1,5 мл 40% раствора ацетата натрия ( $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ),
4. 0,3 мл раствора соляной кислоты ( $\text{HCl}$ ),
5. 1-2 капли азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ).

Затем, раствор кипятят минуту, прибавляют 1 мл азотной кислоты и продолжают кипячение еще минуту. После, колбу с раствором охлаждают под краном.

Доводят объем колбы дистиллированной водой до метки, перемешивают. После, измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 500-530 нм.

По полученным данным строят калибровочный график в координатах оптическая плотность – содержание ионов кобальта.

Ход определения.

Испытуемый раствор, содержащий от 0,5 до 20 мкг кобальта в 15 мл, помещают в мерную колбу на 25 мл, затем последовательно прибавляют:

1. 2 мл 0,1% раствор нитрозо – R – соли,
2. 0,3 мл соляной кислоты (1:1),
3. 1-2 капли азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ),

4. 1 мл азотной кислоты (1:1).

Далее, раствор кипятят 1 минуту, затем прибавляют 1 мл азотной кислоты (1:1) и продолжают кипячение еще 1 минуту. Колбу с раствором охлаждают под краном, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, перемешивают, измеряют оптическую плотность раствора при 500-530 нм, затем по калибровочному графику находят содержание кобальта.