Ф. Ф. ЛАПТЕВ

АНАЛИЗ ВОДЫ

Допущено
Министерством высшего образования СССР
в качестве учебного пособия
для геолого-разведочных вузов

Под редакцией Н. И. СПИЦЫНА

ГОСГЕОЛТЕХИЗДАТ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ГЕОЛОГИИ И ОХРАНЕ НЕДР
МОСКВА 1955

Успехи знаний определяются не только порывами пытливой мысли, но и многими трудами настойчивых искателей действительной правды и природной истины

Д. И. Менделеев

ВВЕДЕНИЕ

Современная химия как точная наука начала оформляться около 200 лет тому назад. Краеугольными камнями, на которых построена современная химия, являются атомистическая теория и закон сохранения массы и энергии. Оценивая роль атомистической теории в развитии химии, Ф. Энгельс («Диалектика природы») писал: «Новая эпоха начинается в химии с атомистики».

Атомистическая теория строения вещества была впервые научно обоснована и использована как рабочая гипотеза для научных исследований в середине восемнадцатого столетия великим русским ученым М. В. Ломоносовым. К этому же времени относится открытие закона сохранения массы и энергии. Закон был впервые сформулирован М. В. Ломоносовым в письме к академику Эйлеру в 1748 г.

Одновременно с изложением основ современной химии началось научное изучение воды и водных растворов. Состав воды путем ее синтеза из водорода и кислорода установил Г. Кэвендиш в 1781 г. В том же году состав воды выяснил также А. Лавуазье путем ее разложения. Он доказал, что в результате взаимодействия воды с металлическим железом при высокой температуре происходит образование H_2 и Fe_2O_3.

С тех пор беспрерывно продолжается изучение свойств, состава и структуры воды и водных растворов. За это время сделано очень много и накоплен огромный фактический материал, но все же многие вопросы, имеющие чрезвычайно важное значение, остались еще невыясненными. Изучение воды и растворов затрудняется тем, что до сих пор нет вообще удовлетворительной теории жидкого состояния вещества. Кроме того, вода обладает

многими особенностями по сравнению с другими жидкостями: имеет высокую теплоту плавления и парообразования, наибольшую плотность при температуре 4°, увеличивается в объеме при замерзании. При увеличении давления температура плавления воды сначала понижается, но начиная с давления 2000 *атм* температура плавления начинает повышаться, при этом удельный вес льда становится больше единицы. При давлении 20 760 *атм* температура плавления составляет +76°.

Вода играет исключительную роль во многих реакциях, оказывая каталитическое действие. В отсутствие воды хлор не действует на металлы, даже на щелочные, фтористый водород не разъедает стекла, натрий и фосфор не окисляются.

Реакция между водородом и кислородом не идет даже при температуре 1000°, если отсутствуют пары воды. Ничтожные количества воды резко изменяют свойства веществ; так, например, этиловый спирт после длительного (8—9 лет) высушивания над пятиокисью фосфора имеет температуру кипения 138° вместо 78,5°, и т. д. Ничтожные количества воды возвращают высушенным веществам их первоначальные свойства. Из сказанного ясно, как велика роль воды в химических процессах, протекающих на нашей планете.

До открытия изотопов кислорода и водорода вода представлялась состоящей из одинаковых молекул состава H_2O. После открытия изотопов кислорода O^{17} и O^{18} (1927—1930 гг.) и изотопа водорода H^2 — (дейтерия 1932 г.) представление о химическом составе воды значительно усложнилось, так как все эти изотопы были в воде обнаружены. Таким образом, вместо одного вида молекул воды H_2O их оказалось 9 различных видов (если не учитывать существование изотопа водорода H^3, содержание которого очень мало), представляющих собой различные комбинации из указанных изотопов: H^1O^{17}; $H_2^2O^{16}$ и т. д.

Соотношение между содержаниями в воде изотопов кислорода $O^{16} : O^{17} : O^{18} \approx 560 : 0{,}2 : 1$, а водорода $H^1 : H^2 \approx 5000 : 1$. В связи с тем что масса атома дейтерия D в два раза больше массы атома водорода H^1, эти изотопы сильно отличаются по свойствам. В частности, наблюдается большое различие в свойствах их кислородных соединений, находящихся в воде в равновесии по схеме

$$D_2O + H_2O \rightleftarrows 2HDO.$$

Кислородное соединение дейтерия, так называемую «тяжелую воду» D_2O, в настоящее время получают в промышленных масштабах. Замерзает D_2O при температуре $+3{,}8°$, кипит при температуре $+101{,}4°$, имеет плотность при 20° на 0,1074 $г/см^3$ и вязкость на 20% больше, чем H_2O; обладает по сравнению с H_2O значительно меньшей растворяющей способностью.

Биологическое действие тяжелой воды изучено еще недостаточно. В малых концентрациях она, повидимому, стимулирует жизнедеятельность, а в больших парализует ее.

По мере изучения воды усложнилось представление не только о ее составе, но также и о структуре. Рентгенографические исследования воды показали, что вода имеет псевдокристаллическое строение. Молекулы воды обладают подвижностью, но в каждый момент времени имеют определенную ориентировку, временно группируясь на отдельных участках в правильную кристаллическую решетку. Происходит непрерывный процесс образования кристаллической решетки в одних участках и разрушения ее в других. При комнатной температуре структура образующейся решетки напоминает структуру кварца, по мере охлаждения она переходит в структуру тридимита, которой обладает лед.

Таким образом, «чистая» вода представляет собой сложную физико-химическую систему. Еще более сложными системами являются природные воды, так как они всегда содержат различные растворенные вещества.

В процессе изучения искусственных растворов и природных вод, во мнениях исследователей намечались два течения: «физическое» и «химическое». Одни считали раствор физической смесью и рассматривали растворитель только в качестве индиферентной среды, в которой распределены частицы растворенного вещества; другие рассматривали растворы как химические соединения растворителя с растворенным веществом.

«Физическая» точка зрения на растворы основывалась на том, что целый ряд свойств разбавленных растворов: осмотическое давление, упругость паров и др., зависит от соотношения количества молекул составных частей и мало зависит от их природы. Эта точка зрения одно время господствовала благодаря работам Аррениуса, объяснившего (1887 г.) отклонения свойств растворов электролитов от свойств растворов неэлектролитов физической причиной — увеличением числа частиц находящихся

в растворе веществ за счет диссоциации молекул электролитов на ионы.

Наиболее ярким представителем «химической» точки зрения на растворы был гениальный русский химик Д. И. Менделеев. На основании результатов целого ряда собственных исследований, проведенных с чрезвычайно высокой точностью, и обобщения огромного фактического материала, полученного ранее другими учеными, Д. И. Менделеев создал гидратную теорию растворов. Согласно этой теории растворы можно рассматривать как жидкие непрочные определенные химические соединения в состоянии диссоциации.

Рассматривая растворы с точки зрения кинетической теории, Д. И. Менделеев говорит («Основы химии»): «В однородной жидкости, например в воде H_2O, молекулы ее находятся в некотором, хотя подвижном, но прочном равновесии. При растворении в ней тела A, его молекулы образуют с несколькими молекулами воды системы $A \cdot nH_2O$, столь непрочные, что они в среде молекул воды разлагаются и вновь происходят, так что A переходит от одних масс молекул воды к другим и молекула воды, бывшая в этот момент в согласном движении с A в виде системы $A \cdot nH_2O$, в следующий момент, быть может, уже успевает отделиться. Прибавка воды или молекул A может или только изменять количество свободных и входящих в системы $A \cdot nH_2O$ молекул, или может вводить за собой условия для возможности сложения новых систем $A \cdot mH_2O$».

Таким образом, согласно гидратной теории водные растворы, а следовательно и природные воды, являются сложными физико-химическими системами, причем это представление о растворах тесно связано с представлением о сложном молекулярном строении самой воды.

Чем глубже изучаются природные воды и искусственные растворы, чем больше накапливается фактического материала, тем отчетливее выявляется глубина идей, выдвинутых Д. И. Менделеевым.

В настоящее время экспериментально доказано, как уже отмечалось выше, сложное молекулярное строение воды, доказано также, что в водных растворах электролитов существуют не «свободные» ионы, а гидраты ионов, т. е. соединения ионов с молекулами воды. Ион водорода, например, всегда связан в водном

растворе с молекулой воды, образуя гидроксониевый ион H_3O^+. Таким образом, по мере накопления фактов все больше сглаживаются казавшиеся раньше неразрешимыми противоречия между «физической» точкой зрения на растворы и гидратной теорией Д. И. Менделеева.

Вопросам изучения природных вод и, в частности, химии вод (гидрохимии) с каждым годом уделяется все больше и больше внимания. В дореволюционной России гидрохимические исследования производились в очень скромном масштабе, в основном для санитарной и бальнеологической оценки вод, но уже в то время работы русских ученых играли очень видную роль в методике анализов и изучении химии природных вод.

Уже в 1820 г. русский академик А. Н. Гифер смог дать общую картину химии минеральных вод России, находящуюся, конечно, в соответствии с химическими представлениями того времени. Более поздние сводки по минеральным водам России составили К. Грун (1855 г.), Л. Бертенсон (1901 г.), Л. Е. Голубин (1912 г.). Развитию и распространению знаний в области химического анализа и санитарной оценки вод много способствовали работы Г. В. Хлопина, и в частности его руководство «Химические методы исследования питьевых и сточных вод», напечатанное в 1913 г. и переизданное после значительных дополнений в 1918 г.

После Октябрьской социалистической революции гидрохимические исследования стали проводиться в широком масштабе, причем из года в год объем этих исследований возрастает. Научной работой в области гидрохимии, помимо институтов Академии наук СССР и академий союзных республик, планомерно занимается также целый ряд институтов и производственных организаций: Санитарный институт им. Ф. Эрисмана, ВОДГЕО, Центральный институт курортологии, ВСЕГИНГЕО, лаборатории геологических управлений Министерства геологии и охраны недр и др.

В исследованиях принимает участие весьма большой коллектив, в который входят не только химики, но и целый ряд других специалистов: геологи, гидрогеологи, гидрологи и др. В результате проведенных работ наша страна заняла первое место в мире как в отношении практического изучения природных вод, так и в области теоретических исследований.

В разработке методов изучения химического состава, свойств, классификации и оценки природных вод большая роль принадлежит работам Н. Н. Славянова, С. А. Щукарева, Н. И. Толстихина, П. Н. Палея, П. А. Кашинского, В. А. Сулина, А. М. Буневева и других советских ученых. В области изучения высокоминерализованных вод и рассолов очень много сделано Н. С. Курнаковым и его школой (С. Жемчужный и др.), разработавшими новые эффективные физико-химические методы исследований.

Большая работа по изучению процессов формирования химического состава подземных вод проделана советскими гидрогеологами Г. Н. Каменским, Н. К. Игнатовичем, А. М. Овчинниковым. В частности, А. М. Овчинниковым впервые составлен учебник по гидрогеологии минеральных вод. Значение гидрохимии в инженерной геологии и грунтоведении выявили в своих работах И. В. Попов и В. А. Приклонский. Исключительно большую роль в развитии гидрохимии сыграли плодотворные идеи академиков В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана.

В Советском Союзе гидрохимия в последние годы оформилась как самостоятельная научная дисциплина. В 1948 г. впервые вышел краткий курс «Общая гидрохимия» О. А. Алекина.

I. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ АНАЛИЗА ВОДЫ

§ 1. Результаты химических анализов природных вод используются при решении весьма многих как практических, так и научных вопросов. Большое разнообразие вопросов, для решения которых нужны данные о химическом составе природных вод, вытекает из той чрезвычайно важной роли, какую вода играет в жизни людей, и того исключительного значения, которое она имеет вообще в жизни земной коры. Круг вопросов, для решения которых требуется знать химический состав тех или иных природных вод, непрерывно и очень быстро расширяется. Это обстоятельство обусловлено, с одной стороны, быстрым развитием ряда естественных наук и в первую очередь геохимии, с другой — запросами практики.

Геохимическое значение воды в жизни земной коры ярко обрисовал акад. В. И. Вернадский в монографии «История природных вод»[1], являющейся крупнейшей работой по гидрохимии. В. И. Вернадский собрал обширный экспериментальный материал по химии природных вод и, опираясь на современные представления о геологическом строении земной коры, в этой монографии привел целый ряд обобщений, имеющих большое значение.

Однако, как указывает сам автор, «...задачи, которые ставятся гидрохимии, далеко не укладываются в рамки изучения природных вод как естественных тел планеты — минералов и пород. Часть ее задач ставится потребностями жизни и приходится изучать такие свойства и такой состав природных вод, которые имеют значение только в связи с жизнью человека и его техникой. Эти проблемы выступают на такое место в гидрохимии, какого они никогда в ней не имели бы, если бы вода изучалась вне прикладного ее характера».

[1] Вернадский В. И. История минералов земной коры. Том II, История природных вод, ч. I, вып. I—III, 1932—1936.

Одновременно с расширением круга вопросов, решение которых связано с необходимостью изучения состава вод, возможности использования химических анализов тоже все время возрастают благодаря разработке новых методов анализа воды и уточнению старых. Исследования природных вод как поисковый метод при поисках и разведках месторождений полезных ископаемых выдвинул еще М. В. Ломоносов. Но в то время аналитической химии не существовало, и он мог предложить только опробование воды на вкус и определение ее корродирующей способности.

В работе «Первые основания металлургии или рудных дел», напечатанной в 1763 г., говоря о поисковых признаках, М. В. Ломоносов пишет: «§ 54. За общие признаки почитаются следующие: 1) Ежели ручьи и родники, из гор протекающие, какойнибудь распущенный минерал в себе имеют, что можно скоро по вкусу признать; а особливо ежели в их воду положенное железо скоро ржавеет».

По мере развития методов анализа исследование природных вод как поисковый метод получает все большее значение. За последнее время химические анализы вод широко используются при поисках и разведке нефтяных месторождений. При этом ценные указания для поисков дают как общий характер минерализации вод, так и сведения о содержании отдельных специфических составных частей (иод, бром, нафтеновые кислоты), обычно не встречающихся в значительных количествах в природных водах, не связанных с нефтяными месторождениями.

Для районов поисков и разведок нефтяных месторождений составляются специальные гидрохимические карты, оказывающие существенную помощь при проектировании поисковых и разведочных работ.

До недавнего времени ограниченное применение имело использование анализов вод при поисках и разведке месторождений руд тяжелых металлов, в связи с очень малой растворимостью большинства природных соединений этих металлов. В настоящее время положение совершенно иное, так как разработаны методы, позволяющие определять тяжелые металлы при ничтожном их содержании в воде. В частности, усовершенствованы и получают широкое распространение методы спектрального анализа.

Полученные к настоящему времени данные об изотопическом составе различных природных вод дают основание предполагать, что изучение изотопического состава может оказать большую помощь при решении ряда вопросов. В недалеком будущем определение изотопического состава будет, вероятно, производиться не менее часто, чем определение, например, содержания рассеянных элементов.

§ 2. Вода является одним из самых энергичных агентов химических процессов, протекающих в земной коре. При соприкос-

новении воды с горными породами происходит целый ряд химических и физико-химических реакций, обусловливающих изменение как состава воды, так и состава горных пород. Характер и интенсивность этих реакций зависят от состава воды, породы и от внешних условий — температуры и давления.

В частности, вода обладает исключительно высокой растворяющей способностью, и действие атмосферной воды, выпавшей на поверхность земли, проявляется прежде всего в растворении отдельных составных частей горных пород. При этом наиболее быстро растворяются, конечно, хорошо растворимые соли — хлористый натрий, сернокислый кальций и другие, но, как указывает Д. И. Менделеев, «...во множестве случаев вода, не растворяя веществ, действует на них химически и дает растворимые вещества».

При этих реакциях, протекающих в земной коре в грандиозных масштабах, активную роль играет не только сама вода, но и растворенные в ней вещества. Очень большое значение имеют углекислота и кислород, растворенные в воде. Важнейшими из таких реакций являются процессы химического разложения природных силикатов и алюмосиликатов при действии на них воды, содержащей свободную углекислоту. Процесс разложения, например, ортоклаза может быть изображен следующей схемой:

$$K_2Al_2Si_6O_{16} + CO_2 + H_2O = K_2CO_3 + H_4Al_2Si_2O_9 + 4SiO_2.$$

Подобные процессы в сочетании с физическими факторами приводят к разрушению огромных массивов кристаллических скальных пород.

К числу очень важных и широко распространенных в природе реакций относится действие воды, содержащей свободную углекислоту, на карбонат кальция:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2.$$

При этой реакции углекислый кальций, отличающийся малой растворимостью, превращается в гидрокарбонат и переходит в раствор.

Наряду с реакциями растворения беспрерывно протекают также реакции, связанные с выпадением в осадок веществ, растворенных в воде. Например, указанная выше реакция растворения карбоната кальция обратима. Если вода, содержащая гидрокарбонат кальция, придет в соприкосновение с атмосферным воздухом, то вследствие потери водой свободной углекислоты равновесие сдвинется влево и из воды будет выпадать в осадок карбонат кальция.

Процессами, связанными с выпадением в осадок веществ, находящихся в природных водах в растворенном виде или в коллоидном состоянии, обусловлена цементация обломочных горных пород и песков. Чаще всего цементирующими веществами являются кремнезем, окислы железа и карбонат кальция.

Очень большое значение для гидрогеологии и грунтоведения, а особенно для почвоведения имеют реакции обмена катионами между солями, содержащимися в воде, и катионами так называемого поглощающего комплекса грунта или почвы.

Известно много веществ, нерастворимых в воде, но способных к обмену содержащихся в них катионов. К таким реакциям способны, например, минералы группы цеолитов. Если подействовать на анальцим раствором хлористого кальция, то ионы кальция вытеснят из анальцима эквивалентное количество ионов натрия и займут их место:

$$Na_2Al_2Si_4O_{12} \cdot nH_2O + CaCl_2 \rightleftarrows CaAl_2Si_4O_{12} \cdot nH_2O + 2NaCl.$$

Аналогичные реакции будут происходить при действии раствора хлористого кальция на пермутиты, имеющие общую формулу

$$Al_2O_3(SiO_2)_x(Na_2O)_y(H_2O)_z.$$

Обозначая состав пермутита формулой $Na_2П$, где П — алюмокремневый водный остаток, получим

$$Na_2П + CaCl_2 \rightleftarrows CaП + 2NaCl.$$

Аналогично идет реакция с солями магния. Реакцией с пермутитом пользуются в практике для смягчения вод. Вследствие указанной реакции в воде будет уменьшаться концентрация ионов кальция и магния и соответственно увеличиваться концентрация ионов натрия. Однако указанные реакции обратимы, и если подействовать, например, раствором хлористого натрия на пермутит, в котором натрий замещен кальцием, то будет происходить обратная реакция — ионы натрия вытеснят из пермутита ионы кальция. В этом случае раствор будет обогащаться ионами кальция при одновременном уменьшении концентрации ионов натрия:

$$CaП + 2NaCl \rightleftarrows Na_2П + CaCl_2.$$

Аналогичные реакции обмена катионами протекают при действии вод на почвы и грунты. Первоначально полагали, что способность почв к обмену катионов обусловлена присутствием в них минералов группы цеолитов. В дальнейшем выяснилось, что многие другие минеральные и органические вещества также способны к таким реакциям и что присутствие цеолитов вовсе не является необходимым условием способности почвы или грунта к обмену катионов. Было также установлено, что практически этой способностью обладает только высокодисперсная часть почвы или грунта, состоящая из частиц размером менее 0,001 *мм*.

По предложению основоположника учения о поглощенных основаниях русского ученого академика К. К. Гедройца, часть почвы, способную к реакциям обмена катионов, называют обычно п о г л о щ а ю щ и м к о м п л е к с о м. Поглощающий комплекс

может быть как минерального состава, так и органического. В состав поглощающего комплекса могут входить различные катионы, в том числе ионы водорода.

При взаимодействии воды с грунтом характер обменных реакций между катионами поглощающего комплекса и катионами содержащихся в воде солей будет зависеть от соотношения между различными катионами, входящими в состав поглощающего комплекса, и от концентраций катионов в воде. При этих реакциях изменяется как химический состав вод, так и свойства участвующих в реакциях грунтов. Этим обменным реакциям обязаны своим происхождением некоторые типы вод.

§ 3. Следует особо подчеркнуть, что в реакциях, протекающих с участием воды, часто чрезвычайно большую роль играют живые организмы. По мнению В. И. Вернадского, в земной коре одним из наиболее активных веществ является живое вещество — совокупность живых организмов. Он указывает, что большое значение живого вещества в геохимической истории элементов доказано для 48 элементов.

Поверхностные и подземные воды, а также породы в верхней части земной коры, населены живыми организмами. При этом в районах нефтяных месторождений бактерии обнаруживаются на глубинах более 2000 *м* от поверхности земли.

Жизнедеятельность организмов является активным фактором в процессах формирования химического состава природных вод. К числу реакций, обусловленных жизнедеятельностью организмов, относятся, например, процессы восстановления анаэробными бактериями содержащихся в водах окисленных веществ, восстановление сульфатов до сероводорода, восстановление азотнокислых солей и др. Живые организмы играют очень большую роль в процессах концентрирования рассеянных элементов. Формирование газового состава природных вод некоторых типов тоже неразрывно связано с жизнедеятельностью организмов.

§ 4. Во всех поверхностных и подземных водах беспрерывно происходят химические реакции, изменяющие состав вод и оказывающие то или иное влияние на состав и свойства пород, соприкасающихся с этими водами. При решении вопросов гидрогеологии или инженерной геологии необходимо иногда знать характер реакций, протекающих при участии природных вод, а для этого нужно, в частности, иметь сведения о химическом составе этих вод.

Вопросы, встречающиеся в практической работе гидрогеолога или инженера-геолога, для решения которых необходимы результаты химических анализов вод, можно разделить на две группы.

1. Оценка природных вод с точки зрения их практического использования для различных целей:

а) для питьевых и хозяйственных;

б) для промышленных предприятий и на транспорте;

в) для орошения;

г) в качестве химического сырья — для получения иода, брома, поваренной соли и т. д.;

д) для лечебных целей.

2. Решение специальных вопросов, таких, как общие теоретические проблемы гидро- и геохимии и отдельные чисто практические вопросы, в частности вопросы, связанные с поисками и разведкой полезных ископаемых, а также с проектированием или возведением тех или иных инженерных сооружений.

Из числа этих последних можно отметить как наиболее часто встречающиеся следующие:

а) оценка агрессивности вод по отношению к бетону;

б) количественная оценка процессов растворения пород и выщелачивания из пород растворимых солей;

в) изменение состава вод в связи с изменением их режима;

г) изменение свойств глинистых пород в связи с изменением состава вод;

д) установление связи водоносных горизонтов между собой или с поверхностными водами.

Приведенный краткий перечень вопросов, для решения которых необходимы сведения о химическом составе природных вод, показывает, какое значение имеет химический анализ воды. Изучение химического состава природных вод особое значение имеет в нашей стране в связи с гигантским объемом работ по преобразованию природы (лесозащитные полосы, орошение огромных территорий в засушливых областях и т. д.) и быстрым развитием всех отраслей народного хозяйства. Наше плановое социалистическое хозяйство требует знания водных ресурсов страны как в отношении количества природных вод, так и их качества.

II. СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЕЩЕСТВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

§ 5. Все вещества, встречающиеся в природных водах, можно разбить на 3 группы:

а) вещества, находящиеся в растворенном состоянии, — соли, кислоты, основания, органические вещества и газы;

б) вещества, находящиеся в коллоидном состоянии;

в) твердые вещества, находящиеся во взвешенном состоянии (муть).

§ 6. С точки зрения влияния веществ на химические свойства воды, наименьшее значение имеют вещества, находящиеся во взвешенном состоянии. Эти вещества практически оказывают влияние только на физические свойства воды, обусловливая ту или иную степень мутности. При химическом исследовании воды

они отфильтровываются и далее обычно не анализируются. Однако при решении некоторых вопросов взвешенные вещества могут представлять очень большой интерес.

Поверхностные воды ежегодно переносят в виде взвесей огромные количества горных пород. Эта работа поверхностных вод является одним из важнейших геологических факторов. Чрезвычайно большую роль взвешенные примеси играют в процессах заиления водоемов, каналов и т. д. Само собой разумеется, что при решении подобных вопросов изучение взвешенных веществ может представлять даже бо́льший интерес, нежели изучение остальных веществ, содержащихся в воде.

§ 7. Содержание в природных водах веществ, находящихся в коллоидном состоянии, обычно незначительно, и они не оказывают заметного влияния на химический характер воды. Однако и здесь необходимо сделать оговорку, что в отдельных случаях вещества, находящиеся в коллоидном состоянии, тоже могут представлять больший интерес, например с точки зрения миграции практически нерастворимых в воде веществ — кремнезема, окислов железа и алюминия. Процесс переноса природными водами этих веществ, несмотря на малые их концентрации, может в геологические отрезки времени обусловить явления большого масштаба. Нельзя, например, игнорировать эти соединения, изучая вопросы, связанные с процессами цементации горных пород.

§ 8. С химической точки зрения наибольшее значение имеют вещества, находящиеся в природных водах в растворенном состоянии. Они и определяют в основном химические свойства вод.

Из газов, содержащихся в природных водах, при анализах чаще всего определяют содержание кислорода и углекислоты, а также сероводорода, если последний присутствует в заметном количестве. В значительных количествах встречается обычно еще азот, но его содержание определяют редко.

Иногда в природных водах содержатся значительные количества углеводородов, чаще всего метана. Более тяжелые углеводороды встречаются обычно в водах, связанных с нефтяными месторождениями. Что касается других газов, встречающихся в природных водах (водород, инертные газы и др.), то они редко присутствуют в значительных количествах и представляют интерес лишь при решении специальных вопросов. Исследование газового состава имеет большое значение при изучении минеральных (лечебных) вод как с точки зрения выяснения их генезиса, так и для оценки лечебных свойств этих вод.

Природные воды отличаются весьма большим разнообразием солевого состава. По общему количеству растворенных веществ (общей минерализации) воды подразделяются на три группы:

1) пресные воды — с минерализацией менее 1 *г/л*;

2) минерализованные воды — от 1 до 50 *г/л;*

3) рассолы — более 50 *г/л.*

Особенным разнообразием солевого состава отличаются подземные воды, поднимающиеся с больших глубин. Это объясняется, повидимому, двумя причинами:

1) такие воды часто обогащаются газообразными продуктами, выделяющимися из магмы или образующимися при процессах метаморфиза;

2) имеются благоприятные условия для обогащения этих вод различными веществами за счет взаимодействия их с горными породами и менее глубоко залегающими подземными водами. К числу таких благоприятных условий относятся: высокая температура, большое давление, часто значительное содержание растворенных газов и большое разнообразие пород и вод, с которыми приходят в соприкосновение воды, поднимающиеся с больших глубин.

В природных водах была найдена бо́льшая часть элементов таблицы Менделеева. Однако некоторые элементы были обнаружены только в ничтожных количествах и присутствие их удавалось констатировать специальными высокочувствительными методами. Если же говорить об основной массе солевого состава обычных природных вод, имеющих наибольшее распространение, то она складывается всего из семи ионов: Cl', SO_4'', HCO_3', $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, причем средн катионов $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Na^{\cdot}$ обычно значительно преобладают над $Mg^{\cdot\cdot}$ и $K^{\cdot}$.

Довольно часто, но обычно уже в значительно меньших (относительно) концентрациях, встречаются ионы: HS', NO_3', NO_2', $HSiO_3'$, J', Br', CO_3'', H_2PO_4', $NH_4^{\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$.

Алюминий, трехвалентное железо и кремнезем содержатся обычно, как указывалось выше, в виде водных окисей, находящихся в коллоидном состоянии. Изредка встречаются в заметных количествах ионы: $Li^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, F', S_2O_3'', AsO_4''', BO_3'. Остальные ионы встречаются редко и обычно в ничтожных количествах.

§ 9. Природные воды, особенно поверхностные, кроме минеральных веществ, содержат иногда значительные количества органических веществ (воды болот, торфяников). Изучение состава органических веществ, содержащихся в природных водах, производится только в редких случаях, например при исследовании вод нефтяных месторождений.

§ 10. Один и тот же элемент может находиться в водах в различных формах (иногда одновременно). Алюминий и окисное железо в кислых водах встречаются в виде ионов, а в водах щелочных — в коллоидальном состоянии в виде водных окисей. Кремнекислота, наоборот, в щелочных водах может находиться в виде ионов ($HSiO_3'$), а в кислых водах она находится в коллоидальном состоянии. Соотношение между различными формами

слабых кислот зависит от активной концентрации ионов водорода в данной воде. Этот вопрос более подробно будет разобран ниже (см. гл. VI).

2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОДЫ

§ 11. Природными водами, содержащими наименьшие количества растворенных веществ, являются воды, выпадающие на землю в виде осадков, но и эти воды содержат заметные количества различных веществ. Дождевая вода во время конденсации водяных паров и во время падения капель воды на землю увлекает из воздуха различные вещества. В дождевой воде, кроме растворенных газов — *азота, кислорода, углекислоты, обнаруживаются* в заметных количествах ионы: $NH_4^{\cdot}$, $NO_2^{\prime}$, $NO_3^{\prime}$, $SO_4^{\prime\prime}$, $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$. Кроме того, дождевая вода содержит микроорганизмы и пыль в виде механической примеси.

Общее количество веществ, растворенных и взвешенных в дождевой воде, иногда достигает 50 *мг/л*, но обычно бывает значительно меньше. Количество примесей очень сильно колеблется и иногда изменяется в значительных пределах даже в течение одного и того же дождя. Вначале примесей бывает больше, а затем воздух постепенно очищается и количество примесей уменьшается.

Вблизи больших промышленных городов содержание примесей в дождевых водах бывает обычно больше, нежели вдали от них, так как в городах атмосферный воздух, помимо примесей, образующихся естественным путем (пыль, окислы азота, получающиеся в результате электрических разрядов в атмосфере, аммиак, образующийся при разложении органических веществ, и т. д.), содержит также примеси, появляющиеся в связи с работой промышленных предприятий, в виде дыма и газов.

§ 12. Воды рек и озер обычно содержат значительно больше растворенных веществ, нежели дождевая вода. Вода Ладожского озера, по количеству примесей являющаяся одной из наиболее чистых поверхностных вод, содержит в среднем около 50 *мг* примесей на 1 *л*; из них примерно 30 *мг* приходится на минеральные вещества, остальные — на органические. Такое же примерно количество растворенных веществ содержит вода реки Невы, обычно же речные воды содержат их значительно больше.

Минерализация вод подавляющего большинства рек и озер лежит в пределах от 100 до 500 *мг/л*, но иногда далеко превосходит эти пределы. Вода озера Баскунчак, например, является насыщенным раствором хлористого натрия, растворимость которого составляет около 320 *г* NaCl в 1 *л* раствора. Поверхностные воды обычно минерализованы главным образом за счет хлористых, сернокислых и двууглекислых солей кальция, натрия и магния. Для большинства рек и озер наибольшую долю солей

в общей минерализации составляет гидрокарбонат кальция, количество которого часто достигает 50—80%.

§ 13. Следует отметить, что химический состав речных и озерных вод отличается большой изменчивостью во времени, так как зависит от целого ряда беспрерывно изменяющихся факторов. Химический состав речной воды определяется прежде всего составом тех вод, которые питают данную реку. Весной река получает большое количество вод поверхностного стока, летом же такие воды поступают в реку только периодически, во время дождей, в остальное время река питается грунтовыми водами.

В зимний период питание реки идет исключительно за счет грунтовых вод. Совершенно очевидно, что все эти изменения будут отражаться на химическом составе воды реки. Изменения состава будут тем больше, чем больше разница в составе отдельных вод, питающих реку, и чем больше изменяется соотношение между количествами этих вод, поступающими в реку в единицу времени.

Большую роль в химизме речных и озерных вод играют процессы, связанные с жизнедеятельностью организмов; особенно отчетливо она сказывается на изменении концентраций углекислоты и кислорода. В летнее время активизируется деятельность растительных организмов и они энергично ассимилируют углекислоту, освобождая кислород (процесс фотосинтеза). Кислород потребляется животными организмами, выделяющими углекислоту. Одновременно идет пополнение кислорода с поверхности воды за счет атмосферы. К концу лета вода стоячих водоемов настолько обедняется свободной углекислотой, что часто приобретает отчетливо выраженную щелочную реакцию.

Зимой процессы фотосинтеза замирают и равновесие сдвигается в сторону обогащения воды углекислотой и резкого обеднения ее кислородом. При этом реакция воды становится более кислой. Последнее обстоятельство в свою очередь влечет за собой целый ряд изменений в равновесных системах, существующих между отдельными составными частями, содержащимися в воде.

Жизнедеятельность организмов связана не только с газами, но также и со всеми другими веществами, находящимися в воде. Поэтому влияние организмов распространяется на весь химический состав воды.

§ 14. Воды океанов отличаются бо́льшим постоянством химического состава по сравнению с поверхностными водами суши. Особенное постоянство отмечается в соотношении между отдельными составными частями солевого состава воды, которое остается практически одним и тем же даже при довольно значительных колебаниях общей минерализации воды. Содержание солей в океанической воде составляет в среднем около 35 *г* на 1 *кг* воды, т. е. около 35,7 *г* на 1 *л* (удельный вес океанической

воды $d = 1{,}02$). Средняя минерализация воды различных океанов, как видно из приведенных ниже цифр, почти одинакова:

Атлантический океан . . .	35,4 *г/кг*
Тихий океан	34,9 »
Индийский океан	34,8 »

Однако указанное постоянство химического состава относится только к общей массе океанической воды. В отдельных местах у берегов вода океана часто очень значительно отличается от среднего состава как общей минерализацией, так и соотношением между отдельными частями солевого состава. Это объясняется главным образом влиянием материковых вод, поступающих в океан.

Особенно большие колебания в минерализации воды наблюдаются у закрытых морей или соединяющихся с океанами узкими проливами. Например, в Финском заливе вода почти пресная, в западной же части Балтийского моря минерализация воды составляет 10—12 *г/кг*. В замкнутом заливе Каспийского моря — Карабугазе — минерализация достигает цифры 164 *г/кг*.

§ 15. Доказано наличие в морской воде более 30 различных элементов, в числе которых находятся серебро, золото, мышьяк и др. Однако концентрация большинства элементов, обнаруженных в морской воде, ничтожна. Основная масса солевого состава морской воды складывается из тех же семи ионов — $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, Cl', SO_4'', HCO_3', — которые составляют обычно основную массу солевого состава поверхностных и грунтовых вод суши. В то же время по соотношению между этими ионами морская вода резко отличается от пресных вод материка. Если в пресных водах суши на гидрокарбонаты приходится в среднем около 60% общего количества солей, а на хлористые соли обычно менее 10%, то в морской воде на углекислые соли приходится в среднем всего 0,3%, а на хлористые соли около 80%.

3. ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ

§ 16. Наибольшим разнообразием по степени минерализации и соотношению между отдельными составными частями отличаются, как отмечалось выше, подземные воды. Общая минерализация этих вод колеблется в широких пределах, и наряду со слабо минерализованными пресными водами встречаются подземные воды с концентрацией солей гораздо более высокой, нежели в морской воде.

Слабо минерализованные воды, залегающие обычно на небольшой глубине от поверхности, очень часто мало отличаются по химическому составу от среднего состава поверхностных вод, но все же минерализация их, как правило, более высокая. В частности, они содержат обычно больше свободной углекислоты и гидрокарбонатов, что связано с обогащением вод свободной

углекислотой в поверхностных слоях грунта при инфильтрации этих вод. В воздухе, находящемся в верхних слоях грунта, особенно в почвенном слое, концентрация свободной углекислоты (за счет жизнедеятельности организмов и процессов разложения органических веществ) в десятки и сотни раз выше концентрации углекислоты в атмосферном воздухе.

Обогатившись свободной углекислотой, вода при своем дальнейшем движении по грунту растворяет карбонат кальция (магния) и минерализация ее повышается. В зависимости от состава и свойств пород и других вод, с которыми данная вода приходит в соприкосновение при своем движении, а также от других условий жизни воды (температура, давление, количество и характер живых организмов в породах, встреча газовых струй, идущих с глубины, и т. д.), формируется тот или иной химический состав воды.

Состав воды беспрерывно изменяется во времени, в одних случаях быстро, в других медленно, так как совершенно невозможно представить себе условия, обеспечивающие полную изолированность воды от всей окружающей обстановки и от влияния химических и физико-химических процессов, беспрерывно протекающих в земной коре.

§ 17. В связи с чрезвычайным разнообразием условий формирования, состав подземных вод весьма разнообразен. В одном случае вода минерализована преимущественно за счет хлористых солей, в другом главной составной частью минерального состава являются сульфаты; в одной воде из катионов преобладает натрий, в другой магний и т. д.

Иногда в подземных водах встречаются в значительных концентрациях элементы, которые в поверхностых водах или совсем не встречаются, или находятся в ничтожных концентрациях. В водах, связанных, например, с сульфидными рудами или с породами, содержащими мышьяковистые соединения, встречаются иногда в значительных концентрациях мышьяк, медь, марганец, цинк и другие металлы. Эти воды содержат нередко свободную серную кислоту и большие количества железа. С месторождениями нефти часто связаны воды, содержащие значительные количества иода и брома.

Воды очень своеобразного состава встречаются в районах недавней вулканической деятельности. Эти воды иногда обогащаются значительными количествами газов — CO_2, CH_4 и др. Некоторые из этих вод содержат значительные количества фтора, бора и других элементов, не встречающихся в больших количествах в обычных водах.

§ 18. Воды, обладающие высокой минерализацией или содержащие в заметных количествах специфические элементы, оказывают активное физиологическое действие на человеческий организм и используются часто с лечебными целями. Такие воды называют минеральными. Не следует этот термин путать с тер-

мином минерализованные (или соленые) воды, так как последний указывает только на повышенную минерализацию воды. Минеральной водой может называться также и пресная вода, если она содержит какие-либо составные части, оказывающие активное действие на человеческий организм.

Воду нужно считать минеральной, если в ней концентрация какой-либо составной части из перечисленных в табл. 1 больше, чем указано в этой таблице.

Таблица 1

Минимальные концентрации растворенных веществ, при которых вода считается минеральной

Наименование составной части	Формула	Содержание в *г* на 1 *кг* воды
Общее количество растворенных твердых веществ		1,0
Свободная углекислота	CO_2	0,25
Бром-ион	Br'	0,005
Иод-ион	J'	0,001
Фтор-ион	F'	0,002
Гидроарсенат-ион	$HAsO_4''$	0,0016
Метаарсенит-ион	AsO_2'	0,001
Сера, отвечающая сероватистой кислоте ($H_2S_2O_4$) и сероводороду (H_2S)		0,001
Метаборная кислота	HBO_2	0,005
Литий-ион	$Li^{\cdot}$	0,001
Стронций-ион	$Sr^{\cdot\cdot}$	0,001
Барий-ион	$Ba^{\cdot\cdot}$	0,005
Железо окисное или закисное	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ или $Fe^{\cdot\cdot}$	0,010
Радиоактивность	3,5 ед. по Маше	

III. ВЫБОР ТИПА АНАЛИЗА ВОДЫ И МЕТОДОВ ОТДЕЛЬНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

1. ВЫБОР ТИПА АНАЛИЗА

§ 19. Тип анализа воды, т. е. перечень необходимых определений, должен устанавливаться в соответствии с целевым назначением анализа и в зависимости от тех задач, решение которых будет частично или полностью основываться на результатах этого анализа. При оценке, например, воды с точки зрения пригодности ее для питья могут иметь очень большое значение ничтожные содержания азотистой кислоты и аммиака (десятые и даже сотые доли миллиграмма на 1 *л*); эти составные части являются показателями загрязнения воды.

В указанном случае перечень необходимых определений должен включать аммиак и азотистую кислоту. Если же вода

предназначена для охлаждения, то даже гораздо более высокие концентрации аммиака и азотистой кислоты не имеют никакого значения и включать в анализ определения этих составных частей не следует.

Для оценки агрессивности воды по отношению к бетону решающее значение имеет содержание в ней свободной углекислоты. Агрессивность же воды по отношению к гипсу совершенно не зависит от содержания свободной углекислоты в воде.

В некоторых случаях нужен подробный анализ воды, включающий определение многих составных частей, в других можно ограничиться небольшим числом определений. Для приготовления, например, раствора полисульфида бария, применяемого для опрыскивания растений, непригодна вода, содержащая большое количество гидрокарбонат-ионов и сульфат-ионов, так как эти ионы будут осаждать ионы бария в виде сернокислых и углекислых солей. Остальные составные части существенного значения не имеют. В данном случае для суждения о пригодности воды достаточно определить только содержание в ней сульфат-ионов и гидрокарбонат-ионов.

Из сказанного ясно, что вопрос о том, сколько составных частей нужно определять при анализе воды и какие именно, должен решаться в зависимости от целевого назначения этого анализа.

§ 20. В практической работе гидрогеолога или инженера-геолога сравнительно редко встречаются случаи, когда при анализе воды можно ограничиться определением какой-либо одной или двух составных частей солевого состава. Обычно для решения тех или иных вопросов требуется знать содержание всех составных частей, из которых складывается основная масса солевого состава воды. Приблизительно судить о солевом составе воды можно на основании следующих определений: общей жесткости, иона HCO_3', ионов CO_3'', Cl', SO_4'', если они присутствуют, а также pH.

Общая жесткость характеризует суммарное содержание ионов кальция и магния в воде. Соотношение между содержанием ионов HCO_3', Cl' и SO_4'', с одной стороны, и общей жесткости — с другой, дает представление о суммарном содержании ионов натрия и калия. Из анионов некоторые природные воды содержат значительные количества ионов NO_3', иногда в заметных количествах встречается железо. В виду этого приведенный выше перечень определений дополняют обычно качественным определением NO_3', $Fe^{\cdot\cdot}$ и $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

Для более подробной характеристики солевого состава воды следует, вместо общей жесткости, определить отдельно содержание ионов кальция и магния, дополнить анализ определением ионов натрия и калия, а также включить определение сухого остатка, суммы полуторных окислов (R_2O_3) и кремнекислоты.

При заметных содержаниях NO_2^-, Fe^{++} (Fe^{+++}) и сероводорода следует определять количественное содержание этих составных частей.

Для оценки агрессивности воды по отношению к бетону в анализ включают определение свободной углекислоты и специальное определение так называемой агрессивной углекислоты. При анализе вод, предназначенных для питья, определяют также ионы NO_2^- и NH_4^+, окисляемость воды и ее физические свойства: цвет, запах, прозрачность.

§ 21. В настоящее время при гидрогеологических и инженерно-геологических изысканиях чаще всего производятся четыре типа анализов вод, указанные в табл. 2. Для получения общей характеристики химического состава вод изучаемого района, выявления границ распространения различных типов вод и выяснения общих закономерностей изменения состава вод в связи с гидрогеологическими особенностями района нужно обычно произвести большое число химических анализов вод. В основном эти задачи могут быть разрешены на основании результатов анализов I типа и частично II типа.

Для более подробной характеристики типичных вод района или вод, имеющих специфический состав и представляющих какой-либо интерес, отбираются отдельные пробы этих вод для анализа по III типу. IV тип анализа применяется при решении тех или иных специальных вопросов и производится по отдельному заданию. Этот анализ может быть как сокращенным и включать только определение отдельных составных частей (или одной составной части), так и, наоборот, полным и включать дополнительные определения, которые не входят в перечень определений, указанных для III типа.

§ 22. Каждый из первых трех типов анализов (I, II и III), указанных в табл. 2, может дополняться по специальному заданию определениями, не указанными в таблице. При съемке в районе рудного месторождения можно, например, анализы I типа использовать для общей предварительной характеристики вод района и одновременно в качестве дополнительного поискового признака, если включить в анализ специальные определения содержания какого-либо тяжелого металла в зависимости от типа месторождения. Для оценки агрессивности вод по отношению к бетону можно производить анализ II типа, но он должен быть дополнен специальным определением агрессивной углекислоты. При этом определение NO_2^-, NH_4^+, а также окисляемости становится, наоборот, излишним.

Для характеристики состава минеральных вод имеет большое значение даже относительно незначительное содержание элементов, не встречающихся в заметных количествах в обычных природных водах,— иода, брома, лития и др. Поэтому при анализе минеральных вод недостаточно произвести определения, указанные

Таблица 2

Типы анализов

Тип анализа	Перечень определений	Характеристика анализа
I	Физические свойства, жесткость, Cl', SO_4'', HCO_3', CO_3'', pH. Качественное определение $Fe^{\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, NO_3', NO_2'*, $NH_4^{\cdot}$*	Сокращенный анализ. Применяется для предварительной характеристики вод района. Может производиться в полевых условиях упрощенными методами. Сумму $Na^{\cdot} + K^{\cdot}$ вычисляют по разности. Результаты не дают возможности произвести контроль анализа
II	Физические свойства, Cl', SO_4'', HCO_3', CO_3'', NO_3', $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, pH, CO_2 (своб.), сухой остаток, NO_2'*, $NH_4^{\cdot}$*, окисляемость	Анализ дает общую характеристику воды, производится в полустационарных или стационарных условиях. Возможен общий контроль анализа по сухому остатку. Сумму $K^{\cdot} + Na^{\cdot}$ вычисляют по разности
III	Физические свойства, Cl', SO_4'', HCO_3', CO_3'', NO_3', NO_2', $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, R_2O_3, SiO_2, pH, CO_2 своб. и агрессивная, H_2S, сухой остаток, окисляемость	Подробный анализ. Применяется для характеристики типичных вод или вод, представляющих специфический интерес; производится в стационарных лабораториях. Результаты позволяют произвести общий контроль анализа по сухому остатку и по суммам *мг-экв* анионов и катионов
IV	Определения по специальному заданию	Специальные анализы с включением определений, не предусмотренных в предыдущих типах, или, наоборот, анализы сокращенного типа с определением только отдельных составных частей. Перечень определений устанавливается в зависимости от целевого назначения анализа

* Определяются при оценке пригодности воды для питья.

для III типа анализа, и перечень необходимых определений должен быть дополнен. В частности, для характеристики минеральных вод имеют большое значение состав содержащихся в них газов, степень радиоактивности, а также температурный режим.

§ 23. Необходимость в специальных (тип IV) анализах может возникнуть, например, при изучении вод с целью использования их в качестве промышленного сырья для получения иода, брома и т. д. При этом для решения отдельных вопросов, например выявления закономерностей в распределении вод с различной концентрацией данной составной части, подсчета запасов вод

и т. п., может быть целесообразным производство большого числа анализов, состоящих из определения всего одной-двух составных частей.

2. ВЫБОР МЕТОДОВ ОТДЕЛЬНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

§ 24. При выборе методов отдельных определений, так же как и при установлении объема анализа, нужно учитывать в первую очередь целевое назначение анализа. Точность определений отдельных составных частей обусловит и точность ответа на вопрос, который будет решаться на основании результатов анализа. В стационарных лабораториях анализы воды производятся обычными методами количественного анализа. Эти методы обеспечивают высокую точность, но некоторые из них, например весовые, очень трудоемки и обусловливают большую стоимость анализа.

§ 25. В тех случаях, когда большая точность не требуется, целесообразно пользоваться менее трудоемкими, а следовательно и более дешевыми, упрощенными методами анализа.

Упрощенными методами анализа широко пользуются при работе в полустационарных условиях, т. е. при производстве анализа не в химической лаборатории, а в помещении, не имеющем специального оборудования для аналитической работы. Особенное значение упрощенные методы имеют для полевых анализов воды. Термином «полевой анализ воды» обычно определяют анализ, который производится непосредственно у источника. Производство анализа у источника является в целом ряде случаев весьма целесообразным, а определение некоторых составных частей воды непосредственно у источника — даже необходимым.

Получить правильное представление о содержании в воде некоторых «неустойчивых» составных частей можно только при условии их определения тотчас же по взятии пробы воды. К числу таких составных частей относятся в первую очередь: азотистая кислота, аммиак, свободная углекислота, pH, сероводород, свободный кислород, закисное железо.

Полевой анализ может оказаться также необходимым в случае невозможности доставки проб воды в стационарную лабораторию, например при маршрутных съемках вдали от пунктов, где имеются стационарные химические лаборатории. Следует учитывать, что транспортировка проб воды вообще связана с целым рядом осложняющих обстоятельств: стеклянной тарой, большими объемами проб, возможностью замерзания проб в зимнее время и т. д. Нельзя также упускать из вида, что в целом ряде случаев можно вообще ограничиться сокращенным полевым анализом, гораздо более дешевым, чем лабораторный, и не посылать пробы воды в лабораторию, если даже такая возможность имеется.

При производстве полевых анализов применяются различные методы, причем определение некоторых составных частей можно выполнять по той же методике, какая обычно применяется в стационарных лабораториях, следовательно, практически с той же

степенью точности. Однако при производстве определений этими методами требуется громоздкая аппаратура, транспортировка которой затруднительна. Поэтому при полевых анализах определения всех составных частей солевого состава воды обычно производят упрощенными методами, хотя и дающими меньшую точность, но не требующими громоздкой аппаратуры.

Полевые анализы воды обычно производят при помощи портативных полевых лабораторий, специально сконструированных для этой цели. Полевые лаборатории могут оказать весьма большую помощь при полевой работе. При изучении малоисследованных районов нецелесообразно отбирать почти наугад огромное количество проб воды и отсылать их в лабораторию для производства точных и подробных анализов, как это иногда делается. Нередко значительная часть таких анализов оказывается совершенно бесполезной. Гораздо целесообразнее в данном случае быстро получить характеристику тех или иных вод района путем производства дешевых полевых анализов, а затем уже отобрать необходимое количество проб для производства точных анализов в лаборатории.

Очень большую помощь полевые анализы могут оказать в смысле корректирования полевых исследований. В этом отношении они имеют огромное преимущество перед лабораторными анализами, результаты которых очень часто удается получить только после окончания полевых работ.

§ 26. Упрощенные методы анализа, дающие возможность быстро и дешево получать химическую характеристику воды, могут оказать гидрогеологу и инженеру геологу большую помощь в практической работе, и их следует применять весьма широко. Но нельзя пользоваться упрощенными методами анализа воды при решении таких вопросов, выяснение которых требует значительно большей точности анализа, нежели могут дать упрощенные методы. По результатам упрощенных методов анализа невозможно судить, например, об изменяемости во времени химического состава воды того или иного водоисточника в случаях, когда колебания в содержании отдельных составных частей этой воды будут такого же порядка, что и возможные ошибки применяемых методов анализа.

Всегда следует совершенно отчетливо представлять себе степень точности того или иного метода и учитывать величину возможной ошибки анализа при решении того или иного вопроса. В зависимости от необходимой точности анализа должны быть выбраны и методы отдельных определений.

IV. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ АКТИВНОСТИ

§ 27. Решение некоторых из рассматриваемых ниже вопросов, например вопроса о соотношениях между различными формами слабых кислот, находящихся в природных водах, основы-

вается на теории электролитической диссоциации. Природные воды представляют собой растворы сильных электролитов, и применение к ним теории электролитической диссоциации Аррениуса в ее классической форме часто приводит к значительным ошибкам. Более правильные результаты можно получить, пользуясь теорией активности. Ввиду этого напомним вкратце основные выводы этой теории.

Согласно классической теории электролитической диссоциации сильные электролиты отличаются от слабых более высокой степенью ионизации. Однако по мере накопления экспериментальных данных становилось все более ясным, что различие свойств растворов сильных и слабых электролитов не может быть сведено только к различной степени ионизации находящихся в растворе электролитов — оно гораздо глубже.

Изучение, например, электропроводности растворов сильных электролитов показало, что изменение их эквивалентной электропроводности при изменении концентрации совершенно не согласуется с классической теорией электролитической диссоциации. Согласно этой теории между эквивалентной электропроводностью λ_c при концентрации электролита C, эквивалентной электропроводностью при бесконечном разбавлении λ_∞ и степенью ионизации α должно существовать следующее соотношение:

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_\infty}.$$

Выражаем далее константу ионизации через степень ионизации:

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C.$$

Насколько велико несоответствие этого вывода с экспериментальными данными, показывает табл. 3, в которой приведены значения α, вычисленные по электропроводности растворов KCl различной концентрации, и значения K, вычисленные по указанной выше формуле. При изменении концентрации раствора от 10^{-3}-н. до 1,0-н. значение K все время изменяется, причем последнее значение отличается от первого более чем в 50 раз.

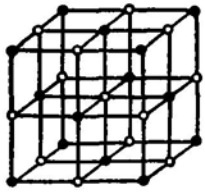
Таблица 3

Ионизация KCl при температуре 18°

	Концентрация раствора KCl				
	10^{-3}-н.	10^{-2}-н.	10^{-1}-н.	$5 \cdot 10^{-1}$-н.	1,0-н.
Значение α	0,979	0,942	0,862	0,788	0,756
Значение K	0,046	0,152	0,536	1,46	2,34

Столь же большие несогласия с выводами классической теории обнаруживаются при криоскопических[1] и эбулиоскопических[2] исследованиях растворов сильных электролитов. Различие в поведении сильных и слабых электролитов выступает очень отчетливо также при изучении электропроводности растворов в сильных электрических полях.

Несмотря на огромный фактический материал, нет ни одного факта, доказывающего наличие неионизированных молекул в разбавленных растворах сильных электролитов. Наоборот, имеющиеся экспериментальные данные указывают на полную ионизацию электролитов в этих растворах. Наблюдение, например, оптических свойств растворов сильных электролитов, имеющих окраску, показывает, что эти свойства зависят от аналитической концентрации окрашенного иона, т. е. от концентрации, соответствующей полной ионизации электролита.



●- ионы хлора
○- ионы натрия

Рис. 1. Строение кристалла NaCl

К такому же выводу приводят и теоретические соображения. Рентгеноскопические исследования кристаллов твердых солей показывают, что решетки кристаллов построены не из молекул, а из отдельных ионов. Так, например, в кристаллах хлористого натрия, имеющих форму куба, ионы натрия и ионы хлора расположены так, как показано на рис. 1. Ионы натрия и ионы хлора располагаются в узлах кристаллической решетки и чередуются между собой. Каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора, а каждый ион хлора окружен соответственно шестью ионами натрия. При растворении кристалла хлористого натрия в воде силы притяжения между ионами ослабевают.

По закону Кулона сила притяжения F между двумя заряженными частицами прямо пропорциональна произведению их зарядов $e_1 \cdot e_2$ и обратно пропорциональна произведению квадрата расстояния между частицами на диэлектрическую постоянную среды $r^2\varepsilon$. Таким образом

$$F = \frac{e_1 \cdot e_2}{\varepsilon r^2}.$$

Диэлектрическая постоянная воды равна 81, т. е. сила притяжения между двумя заряженными частицами в воде в 81 раз меньше, чем в пустоте. Если расстояние между противоположно заряженными ионами в воде будет такое же, как и в кристалле соли, то сила притяжения между этими ионами в воде должна быть в 81 раз меньше, чем в кристалле. Если в кристаллах ионы

[1] Криоскопия — метод определения молекулярного веса растворенного вещества по понижению температуры замерзания раствора.

[2] Эбулиоскопия — метод определения молекулярного веса растворенного вещества по повышению температуры кипения раствора.

не связаны в молекулы, а существуют раздельно, то тем более нет оснований предполагать, что в воде они будут связаны в виде молекул.

Указанные выше факты и теоретические соображения заставили предположить, что причины, обусловливающие свойства и поведение сильных и слабых электролитов, принципиально различны.

§ 28. В основе современной теории активности лежат следующие положения: сильные электролиты в разбавленных растворах ионизированы полностью. Меньшая же, например, эквивалентная электропроводность растворов сильных электролитов при какой-либо концентрации C по сравнению с эквивалентной электропроводностью при бесконечном разбавлении объясняется не наличием неионизированных молекул, а электростатическим взаимодействием ионов между собой и с диполями воды. Вследствие этого взаимодействия уменьшается подвижность ионов в растворе, а следовательно и эквивалентная электропроводность.

Этим электростатическим взаимодействием ионов между собой и с диполями воды объясняются и другие особенности поведения растворов сильных электролитов. Чем выше концентрация ионов в растворе, тем больше влияние электрических полей, создаваемых этими ионами в растворе, и тем меньше подвижность ионов. При изучении свойств растворов электролитов нужно учитывать, согласно теории активности, не аналитические (полные) концентрации ионов, а их активные концентрации, или так называемые активности.

При бесконечном разбавлении раствора электростатическое влияние ионов практически отсутствует, поэтому активность иона равна его аналитической концентрации. Во всех остальных случаях активность иона равна его концентрации, умноженной на коэффициент, называемый коэффициентом активности. Коэффициент активности показывает степень отклонения электролита от идеального поведения этого электролита в бесконечно разбавленном растворе.

§ 29. Пусть в растворе имеется равновесие

$$M^{\cdot} + A' \rightleftarrows MA.$$

Прилагая к этому обратимому процессу закон действия масс, нужно учитывать не молекулярные концентрации участвующих в реакции ионов и молекул, а их активности: $[M^{\cdot}]f_{M^{\cdot}}$, $[A']f_{A'}$ и $[MA]f_{MA}$, где $f_{M^{\cdot}}$, $f_{A'}$ и f_{MA} — коэффициенты активности соответствующих ионов и молекул.

Константа равновесия для данной реакции будет иметь вид

$$K = \frac{[M^{\cdot}]f_{M^{\cdot}}[A']f_{A'}}{[MA]f_{MA}} = \frac{f_{M^{\cdot}} \cdot f_{A'}}{f_{MA}} \cdot \frac{[M^{\cdot}][A']}{[MA]}.$$

Электростатическое влияние ионов на неионизированные молекулы невелико, поэтому коэффициенты активности неионизированных молекул обычно принимают равными единице. Полагая в рассматриваемом случае $f_{MA} = 1$, получим

$$K = f_{M^\cdot} \cdot f_{A'} \cdot \frac{[M^\cdot][A']}{[MA]}.$$

Такие константы ионизации, включающие коэффициенты активностей, называют иногда термодинамическими константами ионизации в отличие от концентрационных констант, не содержащих этих коэффициентов.

При бесконечном разбавлении раствора электростатическое взаимодействие между ионами значительно ослабевает и коэффициенты активностей приближаются к единице. Точно так же можно считать коэффициенты активностей приблизившимися к единице и в растворах слабых электролитов небольшой концентрации, так как электростатическое взаимодействие между ионами в таких растворах незначительно. В этих случаях произведение $f_{M^\cdot} \cdot f_{A'}$ равно единице и константа ионизации принимает тот же вид, в котором мы ее получаем, применяя классическую теорию электролитической диссоциации:

$$K = \frac{[M^\cdot][A']}{[MA]}.$$

Во всех остальных случаях должен учитываться множитель $f_{M^\cdot} \cdot f_{A'}$. Если, например, к разбавленному раствору слабого электролита прибавить сильный электролит, то, независимо от того, имеет ли он общий ион с этим слабым электролитом или не имеет, коэффициенты активностей f_M и $f_{A'}$ будут отличны от единицы и при расчетах по константе ионизации уже необходимо учитывать множитель $f_{M^\cdot} \cdot f_{A'}$.

§ 30. С точки зрения теории активности произведение растворимости также представляет собой не произведение концентраций ионов данного вещества в насыщенном растворе, а произведение активностей этих ионов. Для вещества MA произведение растворимости

$$ПР = f_{M^\cdot} \cdot [M^\cdot] f_{A'} \cdot [A'].$$

В этом произведении множитель $f_M \cdot f_{A'}$ можно принять равным единице только в том случае, если растворимость вещества MA очень мала и, кроме того, раствор не содержит заметных количеств посторонних электролитов. Если же растворимость данного вещества довольно значительна, то допущение, что $f_{M^\cdot} \cdot f_{A'} = 1$, может повести при расчетах к значительным ошибкам даже в случае, если раствор и не содержит посторонних электролитов. Чем больше (до известного предела) общая концентрация

ионов в растворе, включая также ионы, которые дает рассматриваемое вещество, тем больше при прочих равных условиях отличаются от единицы коэффициенты активностей ионов.

§ 31. Величина коэффициента активности любого иона зависит, с одной стороны, от валентности данного иона, с другой — от валентности и концентрации всех ионов, находящихся в данном растворе. Чем выше валентность иона, тем большее влияние оказывают на его активность другие ионы, находящиеся в растворе, и тем большее влияние оказывает он сам на другие ионы.

Суммарный эффект влияния всех ионов, находящихся в растворе, на активность какого-либо иона можно приближенно охарактеризовать так называемой ионной силой раствора μ. Для вычисления ионной силы раствора нужно умножить молярную концентрацию каждого иона, содержащегося в данном растворе, на квадрат валентности этого иона, все эти произведения сложить и разделить пополам:

$$\mu = \frac{C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \ldots + C_n Z_n^2}{2},$$

где C_1, C_2, ..., C_n — молярные концентрации ионов;

Z_1, Z_2, ..., Z_n — соответствующие валентности этих ионов.

Можно принять, что различные растворы с одной и той же ионной силой оказывают одинаковое влияние на активность всех ионов, имеющих одинаковую валентность, т. е. коэффициенты активностей различных ионов с одинаковой валентностью будут в таких растворах равны.

На основании сложных математических расчетов выведены формулы для вычисления коэффициентов активности ионов в зависимости от ионной силы раствора. Эти формулы очень громоздки, они учитывают размеры иона, его валентность и высаливающее действие электролитов, содержащихся в растворе. В то же время расчеты по этим формулам, как показывает практика, не дают удовлетворительных результатов [1].

Вообще следует отметить, что расчеты, основанные на теории активности, в большинстве случаев дают возможность получить только приближенные результаты. Это, в частности, наблюдается по отношению к таким сложным растворам, как природные воды, отличающиеся большим разнообразием как по величине, так и по характеру минерализации.

Это обстоятельство, конечно, не является основанием для того, чтобы отказаться от расчетов, основанных на теории активности. Совершенно несомненно, что расчеты, основанные на этой теории, хотя и не будут отличаться большой точностью, но все же дадут гораздо более правильные ответы на те или иные вопросы, чем расчеты, основанные на классической теории электролити-

[1] В связи с этим при расчетах пользуются обычно коэффициентами активности, найденными экспериментально.

ческой диссоциации. Нужно только критически относиться к результатам вычислений и не основывать на них выводов, требующих большой точности расчетов, как это иногда, к сожалению, делается. Для ориентировочных расчетов применительно к растворам с ионной силой от 0,001 до 0,1 можно рекомендовать пользоваться средними коэффициентами активности, указанными в табл. 4.

Таблица 4

Средние значения коэффициентов активности f

Характеристика ионов \ Ионная сила растворов μ	0	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
Одновалентные ионы . . .	1	0,96	0,92	0,89	0,81	0,78
Двухвалентные ионы . . .	1	0,86	0,72	0,63	0,44	0,33
Трехвалентные ионы . . .	1	0,73	0,51	0,39	0,15	0,08

§ 32. Рассчитаем примерную минерализацию природной воды, отвечающую ионной силе $\mu = 0{,}1$. Согласно § 8, минерализация обычных природных вод чаще всего складывается в основном из семи ионов: $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, Cl', SO_4'' и HCO_3''. Комбинируя эти ионы в соли, можно получить 12 различных солей: K_2SO_4, NaCl, $Ca(HCO_3)_2$ и т. д.

Найдем концентрацию, например K_2SO_4, отвечающую ионной силе $\mu = 0{,}1$. Пусть искомая концентрация K_2SO_4 равна X *мг/л*. Выражая эту концентрацию в грамм молях на 1 литр, получим

$$[K_2SO_4] = \frac{X}{1000 \cdot 174{,}25}.$$

Принимая для сернокислого калия $\alpha = 1$ (согласно § 28 считаем, что соли ионизируют в растворе на 100%), имеем

$$[K^{\cdot}] = \frac{2X}{1000 \cdot 174{,}25}; \quad [SO_4''] = \frac{X}{1000 \cdot 174{,}25}.$$

Если ионная сила этого раствора $\mu = 0{,}1$, то согласно § 31 имеем

$$\mu = 0{,}1 = \frac{\frac{2X \cdot 1^2}{1000 \cdot 174{,}25} + \frac{X \cdot 2^2}{1000 \cdot 174{,}25}}{2},$$

откуда $X = 5808$ *мг/л*.

Найдем аналогично концентрацию NaCl, отвечающую ионной силе раствора $\mu = 0{,}1$. Пусть искомая концентрация NaCl равна Y *мг/л*.

Выражая эту концентрацию в *г-м/л*, получим

$$[NaCl] = \frac{Y}{1000 \cdot 58{,}45},$$

откуда следует

$$[Na^{\cdot}] = [Cl'] = \frac{Y}{1000 \cdot 58{,}45}.$$

Следовательно,

$$\mu = 0{,}1 = \frac{\frac{Y \cdot 1^2}{1000 \cdot 58{,}45} + \frac{Y \cdot 1^2}{1000 \cdot 58{,}45}}{2},$$

откуда $Y = 5845$ *мг/л*.

Аналогично для $Ca(HCO_3)_2$ получим

$$\mu = 0{,}1 = \frac{\frac{Z \cdot 2^2}{1000 \cdot 162{,}12} + \frac{2Z \cdot 1^2}{1000 \cdot 162{,}12}}{2},$$

откуда $Z = 5404$ *мг/л*.

Если для всех солей, которые можно получить, комбинируя между собой указанные выше семь ионов, вычислить концентрации, отвечающие ионной силе раствора $\mu = 0{,}1$, и взять среднее значение, то оно получается равным 5700 *мг/л*. Ионной силе раствора $\mu = 0{,}001$ отвечает, следовательно, средняя концентрация 57 *мг/л*. Таким образом, интервал ионной силы раствора от 0,001 до 0,1, для которого в табл. 4 даны коэффициенты активности ионов, охватывает воды с минерализацией в среднем до 5700 *мг/л* (воды с минерализацией менее 50 *мг/л* встречаются очень редко). К водам с очень высокой минерализацией обычные приемы расчетов с использованием средних коэффициентов активности не применимы.

V. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ И РЕАКЦИЯ ВОДЫ

§ 33. Вода ионизирует согласно уравнению

$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'.$$

На основании закона действия масс имеем

$$\frac{[H^{\cdot}][OH'[}{[H_2O]} = K. \qquad (1)$$

Степень ионизации воды очень мала. При температуре 22° степень ионизации воды составляет всего 0,00000018%. Таким образом, из общего количества $\frac{1000}{18{,}016} = 55{,}51$ *г-мол*, содержащихся в 1 *л* воды, только $\frac{55{,}51 \cdot 0{,}00000018}{100} = 0{,}0000001 = 10^{-7}$ *г-мол* находится в виде ионов, вся же остальная вода будет находиться в виде неионизированных молекул. В соответствии с этими цифрами уравнение (1) примет вид

$$\frac{10^{-7} \cdot 10^{-7}}{55{,}51} = K. \qquad (2)$$

При изменении концентрации ионов $H^{\cdot}$ или ионов OH' степень ионизации воды будет соответственно изменяться, но концентрация неионизированных молекул будет при этом оставаться практически постоянной.

Уменьшая, например, степень ионизации воды в 100 000 раз за счет прибавления кислоты (действие одноименного иона $H^{\cdot}$), мы получим дополнительно $\sim 0{,}0000001$ *г-мол* неионизированных молекул воды. При этом концентрация неионизированных молекул будет равна 55,5100001 *г-мол* вместо 55,5100000, т. е. практически она не изменится. Степень ионизации воды может также значительно возрасти, например, за счет связывания ионов $H^{\cdot}$ (или OH') в процессе гидролиза солей. Однако очевидно, что и в этом случае концентрация неионизированных молекул не будет практически уменьшаться даже при увеличении степени ионизации воды в сотни тысяч раз.

На основании изложенного можно считать, что в уравнении (1) знаменатель дроби, т. е. $[H_2O]$, является постоянной величиной, равной 55,51. В связи с этим уравнение примет вид

$$[H^{\cdot}][OH'] = K_в. \qquad (3)$$

Это постоянное произведение называют ионным произведением воды. При температуре 22° значение $K_в = 10^{-14}$.

§ 34. Число ионов $H^{\cdot}$, образующихся при ионизации воды, равно числу ионов OH', поэтому для чистой воды, не содержащей растворенных веществ,

$$[H^{\cdot}] = [OH'] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}.$$

Вследствие равенства концентрации ионов $H^{\cdot}$ и OH' чистая вода имеет нейтральную реакцию. Из сказанного выше ясно, что для любой природной воды, как и вообще для любого раствора, ионное произведение воды при данной температуре является постоянной величиной. Однако концентрации $H^{\cdot}$ и OH' всегда равны между собой только для чистой воды, а в воде, содержащей растворенные вещества, такого равенства обычно не наблюдается и реакция воды уже не является строго нейтральной.

Очевидно, что если $[H^{\cdot}] > [OH']$, то реакция воды будет кислой, при $[H^{\cdot}] < [OH']$ реакция щелочная. В целях упрощения концентрации ионов водорода принято выражать (по предложению Зеренсена) не в виде чисел с отрицательным показателем, а в виде их логарифмов, взятых с обратным знаком. Эти логарифмы обозначают знаком pH для концентрации $H^{\cdot}$ и значком pOH для концентрации OH'. Таким образом

$$pH = -\lg[H^{\cdot}] \text{ и } pOH = -\lg[OH'].$$

Если, например, $[H^{\cdot}] = 10^{-5}$, то $pH = 5$ и т. д. Очевидно, что чем больше будет концентрация ионов $H^{\cdot}$, тем меньше значение

pH, и наоборот. В соответствии с указанными обозначениями, вместо ионного произведения воды можно написать:

$$pH + pOH = -\lg [H^{\cdot}] - \lg [OH'] = -\lg K_в. \qquad (4)$$

Для температуры 22°, например, будем иметь

$$pH + pOH = -\lg 10^{-14} = 14.$$

При равенстве концентраций $H^{\cdot}$ и OH' (нейтральная реакция) получим $pH = 7$ и $pOH = 7$. Таким образом, для $t = 22°$ будем иметь:

$pH < 7 < pOH$ — реакция кислая,
$pH = 7 = pOH$ — реакция нейтральная,
$pH > 7 > pOH$ — реакция щелочная.

Обычно для характеристики соотношения концентраций в воде ионов $H^{\cdot}$ и OH' указывают только значение pH, имея в виду, что значение pOH можно сразу вычислить по разности $pOH = 14 - pH$. Однако это справедливо, строго говоря, только для $t = 22°$, так как степень ионизации, а следовательно и ионное произведение воды изменяются с температурой.

В табл. 5 указаны значения $K_в$ для различных температур. В этой же таблице даны соответствующие значения pH для случая, когда pH = pOH, т. е. когда вода имеет нейтральную реакцию. Из таблицы видно, что значения pH, отвечающие нейтральной реакции воды в пределах температуры от 5 до 30°, значительно изменяются. При $t = 5°$ имеем $K_в = 0{,}21 \cdot 10^{-14}$, откуда $pH + pOH = -\lg (0{,}21 \cdot 10^{-14}) = 14{,}68$, т. е. нейтральная реакция будет при $pH = \frac{14{,}68}{2} = 7{,}34$. При $t = 30°$, как видно из таблицы, нейтральной реакции будет уже отвечать значение pH = 6,87. За стандартную температуру при экспериментальных определениях pH чаще всего принимают 18°. При этой температуре условием нейтральности будет pH = 7,07.

Таблица 5

Ионное произведение воды при различных температурах

Температура	$K_в$	pH при pH = pOH	Температура	$K_в$	pH при pH = pOH
5°	$0{,}21 \cdot 10^{-14}$	7,34	20°	$0{,}86 \cdot 10^{-14}$	7,04
10°	$0{,}36 \cdot 10^{-14}$	7,23	22°	$1{,}00 \cdot 10^{-14}$	7,00
15°	$0\,58 \cdot 10^{-14}$	7,12	25°	$1{,}27 \cdot 10^{-14}$	6,95
18°	$0{,}74 \cdot 10^{-14}$	7,07	30°	$1{,}89 \cdot 10^{-14}$	6,87

§ 35. Для различных подсчетов, связанных с ионными равновесиями, приходится пользоваться не концентрацией ионов $H^{\cdot}$, а их активностью ($[H^{\cdot}]f_{H^{\cdot}}$). При существующих методах анализа вод также определяется не концентрация ионов $H^{\cdot}$, а их активность и символ pH фактически означает отрицательный логарифм активности ионов $H^{\cdot}$, т. е.

$$pH = -\lg([H^{\cdot}]f_{H^{\cdot}}) = -\lg[H^{\cdot}] - \lg f_{H^{\cdot}}.$$

Для слабо минерализованной воды можно, как мы делали выше, не учитывать коэффициенты активности, так как они близки к единице, и приравнивать активности ионов к их концентрациям. Для вод, имеющих значительную минерализацию, отождествление активностей с концентрациями может повести к заметным ошибкам, так как коэффициенты активности здесь будут значительно отличаться от единицы (см. § 31). В этих случаях приходится иметь в виду, что ионное произведение воды является не произведением концентраций ионов $H^{\cdot}$ и OH', а произведением активностей этих ионов:

$$K_в = [H^{\cdot}]f_{H^{\cdot}}[OH']f_{OH'}.$$

§ 36. Вычислим для примера концентрацию ионов $H^{\cdot}$ и pH для 0,001-н. раствора NaOH, содержащего NaCl 0,1 *г-мол/л* при $t = 15°$.

Принимая, согласно изложенному ранее, что NaOH ионизирует в данном растворе на 100%, имеем $[OH'] = 10^{-3}$ *г-мол/л*. Если не учитывать коэффициентов активностей, например в случае отсутствия NaCl, то согласно табл. 5 (§ 34) получим

$$[H^{\cdot}] = \frac{0{,}58 \cdot 10^{-11}}{10^{-3}} = 0{,}58 \cdot 10^{-11};$$

$$pH = -\lg(0{,}58 \cdot 10^{-11}) = 11{,}24.$$

Вычислим теперь $[H^{\cdot}]$ и pH с учетом коэффициентов активности ионов. Ионная сила данного раствора хлористого натрия (см. § 31) будет равна

$$\mu = \frac{0{,}1 + 0{,}1}{2} = 0{,}1.$$

Концентрация NaOH при вычислении μ не учтена, так как она очень мала по сравнению с концентрацией NaCl. Из табл. 4 (§ 31) следует, что при этой ионной силе коэффициент активности одновалентного иона (например, $H^{\cdot}$ или OH') $f_1 = 0{,}78$. Следовательно,

$$[H^{\cdot}] \cdot 0{,}78 \cdot [OH'] \cdot 0{,}78 = [H^{\cdot}] \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}61 = 0{,}58 \cdot 10^{-14},$$

откуда

$$[H^{\cdot}] = \frac{0{,}58 \cdot 10^{-14}}{10^{-3} \cdot 0{,}61} = \sim 0{,}95 \cdot 10^{-11}.$$

Соответствеиио

$$pH = -\lg (0{,}95 \cdot 10^{-11} \cdot 0{,}78) = 11{,}13.$$

Таким образом, за счет прибавлеиия NaCl аиалитическая коицеитрация иоиов $[H^+]$ увеличилась иа 64% ($0{,}95 \cdot 10^{-11}$ вместо $0{,}58 \cdot 10^{-11}$), активиая же концеитрация (активность) — иа 28% ($0{,}95 \cdot 10^{-11} \cdot 0{,}78$ вместо $0{,}58 \cdot 10^{-11} \cdot 1{,}00$).

VI. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ФОРМАМИ СЛАБЫХ КИСЛОТ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

1. УГЛЕКИСЛОТА

§ 37. Углекислота содержится в природиых водах как в свободиом состоянии (в виде газа, растворенного в воде), так и в виде иоиов. Выше уже указывалось, что углекислые соли составляют часто более 50% общего количества солей, содержащихся в природных водах. Обогащение природных вод свободной углекислотой происходит в осиовном за счет биохимических процессов, протекающих в воде и в грунтах, с которыми эта вода приходит в соприкосиовение. К этим процессам отиосятся в первую очередь дыхаиие водиых оргаиизмов и процессы разложения органических остатков, находящихся в воде и в грунтах.

Свободная углекислота образуется в больших количествах при метаморфических процессах, связаииых с воздействием иа горные породы высокой температуры, но эти процессы приурочеиы или к райоиам недавней вулканической деятельиости, или же к большим глубинам. Свободная углекислота, содержащаяся в большом количестве в водах иекоторых мииеральиых источиников, обязаиа своим происхождеиием имеиио указаниым процессам метаморфизма. В иекоторых райоиах, иапример иа Кавказе и в Забайкалье, воды, обогащеиные углекислотой метаморфического происхождеиия, имеют широкое распростраиеиие.

Иногда свободиая углекислота может выделяться в природных условиях за счет чисто химических процессов, протекающих в гориых породах при нормальиой температуре, например при окислении сернистых соединений до сериой кислоты и последующем взаимодействии ее с карбоиатами:

$$H_2SO_4 + CaCO_3 = CaSO_4 + H_2O + CO_2.$$

Однако эти процессы только в отдельиых случаях могут иметь значеиие как фактор, обусловливающий обогащеиие природиых вод свободиой углекислотой. Что касается свободиой углекислоты, иаходящейся в атмосфере, то только в поверхиостиых водах содержание свободной углекислоты иногда соответствует равновесию с атмосферой, в большиистве же случаев оио зиачительио выше. Содержание свободиой углекислоты в подземиых

водах обычно во много раз больше количества, отвечающего равновесию с атмосферой.

Растворимость углекислоты в воде при давлении в одну атмосферу составляет для температуры 0° около 3350 *мг/л*. Парциальное давление углекислоты в атмосфере составляет в среднем $3 \cdot 10^{-4}$ *атм*. Согласно закону Генри — Дальтона, содержание углекислоты в воде, находящейся в равновесии с атмосферой, при указанных условиях должно быть $C = 3350 \cdot 3 \cdot 10^{-4} = 1{,}0$ *мг/л*. С повышением температуры растворимость углекислоты, как и вообще газов, понижается; при 10° она равна 2320 *мг/л*, а при 20° — 1720 *мг/л*. Подсчитывая содержание углекислоты в воде для этих температур, получим соответственно 0,7 и 0,5 *мг/л*. Фактическое же содержание свободной углекислоты в подземных водах выражается обычно десятками, а иногда и сотнями миллиграммов на 1 *л*.

§ 38. Приходя в соприкосновение с почвами и горными породами, воды растворяют находящиеся в них углекислые соли, в первую очередь очень широко распространенный карбонат кальция. Наличие в воде свободной углекислоты способствует растворению карбоната кальция, так как углекислота переводит плохо растворимый карбонат кальция в гидрокарбонат кальция, обладающий значительно большей растворимостью:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2.$$

Вследствие процессов растворения углекислых солей воды обогащаются ионами CO_3'' и HCO_3'.

Таким образом, в природных водах углекислота содержится в следующих формах:

а) в свободном состоянии, в виде газа CO_2, растворенного в воде, — «свободная углекислота»,

б) в виде ионов HCO_3' — гидрокарбонат-ионы,

в) в виде ионов CO_3'' — карбонат-ионы.

Между всеми этими формами устанавливается в воде подвижное химическое равновесие.

§ 39. Молекулярно растворенный в воде углекислый газ, взаимодействуя с водой, образует угольную кислоту:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3.$$

Это равновесие сильно смещено влево, и только менее 1% углекислого газа находится в воде в виде угольной кислоты.

Существующие методы анализа воды не дают возможности определять отдельно количество молекулярно растворенного углекислого газа и количество H_2CO_3, а только их суммарное содержание. Это суммарное содержание углекислого газа характеризуют термином «свободная углекислота». Общее содержание «свободной углекислоты» и содержание недиссоциированных

молекул угольной кислоты [H_2CO_3] связаны между собой прямой пропорциональной зависимостью.

Пусть содержание молекулярно растворенного углекислого газа равно [CO_2], содержание недиссоциированных молекул угольной кислоты равно [H_2CO_3]. Тогда суммарное содержание «свободной углекислоты»

$$C_{CO_2} = [CO_2] + [H_2CO_3].$$

Из уравнения

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

следует

$$\frac{[CO_2][H_2O]}{[H_2CO_3]} = K.$$

Принимая концентрацию молекул воды за величину постоянную — [H_2O] = const, получаем

$$[CO_2] = K'[H_2CO_3].$$

Подставляя это значение [CO_2] в предыдущее уравнение, имеем

$$K'[H_2CO_3] + [H_2CO_3] = C_{CO_2},$$

откуда

$$[H_2CO_3] = \frac{C_{CO_2}}{K'+1} = K''C_{CO_2}.$$

Сумму C_{CO_2} обычно называют просто свободной углекислотой и обозначают через C_{CO_2}, хотя фактически

$$C_{CO_2} = [CO_2] + [H_2CO_3].$$

Согласно изложенному, при расчетах вместо концентрации [H_2CO_3] берут общее содержание свободной углекислоты, обозначая его [CO_2].

Содержащаяся в воде угольная кислота H_2CO_3 в свою очередь находится в равновесии с ионами HCO_3' и CO_3''. Это равновесие отвечает 1-й и 2-й ступеням диссоциации двухосновной угольной кислоты:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3' \text{ и } HCO_3' \rightleftarrows CO_3'' + H^+.$$

Соотношения между $CO_{2\,общ}$, HCO_3' и CO_3''

§ 40. Из приведенных выше (§ 29) уравнений видно, что состояние равновесия между различными формами углекислоты определяется активной концентрацией (активностью) ионов водорода в данной воде. Зная активность ионов водорода $[H^+]f_{H^+} = a_{H^+}$ и общее содержание углекислоты, можно вычислить содержание каждой отдельной формы.

Для первой ступени ионизации угольной кислоты имеем

$$a_{H^+} \cdot \frac{[HCO_3'] f_{(1)}}{[CO_2]} = K_1, \qquad (1)$$

где $f_{(1)}$ — коэффициент активности одновалентного иона.

Для второй ступени ионизации угольной кислоты имеем

$$a_{H^+} \cdot \frac{[CO_3''] f_{(2)}}{[HCO_3'] f_{(1)}} = K_2, \qquad (2)$$

где $f_{(2)}$ — коэффициент активности двухвалентного иона.

Пусть общее содержание углекислоты в данной воде

$$[CO_2] + [HCO_3'] + [CO_3''] = \Sigma_{CO_2}. \qquad (3)$$

Решая совместно эти три уравнения, получим

$$[CO_2] = \frac{a_{H^+}^2 \cdot f_{(1)} f_{(2)} \Sigma_{CO_2}}{a_{H^+}^2 \cdot f_{(1)} f_{(2)} + K_1 a_{H^+} \cdot f_{(2)} + K_{(1)} K_{(2)} f_{(1)}}; \qquad (4)$$

$$[HCO_3'] = \frac{K_1 a_{H^+} \cdot f_{(2)} \Sigma_{CO_2}}{a_{H^+}^2 \cdot f_{(1)} f_{(2)} + K_1 a_{H^+} \cdot f_{(2)} + K_1 K_2 f_{(1)}}; \qquad (5)$$

$$[CO_3''] = \frac{K_1 K_2 f_{(1)} \Sigma_{CO_2}}{a_{H^+}^2 \cdot f_{(1)} f_{(2)} + K_1 a_{H^+} \cdot f_{(2)} + K_1 K_2 f_{(1)}}. \qquad (6)$$

Выражая содержание каждой отдельной формы в процентах от общего содержания углекислоты ($\sum_{CO_2}$), принимая $K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$ и $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$, в соответствии с выведенными выше формулами (4), (5) и (6), окончательно получим [1]

$$[CO_2] = \frac{100 \cdot a_{H^+}^2 \cdot f_{(1)} f_{(2)}}{a_{H^+}^2 \cdot f_{(1)} f_{(2)} + 3 \cdot 10^{-7} a_{H^+} \cdot f_{(2)} + 1{,}5 \cdot 10^{-17} f_{(1)}}; \qquad (I)$$

$$[HCO_3'] = \frac{100 \cdot 3 \cdot 10^{-7} a_{H^+} \cdot f_{(2)}}{a_{H^+}^2 \cdot f_{(1)} f_{(2)} + 3 \cdot 10^{-7} a_{H^+} \cdot f_{(2)} + 1{,}5 \cdot 10^{-17} f_{(1)}}; \qquad (II)$$

$$[CO_3''] = \frac{100 \cdot 1{,}5 \cdot 10^{-17} f_{(1)}}{a_{H^+}^2 \cdot f_{(1)} f_{(2)} + 3 \cdot 10^{-7} a_{H^+} \cdot f_{(2)} + 1{,}5 \cdot 10^{-17} f_{(1)}}. \qquad (III)$$

В табл. 6 приведены результаты подсчетов по формулам I, II и III для различных значений pH и ионной силы $\mu = 0{,}00$ и $\mu = 0{,}10$. При подсчетах значения $f_{(1)}$ и $f_{(2)}$ взяты по табл. 4.

[1] Разные авторы дают различные значения констант углекислоты: K_1 от $3{,}0 \cdot 10^{-7}$ до $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ и K_2 от $4{,}0 \cdot 10^{-11}$ до $6{,}0 \cdot 10^{-11}$. Указанное выше значение $K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$ применялось при обработке анализов воды в лабораториях Санитарного института им. Ф. Эрисмана и 4-го геологического управления Министерства геологии и охраны недр. Результаты подсчетов показали удовлетворительную сходимость с экспериментальными данными. Для K_2 взято среднее значение $5 \cdot 10^{-11}$.

Таблица 6

Соотношения между различными формами углекислоты при разных значениях pH

pH	μ	Содержания различных форм углекислоты в процентах от ее общего содержания		
		$[CO_2]$	$[HCO_3']$	$[CO_3'']$
5	0,00	97,09	2,91	0,00
	0,10	96,26	3,74	0,00
6	0,00	76,92	23,08	0,00
	0,10	72,02	27,98	0,00
7	0,00	25,00	75,00	0,00
	0,10	20,45	79,46	0,09
8	0,00	3,21	96,31	0,48
	0,10	2,48	96,39	1,13
9	0,00	0,32	94,94	4,74
	0,10	0,23	89,32	10,45
10	0,00	0,02	66,66	33,32
	0,10	0,01	46,08	53,91

§ 41. Из данных, приведенных в табл. 6, видно, что по соотношению между различными формами углекислоты может существовать три типа вод.

1. При значении pH ниже 8 вся углекислота находится в виде свободной углекислоты и ионов HCO_3'; ионы CO_3'' практически отсутствуют.

2. При значении pH между 8 и 9 почти вся углекислота находится в виде ионов HCO_3'; содержание ионов CO_3'' и свободной углекислоты незначительно.

3. При значении pH больше 9 свободная углекислота практически отсутствует и содержатся только ионы HCO_3' и CO_3''.

В природе наиболее распространены воды первого типа.

Связанная и полусвязанная углекислота

§ 42. Углекислоту, находящуюся в воде в виде ионов HCO_3' и CO_3'', подразделяют иногда на связанную и полусвязанную. Такое деление возникло, когда анализы вод выражали не в виде ионов, а в виде окислов. Это деление условно, и термины «связанная» и «полусвязанная» углекислота совершенно не отражают действительных форм ее существования в воде. Однако такое условное деление удобно для некоторых подсчетов, например для вычисления количества агрессивной углекислоты (см. § 44), и сохранилось до сих пор.

Деление углекислоты на связанную и полусвязанную основано на том, что гидрокарбонат-ионы при кипячении воды

превращаются в карбонат-ионы и при этом половина углекислоты освобождается:

$$2HCO_3' \longrightarrow CO_3'' + H_2O + CO_2.$$

Ввиду этого только половину углекислоты гидрокарбонатов [1], находящуюся в виде ионов HCO_3', считают связанной, другую же половину называют полусвязанной.

Карбонат-ионы при кипячении воды не разлагаются, поэтому всю углекислоту карбонатов, т. е. находящуюся в виде ионов CO_3'', считают связанной. Таким образом, общее количество связанной углекислоты равно углекислоте, содержащейся в виде карбонатов, плюс половина углекислоты, содержащейся в виде гидрокарбонатов.

Из сказанного ясно, что в наиболее часто встречающихся водах, практически не содержащих ионов CO_3'', количества связанной и полусвязанной углекислоты между собой равны. В случае, если вода содержит также и ионы CO_3'', количество связанной углекислоты будет больше, чем количество полусвязанной.

Для вычисления связанной углекислоты по количеству иона HCO_3' следует, очевидно, весовое количество ионов HCO_3' умножить на коэффициент $\frac{M_{CO_2}}{2M_{HCO_3'}} = \frac{44{,}01}{122{,}04} = 0{,}3606$.

При вычислении связанной углекислоты, находящейся в виде ионов CO_3'', нужно весовое количество CO_3''-иона умножить на коэффициент $\frac{M_{CO_2}}{M_{CO_3''}} = \frac{44{,}01}{60{,}01} = 0{,}7334$.

Агрессивная углекислота

§ 43. Термин «агрессивная углекислота» является условным, под ним понимают углекислоту, способную переводить в раствор карбонат кальция. Выше указывалось, что растворение карбоната кальция в воде, содержащей свободную углекислоту, выражается уравнением

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + 2HCO_3'.$$

Этот процесс обратим и до конца не доходит, т. е. часть имевшейся в растворе угольной кислоты остается после реакции в свободном состоянии.

Каждому определенному содержанию HCO_3' в воде, находящейся в равновесии с твердым $CaCO_3$, будет отвечать строго определенное содержание свободной углекислоты. Это количество свободной углекислоты, отвечающее равновесию, называют углекислотой равновесия.

---

[1] Иногда вместо термина гидрокарбонаты применяют термин бикарбонаты (двууглекислые соли).

Если содержание свободной углекислоты в воде окажется меньше, чем нужно для равновесия, то из воды будет выделяться твердый углекислый кальций, т. е. указанная выше реакция будет итти справа налево до тех пор, пока не наступит равновесие. Если же содержание свободной углекислоты в воде будет, наоборот, больше, чем нужно для равновесия, то при соприкосновении такой воды с твердым $CaCO_3$ будет происходить растворение последнего — указанная выше реакция будет итти слева направо. Процесс растворения будет продолжаться до тех пор, пока не наступит равновесие. Ту часть свободной углекислоты, которая при этом израсходуется на реакцию с углекислым кальцием, называют агрессивной углекислотой.

Таким образом, вода будет содержать агрессивную углекислоту в том случае, если содержание свободной углекислоты в этой воде будет больше, нежели нужно для равновесия с твердым $CaCO_3$. Содержание свободной углекислоты в этом случае окажется больше количества углекислоты равновесия. Для момента равновесия, согласно уравнению приведенному выше, имеем

$$\frac{[Ca^{\cdot\cdot}]f_{Ca^{\cdot\cdot}}[HCO_3']^2 f^2_{HCO_3'}}{[CaCO_3][H_2CO_3]} = K'.$$

Заменяя, как и ранее (см. § 39), $[H_2CO_3]$ через $[CO_2]$ и считая концентрацию твердого $CaCO_3$ постоянной величиной, получим

$$\frac{[Ca^{\cdot\cdot}][HCO_3']^2}{[CO_2]} f_{Ca^{\cdot\cdot}} f^2_{HCO_3'} = K'',$$

или

$$[CO_2] = [Ca^{\cdot\cdot}][HCO_3']^2 f_{Ca^{\cdot\cdot}} f^2_{HCO_3'} K'''.$$

В этом уравнении значение $K''' \approx 21\,760$. Пользуясь этим уравнением, можно вычислить приблизительную величину концентрации углекислоты равновесия, если известны содержания $Ca^{\cdot\cdot}$ и HCO_3' в данной воде, а также ионная сила μ. Это уравнение можно также использовать для приблизительного вычисления содержания агрессивной углекислоты в воде. Однако такое вычисление очень громоздко.

§ 44. Для вод слабо минерализованных в случаях, когда содержание $Ca^{\cdot\cdot}$ примерно эквивалентно содержанию HCO_3', содержание агрессивной углекислоты очень просто вычислить, пользуясь табл. 7, которая составлена Тильмансом по экспериментальным данным.

Вычисление производится следующим образом. Пусть в одном литре воды содержится 249,4 *мг* ионов HCO_3' и 36 *мг* свободной углекислоты. Вычисляя количество связанной углекислоты по содержанию HCO_3', находим (см. § 42), что содержание

Таблица 7

Таблица для вычисления агрессивной углекислоты

Связанная углекислота в *мг/л*	Углекислота равновесия в *мг/л*	Сумма	Связанная углекислота в *мг/л*	Углекислота равновесия в *мг/л*	Сумма	Связанная углекислота в *мг/л*	Углекислота равновесия в *мг/л*	Сумма
5,06	0,0	5,06	75,0	9,25	84,25	137,5	72,3	209,8
15,0	0,25	15,25	77,5	10,4	87,9	140,0	76,4	216,4
17,5	0,4	17,9	80,0	11,5	91,5	142,5	80,5	223,0
20,0	0,5	20,5	82,5	12,8	95,3	145,0	85,0	230.0
22,5	0,6	23,1	85,0	14,1	99,1	147,5	89,1	236,6
25,0	0,75	25,75	87,5	15,6	103,1	150,0	93,5	243,5
27,5	0,9	28,4	90,0	17,2	107,2	152,5	98,0	250,5
30,0	1,0	31,0	92,5	19,0	111,5	155,0	103,0	258,0
32,5	1,2	33,7	95,0	20,75	115,75	157,5	107,5	265,0
35,0	1,4	36,4	97,5	22,75	120,25	160,0	112,5	272,5
37,5	1,6	39,1	100,0	25,0	125,0	162,5	117,5	280,0
40,0	1,75	41,75	102,5	27,3	129,8	165,0	122,5	287,5
42,5	2,1	44,6	105,0	29,5	134,5	167,5	127,6	295,1
45,0	2,4	47,4	107,5	32,3	139,8	170,0	132,9	302,9
47,5	2,7	50,2	110,0	35,0	145,0	172,5	138,0	310,5
50,0	3,0	53,0	112,5	37,8	150,3	175,0	143,8	318,8
52,5	3,6	56,0	115,0	40,75	155,75	177,5	149,1	326,6
55,0	3,9	58,9	117,5	43,8	161,3	180,0	154,5	334,5
57,5	4,25	61,75	120,0	47,0	167,0	182,5	160,0	342,5
60,0	4,8	64,8	122,5	50,2	172,7	185,0	165,5	350,5
62,5	5,25	67,75	125,0	54,0	179,0	187,5	171,0	358,5
65,0	6,0	71,0	127,5	57,4	184,9	190,0	176,6	366,3
67,5	6,75	74,25	130,0	61,0	191,0	192,5	182,3	374,8
70,0	7,5	77,5	132,5	64,7	197,5	195,0	188,0	383,0
72,5	8,3	80,8	135,0	68,5	203,5	200,0	199,5	399,5

связанной углекислоты в данной воде составляет $249{,}4 \cdot 0{,}3606 = 90$ *мг/л*. Согласно табл. 7 такому содержанию связанной углекислоты соответствует 17,2 *мг/л* углекислоты равновесия, а в данной воде содержится 36 *мг/л* свободной углекислоты; следовательно, вода содержит агрессивную углекислоту. При соприкосновении этой воды с твердым карбонатом кальция часть свободной углекислоты израсходуется на реакцию

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca^{\cdot\cdot} + 2HCO_3'.$$

При такой реакции взамен каждой израсходованной молекулы свободной углекислоты в растворе появятся два иона HCO_3', которые соответствуют одной молекуле связанной углекислоты. Таким образом, сумма связанной и свободной углекислоты в воде после реакции с твердым карбонатом кальция не изменяется.

В нашем случае сумма связанной и свободной углекислоты составляет $90 + 36 = 126$ *мг/л*. Эта сумма останется такой же после того, как часть свободной углекислоты, т. е. агрессивная углекислота, прореагирует с $CaCO_3$, но соотношение между количествами свободной углекислоты и связанной будет уже иным. В момент равновесия это соотношение должно соответствовать указанному в табл. 7. Находим по таблице сумму, близкую к 126. Ближайшая сумма будет 125. При этой сумме на связанную углекислоту должно приходиться 100 *мг* и на углекислоту равновесия 25 *мг*. В нашей воде содержание свободной углекислоты составляет 36 вместо 25, следовательно, разность $36—25 = 11$ показывает, какое количество свободной углекислоты должно вступить в реакцию с $CaCO_3$, т. е. количество агрессивной углекислоты. При взаимодействии данной воды с твердым $CaCO_3$ содержание свободной углекислоты уменьшится с 36 до 25 *мг/л*, а содержание связанной увеличится с 90 до $90 + 11 = 101$ *мг/л*. Сумма связанной и свободной углекислоты до реакции была $90 + 36 = 126$ *мг/л;* после реакции она останется такой же: $101 + 25 = 126$ *мг/л*. Агрессивная углекислота (11 *мг/л*) превратится в связанную.

§ 45. Вопрос о содержании агрессивной углекислоты в природных водах очень важен с точки зрения оценки агрессивности вод по отношению к бетону. По современным представлениям, содержание в воде агрессивной углекислоты является одним из основных показателей агрессивности воды. Особенно большое значение этот вопрос приобретает в наше время — время грандиозного строительства. Будут уложены десятки миллионов кубических метров бетона. Для правильного выбора сорта цемента и решения вопросов о защитных мероприятиях, обеспечивающих устойчивость бетона в различных природных условиях, необходимо, в частности, правильно оценить агрессивность разнообразных природных вод, с которыми будут соприкасаться бетонные сооружения.

Содержание агрессивной углекислоты в воде может быть вычислено на основании результатов химического анализа воды. Основанием для такого вычисления являются следующие положения. В момент равновесия воды (содержащей свободную углекислоту, ионы $Ca^{\cdot\cdot}$ и ионы HCO_3') с твердым карбонатом кальция количественные соотношения определяются тремя константами — двумя константами диссоциации угольной кислоты (см. § 38):

$$K_1 = \frac{[H^{\cdot}]\, f_{H} \cdot [HCO_3']\, f_{HCO_3'}}{[CO_2]};$$

$$K_2 = \frac{[H^{\cdot}]\, f_{H} \cdot [CO_3'']\, f_{CO_3''}}{[HCO_3']\, f_{HCO_3'}}$$

и произведением активностей ионов карбоната кальция (см. § 28)

$$ПР = [Ca^{\cdot\cdot}] f_{Ca^{\cdot\cdot}} [CO_3^{''}] f_{CO_3^{''}}.$$

Совместное решение этих трех уравнений приводит к выражению

$$[CO_2]_{равнов} = \frac{K_2}{K_1 ПР} f^2_{HCO_3'} f_{Ca^{\cdot\cdot}} [HCO_3']^2 [Ca^{\cdot\cdot}],$$

где $[CO_2]_{равнов}$ — концентрация свободной углекислоты в момент равновесия воды с твердым карбонатом кальция.

На основании результатов экспериментального определения электропроводности растворов карбоната кальция величину произведения $ПР$ можно принять равной в среднем $0{,}9 \cdot 10^{-8}$. Значения K_1 и K_2 могут быть приняты (см. § 38) равными соответственно $3 \cdot 10^{-7}$ и $5 \cdot 10^{-11}$. Таким образом, множитель будет равен

$$\frac{K_2}{K_1 ПР} = \frac{5 \cdot 10^{-11}}{3 \cdot 10^{-7} \cdot 0{,}9 \cdot 10^{-8}} = 1{,}85 \cdot 10^4.$$

Однако сопоставление результатов теоретических расчетов с экспериментальными данными показывает, что более правильно считать величину этого множителя равной $2{,}07 \cdot 10^4$. Подставляя эту величину множителя в вышеприведенную формулу и приняв

$$f^2_{HCO_3'} \cdot f_{Ca^{\cdot\cdot}} = f_{ср},$$

получим

$$[CO_2]_{равнов} = 2{,}07 \cdot 10^4 \cdot f_{ср} [Ca^{\cdot\cdot}] [HCO_3']^2.$$

Выражая концентрацию равновесной углекислоты в миллиграммах на литр ($C_{CO_2\ равнов}$), а концентрации ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ и HCO_3' в миллиграмм-эквивалентах на литр ($rCa^{\cdot\cdot}$, $rHCO_3'$), окончательно получим

$$C_{CO_2\ равнов} = 0{,}455 f_{ср} rCa^{\cdot\cdot} (rHCO_3')^2. \qquad (7)$$

Примечание редактора. Коэффициент 0,445 в формуле (7) получается следующим образом:

$$[CO_2]_{равнов} = 2{,}07 \cdot 10^4 f_{ср} [Ca^{\cdot\cdot}] [HCO_3']^2,$$

где $[CO_2]$; $[Ca^{\cdot\cdot}]$; $[HCO_3']$ выражают концентрации реагирующих веществ в граммолекулах на литр.

Пересчет углекислоты из молярной концентрации $[CO_2]$ на содержание в миллиграммах на литр C_{CO_2} производится по формуле

$$C_{CO_2} = [CO_2] \cdot 44 \cdot 1000,$$

откуда

$$[CO_2] = \frac{C_{CO_2}}{44 \cdot 1000}.$$

Для пересчета молекулярных концентраций $[Ca^{\cdot\cdot}]$ и $[HCO_3']$ на миллиграмм-эквиваленты в литре пользуемся соотношениями:

$$rCa^{\cdot\cdot} = [Ca^{\cdot\cdot}] \cdot 2 \cdot 1000 \text{ и } rHCO_3' = [HCO_3'] \cdot 1000,$$

где $rCa^{\cdot\cdot}$ и $rHCO_3'$ — концентрации $Ca^{\cdot\cdot}$ и HCO_3', выраженные в миллиграмм-эквивалентах на литр.

Отсюда следует

$$[Ca^{\cdot\cdot}] = \frac{rCa^{\cdot\cdot}}{2 \cdot 1000} \text{ и } [HCO_3'] = \frac{rHCO_3'}{1000}.$$

Подставляя эти величины в формулу

$$[CO_2]_{\text{равнов}} = 2{,}07 \cdot 10^4 \cdot f_{\text{ср}} \cdot [Ca^{\cdot\cdot}] [HCO_3']^2,$$

получаем

$$\frac{C_{CO_2\ \text{равнов}}}{44 \cdot 1000} = 2{,}07 \cdot 10^4 \cdot f_{\text{ср}} \cdot \frac{rCa^{\cdot\cdot}}{2 \cdot 1000} \cdot \frac{r^2HCO_3'}{1000^2};$$

$$C_{CO_2\ \text{равнов}} = \frac{2{,}07 \cdot 10^4 \cdot 44 \cdot 1000}{2 \cdot 1000 \cdot 1000^2} f_{\text{ср}} \cdot rCa^{\cdot\cdot} \cdot r^2HCO_3' =$$

$$= 0{,}455 \cdot f_{\text{ср}} \cdot rCa^{\cdot\cdot} \cdot r^2HCO_3'.$$

Множитель 1000 введен для перевода граммовых концентраций (*г-мол*) в миллиграммовые.

Значения входящего в формулу (7) среднего коэффициента активности гидрокарбоната кальция ($f_{\text{ср}}$) при различных ионных силах раствора приведены в табл. 8. При составлении этой таблицы за основу взяты значения коэффициентов активности одновалентных и двухвалентных ионов из табл. 4 (§ 29).

Таблица 8

Значения $f_{\text{ср}}$

Ионная сила	Значение $f_{\text{ср}}$	Ионная сила	Значение $f_{\text{ср}}$	Ионная сила	Значение $f_{\text{ср}}$	Ионная сила	Значение $f_{\text{ср}}$
0,0025	0,73	0,0100	0,50	0,0500	0,29	0,1300	0,17
0,0030	0,69	0,0125	0,48	0,0600	0,27	0,1400	0,16
0,0040	0,65	0,0150	0,46	0,0700	0,26	0,1500	0,15
0,0050	0,61	0,0175	0,46	0,0800	0,23	0,1600	0,15
0,0060	0,59	0,0200	0,43	0,0900	0,22	0,1700	0,14
0,0070	0,56	0,0250	0,41	0,1000	0,20	0,1800	0,13
0,0080	0,54	0,0300	0,38	0,1100	0,19	0,1900	0,13
0,0090	0,53	0,0100	0,34	0,1200	0,18	0,2000	0,12

При помощи формулы (7) можно вычислить количество свободной углекислоты, отвечающей равновесию воды, содержащей определенные количества ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ и HCO_3' с твердым карбонатом кальция, т. е. количество равновесной углекислоты. Эта же формула может быть использована для вычисления

количества агрессивной углекислоты в воде. Вычисление производится следующим образом.

Пусть общее содержание свободной углекислоты в воде равно $C_{CO_2, общ}$ *мг/л*, содержания ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ и HCO_3' — соответственно равны $rCa^{\cdot\cdot}$ *мг-экв/л* и $rHCO_3'$ *мг-экв/л*, количество агрессивной углекислоты равно *x мг/л*, т. е. $\frac{x}{22}$ *мг-экв/л*. Когда установится равновесие при взаимодействии рассматриваемой воды с твердым карбонатом кальция, содержание свободной углекислоты уменьшится на *x мг*, т. е. в момент равновесия оно будет равно $(C_{CO_2, общ} - x)$ *мг/л*. Концентрации ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ и HCO_3', наоборот, увеличатся за счет растворения твердого карбоната кальция на $\frac{x}{22}$ *мг-экв/л*. Согласно формуле (7) в момент равновесия воды с твердым карбонатом кальция должно иметь место равенство

$$C_{CO_2, общ} - X = 0{,}455 f_{ср} \left(rCa^{\cdot\cdot} + \frac{X}{22}\right)\left(rHCO_3' + \frac{X}{22}\right)^2.$$

Определив значение $f_{ср}$ по табл. 8, можно вычислить *x*, т. е. содержание агрессивной углекислоты в данной воде. Однако такой метод расчета, связанный с решением уравнения третьей степени, очень громоздок. Особенно громоздким вычисление становится, если вода содержит значительное количество агрессивной углекислоты. В этом случае может значительно измениться ионная сила воды вследствие увеличения концентраций ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ и HCO_3' за счет растворения твердого карбоната кальция. Это изменение ионной силы необходимо учесть, так как коэффициент $f_{ср}$ должен соответствовать ионной силе воды в момент равновесия. В этом случае вычисление нужно повторить, взяв новый коэффициент активности с учетом изменения ионной силы воды.

§ 46. Гораздо проще производить вычисление количества агрессивной углекислоты по графикам, приведенным на рис. 2 и 3. Эти графики составлены по формуле (7) для случаев, когда $rCa^{\cdot\cdot} = rHCO_3'$. Они дают хорошо сходящиеся с этой формулой результаты в интервале значений $\frac{rCa^{\cdot\cdot}}{rHCO_3'}$, от 0,2 до 10. Только при крайних значениях $\frac{rCa^{\cdot\cdot}}{rHCO_3'}$ этого интервала и при содержании HCO_3' более 500 *мг/л* или при жесткости воды более 17,8 *мг-экв* расхождения начинают заметно превышать допустимые ошибки экспериментального определения содержания свободной углекислоты в воде.

Для вычисления количества агрессивной углекислоты в воде при помощи графиков следует:

1. По результатам анализа воды, выраженным в эквивалентной форме (в *мг-экв* на 1 *л*), вычислить ионную силу воды (μ) по формуле

$$\mu = \frac{2\Sigma_{r(2)} + \Sigma_{r(1)}}{2 \cdot 1000},$$

где $\Sigma_{r(2)}$ — сумма *мг-экв* всех двухвалентных ионов, содержащихся в данной воде;

$\Sigma_{r(1)}$ — сумма *мг-экв* всех одновалентных ионов.

2. По вычисленному значению μ найти $f_{ср}$, пользуясь табл. 7.

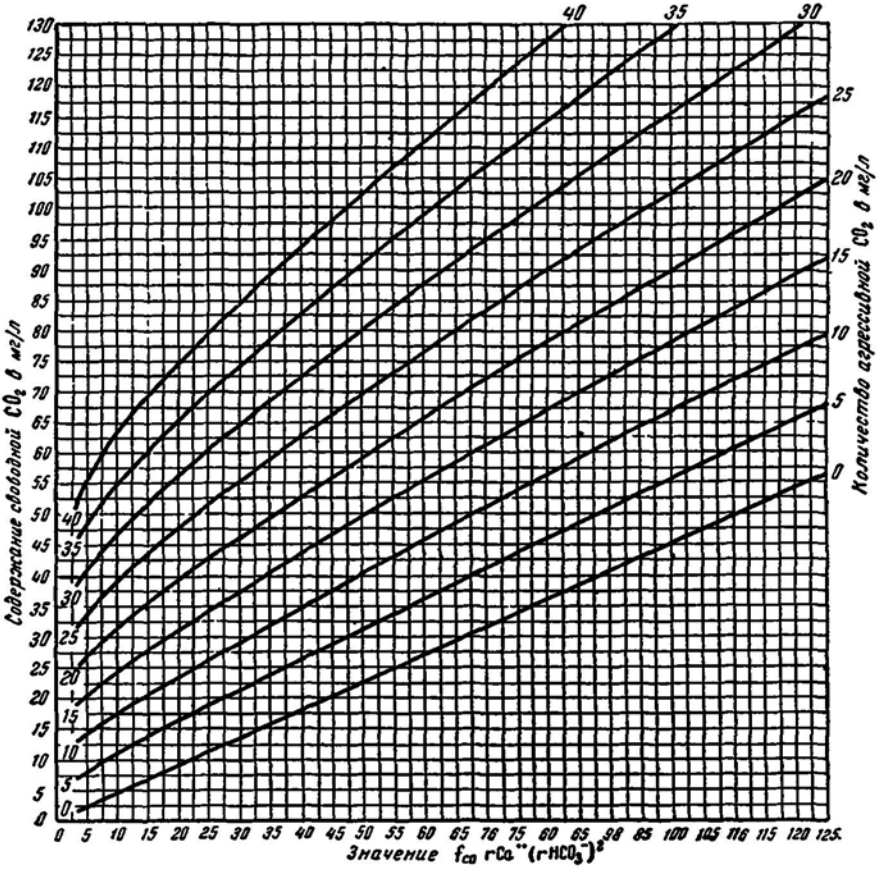


Рис. 2. График для вычисления агрессивной углекислоты при $f_{ср}\, r\mathrm{Ca}^{\cdot\cdot}(r\mathrm{HCO}_3^{\prime})^2 \leqslant 125$

3. **Вычислить произведение $f_{ср}\, r\mathrm{Ca}^{\cdot\cdot}(r\mathrm{HCO}_3^{\prime})^2$**, где $r\mathrm{Ca}^{\cdot\cdot}$ и $r\mathrm{HCO}_3^{\prime}$ — соответствующие содержания в воде ионов $\mathrm{Ca}^{\cdot\cdot}$ и $\mathrm{HCO}_3^{\prime}$ **в *мг/экв* на 1 *л*.**

4. Найти на графике точку, отвечающую этому произведению и содержанию свободной углекислоты в данной воде (в *мг/л*).

По положению точки между кривыми, показанными на графиках на рис. 2 или, соответственно, на рис. 3, можно определить количество агрессивной углекислоты в воде с точностью до 1 *мг/л*.

Растворимость карбоната кальция не всегда может быть вычислена по содержанию свободной углекислоты в воде. Наибо-

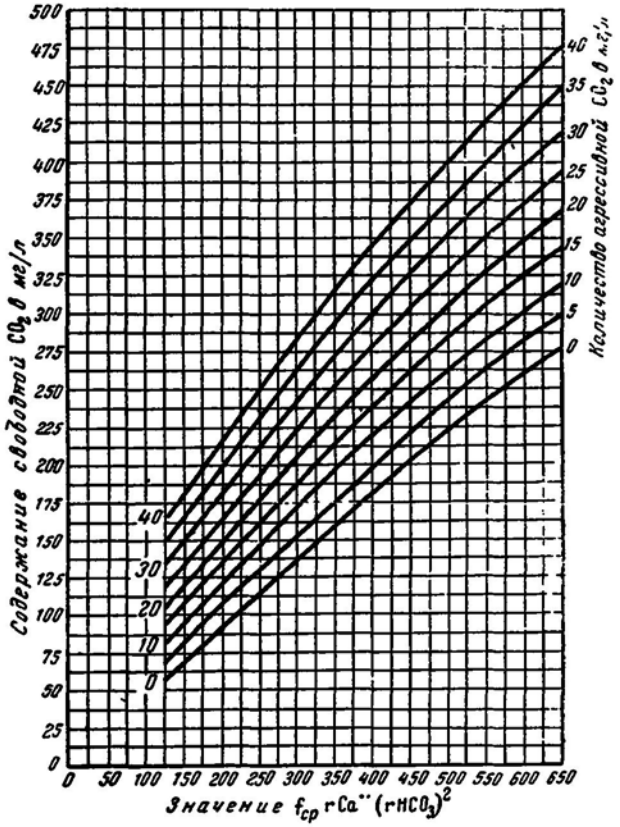


Рис. 3. График для вычисления агрессивной углекислоты при $f_{ср}\, r\mathrm{Ca}^{\cdot\cdot}\,(r\mathrm{HCO_3})^2 \geqslant 125$

лее надежным и применимым во всех случаях по существу является метод экспериментального определения способности воды растворять углекислый кальций. Фактически этим методом определяется растворимость углекислого кальция в данной воде независимо от того, чем она обусловлена. Именно эта величина и нужна для оценки агрессивности воды по отношению к бетону или к карбонатным породам.

2. СЕРОВОДОРОД

§ 47. Сероводород встречается в природных водах в заметных количествах довольно редко, но в отдельных случаях содержание его бывает очень высоким. Сероводород может быть как органического, так и неорганического происхождения, являясь одним из продуктов распада белковых веществ в анаэробных условиях; он выделяется при гниении органических веществ. Присутствие сереводорода часто обусловлено процессами восстановления сульфатов десульфатирующими бактериями; эти анаэробные бактерии в процессе своей жизнедеятельности восстанавливают сульфаты до сероводорода.

За счет этого процесса в водах некоторых нефтяных месторождений (Краснокамск, Бугуруслан, Андижан и др.) концентрация сероводорода бывает очень высокой, достигая 2000 *мг/л* и более. Этому же процессу десульфатирования обязан своим происхождением сероводород, содержащийся в водах морей на больших глубинах. Большие количества сероводорода содержатся иногда в вулканических газах, где он, несомненно, неорганического происхождения.

Сероводород неустойчив и легко окисляется кислородом воздуха до свободной серы:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S.$$

Сера, в свою очередь, может окисляться до сульфатов, но это дальнейшее окисление идет уже труднее.

§ 48. В воде сероводород может находиться в трех формах: а) в виде газа, растворенного в воде, — «свободный сероводород», б) в виде ионов HS' — гидросульфиды, в) в виде ионов S'' — сульфиды. Все эти формы будут находиться между собой в равновесии:

$$H_2S \rightleftarrows H^{\cdot} + HS'; \quad HS' \rightleftarrows H^{\cdot} + S''.$$

Состояние этих равновесий, очевидно, определяется активной концентрацией ионов водорода в данной воде. В общем здесь наблюдается полная аналогия с рассмотренными выше (§ 39 и 40) равновесиями между различными формами углекислоты и разница будет только в величинах констант диссоциации.

Пусть общее содержание сероводорода (всех форм) равно Σ_{H_2S}. Для вычисления процентного содержания отдельных форм имеем три уравнения [1]:

$$\Sigma_{H_2S} = [H_2S] + [HS'] + [S'']; \tag{1}$$

$$\frac{a_{H^{\cdot}}[HS']}{[H_2S]} \cdot f_{(1)} = 5{,}7 \cdot 10^{-8}; \tag{2}$$

$$\frac{a_{H^{\cdot}}[S'']f_{(2)}}{[HS']f_{(1)}} = 1{,}2 \cdot 10^{-15}. \tag{3}$$

[1] Значения величин взяты из справочника Ю. Ю. Лурье «Расчетные и справочные таблицы для химиков», Госхимиздат, 1947. Из этих таблиц взяты значения констант диссоциации других слабых кислот, которые упоминаются далее.

В результате совместного решения этих трех уравнений можно получить формулы для вычисления содержания каждой отдельной формы в процентах от общего содержания сероводорода. Эти формулы аналогичны полученным выше (§ 40) для вычисления содержаний отдельных форм углекислоты:

$$[H_2S] = \frac{100 \cdot a_H^2 \cdot f_{(1)} f_{(2)}}{a_H^2 \cdot f_{(1)} f_{(2)} + 5{,}7 \cdot 10^{-8} a_H \cdot f_{(2)} + 6{,}8 \cdot 10^{-23} f_{(1)}}; \quad \text{(IV)}$$

$$[HS'] = \frac{100 \cdot 5{,}7 \cdot 10^{-8} a_H \cdot f_{(2)}}{a_H^2 \cdot f_{(1)} f_{(2)} + 5{,}7 \cdot 10^{-8} a_H \cdot f_{(2)} + 6{,}8 \cdot 10^{-23} f_{(1)}}; \quad \text{(V)}$$

$$[S''] = \frac{100 \cdot 6{,}8 \cdot 10^{-23} f_{(1)}}{a_H^2 \cdot f_{(1)} f_{(2)} + 5{,}7 \cdot 10^{-8} a_H \cdot f_{(2)} + 6{,}8 \cdot 10^{-23} f_{(1)}}. \quad \text{(VI)}$$

В этих формулах, как и ранее, $f_{(1)}$ означает коэффициент активности одновалентного иона, $f_{(2)}$ — коэффициент активности двухвалентного иона.

В табл. 9 приведены содержания различных форм сероводорода в процентах от общего его содержания, вычисленные по приведенным выше формулам (IV, V и VI) для растворов с ионными силами $\mu = 0{,}00$ и $\mu = 0{,}10$ и с различными значениями pH. Коэффициенты активностей взяты из табл. 4 (§ 31).

Таблица 9

Соотношения между различными формами сероводорода при разных значениях pH

pH	μ	Содержание различных форм в %		
		H_2S	HS'	S''
5	0,00	99,4	0,6	Менее 0,01
	0,10	99,3	0,7	
6	0,00	94,6	5,4	
	0,10	93,2	6,8	
7	0,00	63,7	36,3	
	0,10	57,8	42,2	
8	0,00	14,9	85,1	
	0,10	12,0	88,0	
9	0,00	1,7	98,3	
	0,10	1,4	98,6	
10	0,00	0,2	99,8	
	0,10	0,1	99,9	

§ 49. Из данных, приведенных в табл. 9, видно, что при pH < 7 преобладающей формой для сероводорода является H_2S, причем при pH < 6 практически весь сероводород находится в виде H_2S и на долю HS' приходится менее 1% от общего содержания.

При pH > 7, наоборот, преобладающей формой является ион HS'. При pH > 9 практически весь сероводород находится в виде ионов HS' и на долю H_2S приходится менеее 1% от общего содержания.

Ионы S'' в обычных природных водах практически отсутствуют. Даже при pH = 10 и ионной силе $\mu = 0{,}1$ содержание ионов S'' составляет менее 0,01% от общего содержания сероводорода. Воды с pH > 10 встречаются в природе очень редко.

3. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ФОРМАМИ СЕРОВОДОРОДА И УГЛЕКИСЛОТЫ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

§ 50. При совместном присутствии в воде углекислоты и сероводорода они обычно находятся в следующих формах: $CO_{2\,своб}$, $H_2S_{своб}$, HCO_3' и HS'. Ионы CO_3'' могут присутствовать в заметных количествах только в водах, имеющих pH > 8,4 (см. § 41), а ионы S'' — только при pH > 10 (см. § 49).

Существующие методы анализа не дают возможности непосредственно определить содержание каждой из этих форм в отдельности. Экспериментально можно определить: общее содержание углекислоты, общее содержание сероводорода, суммарное содержание HCO_3' и HS' и суммарное содержание $H_2S_{своб}$ и $CO_{2\,своб}$. Таким образом, экспериментально могут быть найдены следующие величины:

общее содержание углекислоты

$$[CO_2] + [HCO_3'] = У; \qquad (1)$$

общее содержание сероводорода

$$[H_2S] + [HS'] = С; \qquad (2)$$

$$[HS'] + [HCO_3'] = Щ \text{ (щелочность титрирная)}; \qquad (3)$$

$$[CO_2] + [H_2S] = К \text{ (кислотность титрирная)}. \qquad (4)$$

Очевидно, что для совместного решения могут быть использованы только три из этих уравнений, так как любое из них четвертое может быть получено из трех остальных. В связи с этим для вычисления содержания отдельных форм сероводорода и углекислоты бесполезно определять все четыре величины *У*, *С*, *Щ* и *К*, так как с этой целью могут быть использованы только три из них. Однако определение всех четырех величин представляет интерес с точки зрения контроля анализов.

Кроме указанных выше четырех уравнений, имеем еще два уравнения (см. § 40 и 48) с одним дополнительным неизвестным $[H]f_{(1)} = a_{II}$:

$$\frac{a_{II} \cdot [HCO_3'] f_{(1)}}{[CO_2]} = 3 \cdot 10^{-7}; \quad (5)$$

$$\frac{a_{II} \cdot [HS'] f_{(1)}}{[H_2S]} = 5{,}7 \cdot 10^{-8}. \quad (6)$$

Если известно значение pH исследуемой воды, то для решения рассматриваемой задачи, кроме уравнений (5) и (6), достаточно иметь еще два любых уравнения из четырех указанных выше. Если же значение pH воды неизвестно, то, кроме уравнений (5) и (6), необходимо иметь еще три уравнения. Разберем два примера.

§ 51. Пусть экспериментально найдены общее содержание сероводорода C, общее содержание углекислоты $У$, суммарное содержание $[HS']$ и $[HCO_3']$, т. е. $Щ$ (титрирная щелочность воды по метиловому оранжевому — см. § 151). Решая совместно уравнения (1), (2), (3), (5) и (6) и выражая величину $Щ$ в миллиграмм-эквивалентах на литр, а остальные величины в миллимолях, для вычисления содержания, например, свободного сероводорода получим формулу

$$C_{H_2S} = 1{,}1C + 0{,}6У - 0{,}5Щ \pm \sqrt{(1{,}1C + 0{,}6У + 0{,}5Щ)^2 - 1{,}2C(C + У - Щ)},$$

где C_{H_2S} — содержание свободного сероводорода в *мг-мол/л*.

§ 52. Экспериментально найдено общее содержание сероводорода C, суммарное содержание $[HS'] + [HCO_3'] = Щ$ и суммарное содержание $[H_2S] + [CO_2] = K$. Решая совместно уравнения (2), (3), (4), (5) и (6), получим для вычисления общего содержания свободного сероводорода следующую формулу:

$$C_{H_2S} = 0{,}50C + 0{,}62K + 0{,}12Щ \pm \sqrt{(0{,}5C + 0{,}62K + 0{,}12Щ)^2 - 1{,}24KC}.$$

4. ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

§ 53. Содержание фосфорной кислоты в природных водах обычно незначительно и чаще всего выражается долями миллиграмма на литр. Однако в отдельных случаях в водах некоторых минеральных источников содержание фосфорной кислоты выражается единицами, а иногда даже десятками миллиграммов на литр.

Несмотря на незначительное содержание соединений фосфора в обычных природных водах, эти соединения имеют очень большое значение, так как фосфор является необходимой составной частью всех живых организмов. С наличием соединений фосфора связана жизнедеятельность водных организмов. Определение

содержания фосфорной кислоты в воде представляет интерес также с точки зрения оценки питьевых вод. Повышенное содержание фосфорной кислоты может иногда указывать на загрязнение воды, так как соединения фосфора относятся к числу продуктов разложения сложных органических соединений.

§ 54. Фосфорная кислота трехосновна, а следовательно, может находиться в воде в следующих четырех формах: H_3PO_4, H_2PO_4', HPO_4'' и PO_4'''. Соотношение между этими формами будет, очевидно, определяться, как и для других слабых кислот, активной концентрацией ионов водорода в воде. Если общее содержание фосфорной кислоты в воде будет $\Sigma_{H_3PO_4}$, то формулы для вычисления содержания каждой отдельной формы можно получить, решая совместно четыре уравнения:

$$[H_3PO_4] + [H_2PO_4'] + [HPO_4''] + [PO_4'''] = \Sigma_{H_3PO_4}; \quad (1)$$

$$\frac{a_H \cdot [H_2PO_4'] f_{(1)}}{[H_3PO_4]} = K_1 = 7{,}5 \cdot 10^{-3}; \quad (2)$$

$$\frac{a_H [HPO_4''] f_{(2)}}{[H_2PO_4'] f_{(1)}} = K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}; \quad (3)$$

$$\frac{a_H \cdot [PO_4'''] f_{(3)}}{[HPO_4''] f_{(2)}} = K_3 = 2{,}2 \cdot 10^{-13}. \quad (4)$$

В результате совместного решения этих уравнений получим следующие формулы для вычисления содержаний отдельных форм фосфорной кислоты в процентах от ее общего содержания:

$$[H_3PO_4] = \frac{100 a_H^3 f_{(1)} f_{(2)} f_{(3)}}{a_H^3 \cdot f_{(1)} f_{(2)} f_{(3)} + a_H^2 \cdot f_{(1)} f_{(2)} \cdot 7{,}5 \cdot 10^{-3} + a_H \cdot f_{(1)} f_{(3)} \cdot 1{,}65 \cdot 10^{-10} + f_{(1)} f_{(2)} \cdot 1{,}02 \cdot 10^{-22}} = \frac{100 a_H^3 \cdot f_{(1)} f_{(2)} f_{(3)}}{K}; \quad (VII)$$

$$[H_2PO_4'] = \frac{100 a_H^2 \cdot f_{(2)} f_{(3)} \cdot 7{,}5 \cdot 10^{-3}}{K}; \quad (VIII)$$

$$[HPO_4''] = \frac{100 a_H \cdot f_{(1)} f_{(3)} \cdot 4{,}65 \cdot 10^{-10}}{K}; \quad (IX)$$

$$[PO_4'''] = \frac{100 \cdot f_{(1)} f_{(2)} \cdot 1{,}02 \cdot 10^{-22}}{K}. \quad (X)$$

В табл. 10 приведены содержания различных форм фосфорной кислоты, вычисленные по указанным формулам для вод с $\mu = 0{,}00$ и $\mu = 0{,}10$ при pH от 5 до 11.

Таблица 10

Соотношения между различными формами фосфорной кислоты при разных значениях pH

pH	μ	Содержание различных форм в процентах от общего содержания			
		H_3PO_4	H_2PO_4'	HPO_4''	PO_4'''
5	0,00	0,1	99,3	0,6	0,0
	0,10	0,1	98,5	1,4	0,0
6	0,00	0,0	94,2	5,8	0,0
	0,10	0.0	87,2	12,8	0,0
7	0,00	0,0	61,7	38,3	0,0
	0,10	0,0	40,6	59,4	0,0
8	0,00	0,0	13,9	86,1	0,0
	0,10	0,0	6,4	93,6	0,0
9	0,00	0,0	1,6	98,4	0,0
	0,10	0,0	0,7	99,2	0,1
10	0,00	0,0	0,2	99,6	0,2
	0,10	0,0	0,1	99,0	0,9
11	0,00	0,0	0,0	97,9	2,1
	0,10	0,0	0,0	91,7	8,3

§ 55. Из табл. 10 видно, что при pH = 5 практически вся фосфорная кислота в воде находится в виде ионов H_2PO_4'; при pH = 9 и pH = 10 в воде содержатся только ионы HPO_4''. В интервале pH от 5 до 10 практически отсутствуют как молекулы H_3PO_4, так и ионы PO_4''', и вся фосфорная кислота находится в виде ионов H_2PO_4' и HPO_4''. Заметные количества ионов PO_4''' начинают появляться только при pH = 11, но и при этом значении pH на долю HPO_4'' приходится 95—98% в зависимости от ионной силы воды.

5. КРЕМНЕКИСЛОТА

§ 56. Более 95% всей массы земной коры приходится на кремнезем (SiO_2) и различные силикаты. В связи с этим во всех природных водах содержатся соединения кремния, но в большинстве случаев содержание их незначительно и чаще всего выражается (в пересчете на SiO_2) единицами миллиграммов на 1 *л*. Следует, однако, отметить, что, во-первых, эти небольшие содержания соединений кремния в слабо минерализованных водах вполне соизмеримы с содержаниями основных составных частей минерализации этих вод и, во-вторых, в отдельных водах содержатся десятки, а в исключительных случаях даже сотни миллиграммов соединений кремния на 1 *л*.

Незначительное, как правило, содержание SiO_2 в природных водах объясняется тем, что природные силикаты, чистый кремне-

зем и все его гидратные формы очень плохо растворимы в воде. Из кремневых кислот общей формулы $xSiO_2 \cdot yH_2O$, соли которых известны, простейшей является метакремневая кислота, отвечающая формуле $H_2SiO_3(SiO_2 \cdot H_2O)$. Эта кислота, так же, как и все поликремневые кислоты, практически нерастворима в воде и не получена в чистом виде, но ее калиевые и натриевые соли растворимы.

Метакремневая кислота относится к числу очень слабых кислот и характеризуется следующими приблизительными значениями констант ионизации: $K_1 \approx 10^{-9}$, $K_2 \approx 10^{-13}$; точные значения констант неизвестны. Из константы первой ступени ионизации следует, что при pH = 8 отношение

$$\frac{HSiO_3'}{H_2SiO_3} \approx \frac{10^{-9}}{10^{-8}} \approx 0{,}1.$$

Таким образом, при pH = 8 около 90% общего количества метакремневой кислоты должно находиться в молекулярном виде. В то же время метакремневая кислота, как уже отмечалось выше, в воде практически не растворима. В связи с этим калиевые и натриевые соли этой кислоты могут быть устойчивы в растворе только при высоких значениях pH, при низких же значениях pH они полностью гидролизуются.

В соответствии с изложенным считают, что кремнекислота находится обычно в природных водах в коллоидальном состоянии, в виде различных форм гидратированного кремнезема, и только в щелочных водах одновременно с коллоидальной кремнекислотой содержатся также ионы $HSiO_3'$. Наряду с гидратами кремнезема в водах иногда содержатся, повидимому, также и силикаты в коллоидальном состоянии. Однако вопрос о соотношении между различными формами соединений кремния в природных водах изучен очень слабо.

При существующих методах анализа определяется общее содержание SiO_2 в воде. Все найденное анализом количество SiO_2 считают находящимся в коллоидальном состоянии и не учитывают при расчете ионного состава. В большинстве случаев это не ведет к значительным ошибкам, поскольку содержание кремнекислоты обычно очень мало по сравнению с общей минерализацией воды, но иногда ошибка может быть большой, так как в некоторых водах кремнекислота составляет значительную часть общей минерализации. Высокое относительно общей минерализации содержание кремнекислоты часто наблюдается в водах, связанных с изверженными породами.

Кроме перечисленных выше слабых кислот, в природных водах иногда содержатся в заметных количествах слабые органические кислоты, например в болотных водах и водах нефтяных месторождений.

VII. АКТИВНАЯ РЕАКЦИЯ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ pH

§ 57. Величина pH — показателя активной концентрации ионов водорода — $\lg([H^{\cdot}]f_{II})$, является одной из важных характеристик воды. Знать эту величину необходимо для решения целого ряда теоретических и практических вопросов. Величина pH, как мы видели выше (см. главу VI), позволяет решить вопрос о соотношении между различными формами содержащихся в воде слабых кислот.

От активной концентрации ионов $H^{\cdot}$ зависит растворимость гидроокиси железа в данной воде, вследствие чего при оценке агрессивности воды по отношению к железу необходимо учитывать значение pH. Характер и интенсивность процессов взаимодействия природной воды с почвой или горной породой зависят в значительной мере от активной концентрации ионов водорода. Наиболее активными в этом отношении обычно являются воды, реакция которых значительно отличается от нейтральной. Экспериментальное определение pH природной воды может иметь целью также частичный контроль результатов химического анализа данной воды и т. д.

§ 58. Активная концентрация ионов водорода в воде зависит от химического состава и концентрации веществ, содержащихся в этой воде. При этом pH природной воды в подавляющем большинстве случаев зависит главным образом от соотношения различных форм углекислоты, содержащейся в воде. По величине pH, как показано в § 40, можно вычислить соотношение между различными формами углекислоты, если известно общее содержание углекислоты в данной воде. Очевидно, что, пользуясь константами ионизации углекислоты, можно решить также и обратную задачу, т. е. вычислить pH воды, если известны содержания отдельных форм углекислоты в этой воде.

Согласно изложенному в § 41 природные воды можно разбить на три группы:

а) воды, содержащие свободную углекислоту и ионы HCO_3';

б) воды, содержащие ионы HCO_3' и CO_3'';

в) воды, содержащие практически только ионы HCO_3' и не содержащие в заметных количествах ни ионов CO_3'', ни свободной углекислоты.

Рассмотрим сначала последний случай.

§ 59. В растворе бикарбоната будут иметь место следующие равновесия:

$$HCO_3' + H^{\cdot} \rightleftarrows H_2CO_3; \qquad (1)$$

$$HCO_3' \rightleftarrows H^{\cdot} + CO_3''; \qquad (2)$$

$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'. \qquad (3)$$

Для каждого из этих обратимых процессов можно соответственно написать

$$\frac{[H^{\cdot}][HCO_3']f_{(1)}}{[CO_2]} = K_1; \qquad (I)$$

$$\frac{[H^{\cdot}][CO_3'']f_{(1)}f_{(2)}}{[HCO_3']f_{(1)}} = K_2; \qquad (II)$$

$$[H^{\cdot}][OH']f_{(1)}^2 = K_в. \qquad (III)$$

В уравнении (I), как и ранее (см. § 39), через $[CO_2]$ обозначено общее содержание свободной углекислоты ($CO_{2\,газ} + H_2CO_3$). Для того чтобы в растворе образовалось $[CO_2]$ *г-мол* свободной углекислоты, согласно уравнению (I), такое же количество *г*-ионов $H^{\cdot}$ должно связаться с ионами HCO_3'. За счет ионизации ионов HCO_3' по уравнению (2) образуется, очевидно, столько же ионов $[CO_3'']$, сколько образуется *г*-ионов H, так как при ионизации, согласно уравнению (2), из одного иона HCO_3' образуется один ион $H^{\cdot}$ и один ион CO_3''. Очевидно, что остальное количество ионов $H^{\cdot}$, необходимых для образования $[CO_2]$ *г-мол* свободной углекислоты, т. е. $[CO_2] - [CO_3'']$ *г*-ионов $H^{\cdot}$, будет получено за счет ионизации молекул воды. Молекула воды при ионизации образует один ион $H^{\cdot}$ и один ион OH'. Следовательно, когда в растворе бикарбоната установится равновесие, то $[CO_2] - [CO_3'']$ *г*-ионов OH' окажется в избытке против ионов $H^{\cdot}$.

Таким образом, мы будем иметь

$$[OH'] = [H^{\cdot}] + [CO_2] - [CO_3'']. \qquad (IV)$$

Подставляя это значение $[OH']$ в уравнение (III), получим

$$[H^{\cdot}]^2 f_{(1)}^2 + [CO_2][H^{\cdot}] f_{(1)}^2 - [CO_3''][H^{\cdot}] f_{(1)}^2 = K_в. \qquad (V)$$

Из уравнений (I) и (II) имеем

$$[CO_2] = \frac{[H^{\cdot}][HCO_3']f_{(1)}^2}{K_1}; \qquad [CO_3''] = \frac{K_2[HCO_3']}{[H^{\cdot}]f_{(2)}}.$$

Подставляя эти значения $[CO_2]$ и $[CO_3'']$ в уравнение (V), получаем

$$[H^{\cdot}]^2 f_{(1)}^2 + \frac{[H^{\cdot}]^2[HCO_3']f_{(1)}^2}{K_1} - \frac{[H^{\cdot}][HCO_3']K_2 f_{(1)}^2}{[H^{\cdot}]f_{(2)}} = K_в,$$

откуда

$$[H^{\cdot}]f_{(1)} = \sqrt{\frac{[HCO_3']K_1K_2f_{(1)}^2 + K_1K_в f_{(2)}}{K_1 f_{(2)} + [HCO_3']f_{(1)}^2 f_{(2)}}}.$$

Принимая, как и ранее, $K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$ и $K_в = 10^{-14}$ (для $t = 22°$), получим

$$[H^+] f_{(1)} = \sqrt{\frac{[HCO_3'] \cdot 1{,}5 \cdot 10^{-17} f_{(1)}^2 + 3 \cdot 10^{-21} f_{(2)}}{3 \cdot 10^{-7} f_{(2)} + [HCO_3'] f_{(1)}^2 f_{(2)}}}.$$

В этом уравнении второе слагаемое в числителе подкоренного выражения значительно меньше, чем первое слагаемое (кроме случая, когда величина HCO_3' чрезвычайно мала), а в знаменателе, наоборот, первое слагаемое значительно меньше второго; поэтому можно принять

$$[H^+] f_{(1)} = \sqrt{\frac{1{,}5 \cdot 10^{-17}}{f_{(2)}}} = \frac{3{,}87 \cdot 10^{-9}}{\sqrt{f_{(2)}}},$$

откуда

$$pH = -\lg \{[H^+] f_{(1)}\} = -\lg (3{,}87 \cdot 10^{-9}) + \lg \sqrt{f_{(2)}}$$

или окончательно

$$pH = 8{,}41 + \frac{1}{2} \lg f_{(2)}. \qquad (VI)$$

Пользуясь коэффициентами $f_{(2)}$, приведенными в табл. 4 (§ 31), для растворов бикарбоната с различной ионной силой, получим значения pH, указанные в табл. 11.

Таблица 11

Значения pH в растворах бикарбоната

Ионная сила μ	0,000	0,005	0,01	0,05	0,10
pH	8,41	8,34	8,31	8,23	8,17

§ 60. Если вода содержит свободную углекислоту и ионы HCO_3', то значение pH для этой воды можно вычислить по константе первой ступени ионизации углекислоты

$$\frac{[H^+] f_{(1)} [HCO_3'] f_{(1)}}{[CO_2]} = K_1.$$

Принимая, как и ранее, $K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$, получим

$$[H^+] f_{(1)} = \frac{3 \cdot 10^{-7} [CO_2]}{[HCO_3'] f_{(1)}}.$$

Выражая концентрации CO_2 и HCO_3' в миллиграммах на литр вместо грамм-молей на литр, получаем

$$[H^+] f_{(1)} = \frac{3 \cdot 10^{-7} \cdot 61{,}02 \cdot C_{CO_2}}{44{,}01 \cdot C_{HCO_3'} \cdot f_{(1)}},$$

где C_{CO_2} — концентрация свободной углекислоты в *мг/л*;
$C_{HCO_3'}$ — концентрация HCO_3' в *мг/л*.

Из этого равенства получаем

$$pH = -\lg\{[H^+]f_{(1)}\} = 6{,}37 - \lg C_{CO_2} + \lg C_{HCO_3'} + \lg f_{(1)}. \qquad (VII)$$

Принимая значения коэффициента $f_{(1)}$ по табл. 4 (§ 31), получим для вод с различной ионной силой μ значения $\lg f_{(1)}$, указанные в табл. 12.

Таблица 12

Значения $\lg f_{(1)}$

Ионная сила	0,000	0,005	0,01	0,05	0,1
$\lg f_{(1)}$	0,00	—0,04	—0,05	—0,09	—0,11

§ 61. В тех случаях, когда вода практически не содержит свободной углекислоты, а содержит ионы HCO_3' и CO_3'', для вычисления pH можно пользоваться константой второй ступени ионизации углекислоты

$$\frac{[H^+]f_{(1)}[CO_3'']f_{(2)}}{[HCO_3']f_{(1)}} = K_2.$$

Принимая попрежнему $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$, получим

$$[H^+]f_{(1)} = \frac{5 \cdot 10^{-11}[HCO_3']f_{(1)}}{[CO_3'']f_{(2)}},$$

или, выражая концентрации HCO_3' и CO_3'' в *мг/л*, будем иметь

$$[H^+]f_{(1)} = \frac{5 \cdot 10^{-11} \cdot 60{,}01\, C_{HCO_3'} f_{(1)}}{61{,}02 \cdot C_{CO_3''} \cdot f_{(2)}},$$

откуда

$$pH = -\lg\{[H^+]f_{(1)}\} = 10{,}31 - \lg C_{HCO_3'} + \lg C_{CO_3''} + \lg \frac{f_{(2)}}{f_{(1)}}. \qquad (VIII)$$

В табл. 13 приведены значения $\lg \frac{f_{(2)}}{f_{(1)}}$, вычисленные по коэффициентам $f_{(1)}$ и $f_{(2)}$, указанным в табл. 4 (§ 31).

Таблица 13

Значения $\lg \frac{f_{(2)}}{f_{(1)}}$.

Ионная сила μ	0,000	0,005	0,01	0,05	0,1
$\lg \frac{f_{(2)}}{f_{(1)}}$	0,00	−0,11	−0,15	−0,26	−0,37

Совершенно очевидно, что если вода не содержит ни ионов HCO_3', ни ионов CO_3'', как, например, некоторые кислые рудничные воды, то все указанные выше формулы для вычисления pH в этом случае не применимы. При значительном содержании в воде анионов и других слабых кислот помимо углекислоты вычисление pH по приведенным выше формулам (VI, VII и VIII) может дать большую ошибку.

VIII. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ ОБЩАЯ, УСТРАНИМАЯ, ПОСТОЯННАЯ И КАРБОНАТНАЯ

§ 62. Термин «жесткость» определяет собой свойства, которые придают воде растворенные в ней соли кальция и магния. Одним из таких свойств является способность воды связывать мыло. Если растворять в жесткой воде мыло, то в начале пены при взбалтывании не получится, а лишь выделится хлопьевидный осадок. Чем больше жесткость воды, тем больше мыла нужно израсходовать, прежде чем появится пена.

Мыло, как известно, состоит в основном из щелочных солей жирных кислот (пальмитиновой, стеариновой и др.), и при взаимодействии мыла с жесткой водой ионы кальция и магния, находящиеся в воде, образуют нерастворимые в воде соли жирных кислот. Например, при действии жесткой воды на стеариновокислый натрий будут получаться нерастворимые стеараты кальция и магния:

$$2C_{17}H_{35}COO' + Ca^{\cdot\cdot} = Ca(C_{17}H_{35}COO)_2;$$
$$2C_{17}H_{35}COO' + Mg^{\cdot\cdot} = Mg(C_{17}H_{35}COO)_2.$$

Другим свойством жестких вод является их способность образовывать осадки на стенках паровых котлов — «котельный камень». Образующаяся на стенках котла накипь уменьшает коэффициент полезного действия котла, так как, обладая малой теплопроводностью, замедляет теплообмен. Установлено, что каждый миллиметр накипи на стенках котла увеличивает расход топлива на 1,5—2%. Кроме того, толстый слой накипи ведет к сильному перегреву стенок котла, что влечет за собой прогар металла, а иногда даже взрыв котла вследствие растрескивания

корки накипи и соприкосновения воды с раскаленными стенками. Накипь образуется также на чайниках, самоварах и т. д. Образование накипи в первую очередь обусловлено выпадением из воды углекислых солей кальция и магния, образующихся за счет разложения гидрокарбонатов при кипячении воды:

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2.$$

В жесткой воде плохо разваривaются овощи. Воды, обладающие большой жесткостью, непригодны для целого ряда производств. Следует отметить, что свойства воды, которые называют жесткостью, могут обусловить также ионы Sr^{++}, Ba^{++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, но содержание этих ионов в природных водах ничтожно, поэтому их, как правило, не учитывают и принимают во внимание только ионы Ca^{++} и Mg^{++}.

Количественно жесткость воды принято выражать в градусах. Немецкий градус жесткости соответствует содержанию 10 *мг* CaO на 1 *л* воды; французский — 10 *мг* $CaCO_3$ на 1 *л* воды; английский — 14 *мг* $CaCO_3$ на 1 *л* воды (1 гран на 1 галлон воды); американский — 1 *мг* $CaCO_3$ на 1 *л* воды.

§ 63. Жесткость, отвечающую общему количеству ионов Ca^{++} и Mg^{++}, содержащихся в воде, называют общей жесткостью.

Примечание редактора. В СССР принята система выражения жесткости воды, принципиально отличающаяся от иностранных. Кальций и магний присутствуют в воде в виде ионов, что и находит свое отражение в государственном стандарте ГОСТ 6055—51. Согласно этому стандарту жесткость воды измеряется в миллиграмм-эквивалентах кальций-иона и магний-иона на 1 *л* воды; при этом вычисления значительно упрощаются.

Пример. Вода содержит 120,5 *мг* Ca^{++} и 37,5 *мг* Mg^{++}. Это составляет $120{,}5 : 20{,}08 = 6$ *мг-экв* Ca^{++} и $37{,}5 : 12{,}16 = 3$ *мг-экв* Mg^{++}. Общая жесткость воды будет $6 + 3 = 9$ *мг-экв/л*.

ГОСТ 6055—51 приводит следующие установленные данные для пересчета иностранных градусов жесткости на миллиграмм-эквиваленты:

1 немецкий градус жесткости содержит 0,35663 *мг-экв/л*;
1 французский градус жесткости содержит 0,19982 *мг-экв/л*;
1 английский градус жесткости содержит 0,28483 *мг-экв/л*;
1 американский градус жесткости содержит 0,01998 *мг-экв/л*.

В приложении I дана таблица для пересчета немецких градусов жесткости на миллиграмм-эквиваленты.

§ 64. В зависимости от величины жесткости воду можно приблизительно оценивать следующими терминами:

Общая жесткость	Характеристика воды
Меньше 3 *мг-экв*	Мягкая
3—5,1 »	Средней жесткости
5,1—10,7 »	Жесткая
Более 10,7 »	Очень жесткая

Согласно ГОСТ 2761 — 44 общая жесткость воды источника централизованного водоснабжения не должна превышать 40 немецких градусов или 14,3 *мг-экв*.

§ 65. Жесткость общую, т. е. соответствующую всему количеству кальций-иона и магний-иона в воде, подразделяют на жесткость постоянную и жесткость устранимую. Если воду прокипятить, то обычно часть ионов кальция и магния из нее выделяется в виде осадка. Жесткость, соответствующую количеству выпадающих в осадок ионов кальция и магния, называют устранимой жескостью, а остальную жесткость, т. е. разность между общей жесткостью и устранимой, называют постоянной жесткостью.

Устранимую жесткость определяют экспериментально. Для этого определенный объем воды кипятят продолжительное время с обратным холодильником (чтобы вода не выкипала), а затем определяют жесткость воды после кипячения. Найденная жесткость будет постоянной, а разность между первоначальной (общей) жесткостью воды, т. е. жесткостью сырой воды, и жесткостью прокипяченной воды — жесткостью устранимой.

§ 66. Выпадение в осадок ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ при кипячении воды объясняется тем, что при этом улетучивается свободная углекислота, что влечет за собой сдвиг равновесий между различными формами углекислоты, ионами $H^{\cdot}$ и OH'.

В воде, содержащей HCO_3'-ион, устанавливаются следующие равновесия:

а) Гидролиз гидрокарбонат-иона:

$$HCO_3' + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH' \qquad (1)$$

Растворы $NaHCO_3$ и $KHCO_3$ показывают ясную щелочную реакцию на фенолфталеин.

б) Диссоциация HCO_3' по второй ступени:

$$HCO_3' \rightleftarrows H^{\cdot} + CO_3''. \qquad (2)$$

Образовавшаяся по уравнению (1) угольная кислота разлагается (см. § 39):

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2.$$

При кипячении воды углекислый газ выделяется вместе с парами воды [1]. Вследствие этого равновесие (1) смещается вправо. Образующиеся по реакции (1) гидроксильные ионы OH' взаимодействуют с водородными ионами $H^{\cdot}$, образующимися по уравнению (2), вследствие чего реакция (2) тоже сдвигается вправо. В результате нарушения равновесия в системах (1) и (2) гидро-

[1] Если вода содержит 5 *мг-экв* $Ca^{\cdot\cdot}$, 1 *мг-экв* $Mg^{\cdot\cdot}$ и 2 *мг-экв* HCO_3' в литре, то общая жесткость воды будет 6 *мг-экв*. После кипячения жесткость уменьшится до 4 *мг-экв*, потому что 2 *мг-экв* $Ca^{\cdot\cdot}$ осядут в виде карбонатов. — *Прим. ред.*

карбонатные ионы HCO_3' превращаются в карбонат-ионы CO_3'':

$$2HCO_3' = CO_3'' + H_2O + CO_2.$$

Образовавшиеся ионы CO_3'' дают с ионами Ca^{++} плохо растворимый в воде углекислый кальций $CO_3'' + Ca^{++} = CaCO_3$, который и выделяется в виде осадка. Магний осаждается обычно в виде основных углекислых солей.

Из вышеизложенного ясно, что по содержанию ионов HCO_3' в воде можно рассчитать, какое количество ионов Ca^{++} (или Mg^{++}) должно выпасть в осадок при кипячении воды, а следовательно, можно вычислить и устранимую жесткость воды. Однако это вычисление даст только приблизительную величину устранимой жесткости, так как углекислый кальций, а особенно основные соли магния заметно растворимы в воде, причем их растворимость тем больше, чем выше общее содержание посторонних солей (хлористых и сернокислых) в воде. Ввиду этого жесткость, вычисленную указанным способом, т. е. жесткость, отвечающую количеству *мг-экв* Ca^{++} и Mg^{++}, равному количеству *мг-экв* HCO_3'-ионов, содержащихся в литре воды, в отличие от устранимой жесткости, называют карбонатной жесткостью воды. Остальную часть общей жесткости воды (разность между общей жесткостью и карбонатной) называют некарбонатной жесткостью воды.

§ 67. Таким образом, величина устранимой жесткости воды зависит от величины карбонатной жесткости, но отождествлять эти два термина, как это иногда делается, нельзя, так как найденная вычислением карбонатная жесткость, как правило, не равна экспериментально определяемой устранимой жесткости.

В некоторых случаях число *мг-экв* HCO_3' бывает больше, чем число *мг-экв* Ca^{++} и Mg^{++}. Тогда карбонатная жесткость будет равна общей жесткости воды, а постоянной жесткости не будет. Например: вода содержит 7 *мг-экв* HCO_3', 3 *мг-экв* Ca^{++} и 1 *мг-экв* Mg^{++}. Общая жесткость воды будет 4 *мг-экв*, карбонатная жесткость тоже 4 *мг-экв*, а 3 *мг-экв* HCO_3' останутся в воде, превратившись после кипячения в 3 *мг-экв* CO_3''-иона.

Иногда в литературе еще встречается термин остаточная жесткость. Этим термином обозначают разность между карбонатной жесткостью воды и экспериментально найденной устранимой жесткостью.

IX. ФОРМЫ ВЫРАЖЕНИЯ АНАЛИЗОВ ВОДЫ

§ 68. Первоначально результаты анализов вод выражали в виде солей NaCl, $CaSO_4$, $MgSO_4$ и т. д., но в дальнейшем отказались от такой формы выражения как основной, поскольку при

анализе воды определяют не соли, а те ионы, на которые они распадаются.

Если растворить в 1 *л* воды 142,1 *мг* Na_2SO_4 и 95,2 *мг* $MgCl_2$, то при анализе этого раствора будет найдено: $Na^{\cdot}$ — 46,0 *мг*, $Mg^{\cdot\cdot}$ — 24,3 *мг*, Cl' — 70,9 *мг* и SO_4'' — 96,1 *мг*. Такие же количества этих ионов будут найдены при анализе раствора, в литре которого содержится 120,4 *мг* $MgSO_4$ и 116,9 *мг* NaCl. Анализируя раствор, содержащий в 1 *л* 71,05 *мг* Na_2SO_4, 58,45 *мг* NaCl, 60,2 *мг* $MgSO_4$ и 47,6 *мг* $MgCl_2$, мы опять найдем, что в нем содержатся такие же количества ионов $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, Cl' и SO_4'', как и в первом случае.

Можно подобрать любое число комбинаций из сернокислых и хлористых солей натрия и магния, при которых будут получаться растворы, имеющие указанные концентрации ионов. Несмотря на то что количество каждой отдельной соли будет взято каждый раз различное, растворы будут одинаковы. Все получаемые растворы будут совершенно одинаковы не только по анализу, но и по всем другим свойствам. Существующие методы не позволяют определить по свойствам или по результатам анализа раствора, какие именно соли были в нем растворены; таких методов и не может быть, так как при растворении в воде соли перестают существовать, распадаясь на ионы. Свойства получающегося раствора ни в какой мере не будут зависеть от того, из каких именно солей получились данные ионы. Из сказанного очевидно, что выражать результаты анализа воды в виде солей можно только условно, произвольно комбинируя в соли катионы с анионами.

§ 69. До недавнего времени большим распространением пользовалась окисло-ангидридная форма выражения анализов. При выражении результатов анализа в этой форме катионы записывают в виде окислов соответствующих металлов: Na_2O, CaO, MgO и т. д., анионы кислородных кислот — в виде соответствующих ангидридов SO_3, N_2O_5 и т. д., а анионы бескислородных кислот — в виде соответствующих неметаллов Cl, Br и т. д.

Такая форма выражения неудобна прежде всего тем, что без соответствующих пересчетов не дает правильного представления о сумме веществ, растворенных в воде, так как все металлы даются в виде окислов, в то время как фактически часть из них всегда уравновешивается в растворе кислотными остатками бескислородных кислот, в первую очередь ионом Cl'. Кроме того, окисло-ангидридная форма выражения не соответствует, даже приблизительно, фактическому состоянию растворенных в воде веществ.

§ 70. Наиболее целесообразна, и в настоящее время общепринята, ионная форма выражения результатов анализа. Содержание отдельных ионов выражают при этом в миллиграммах (иногда в граммах) на 1 *л* воды; для сильно минерализованных

вод с удельным весом, значительно отличающимся от единицы, содержание ионов часто выражается в граммах на 1 *кг* воды.

§ 71. Если результаты анализа выражены в окисло-ангидридной форме, их следует пересчитать для выражения в ионной форме. Для этого содержание каждого окисла нужно, очевидно, умножить на коэффициент, представляющий собой отношение молекулярного веса данного иона к молекулярному весу соответствующего окисла.

Например, коэффициент для пересчета CaO на $Ca^{\cdot\cdot}$ будет равен

$$\frac{Ca^{\cdot\cdot}}{CaO} = \frac{40{,}08}{56{,}08} = 0{,}7147.$$

§ 72. Следует особо остановиться на солях угольной кислоты. Если результаты анализа выражены в окисло-ангидридной форме, то могут быть два случая:

а) Вместо HCO_3' может быть дано содержание «гидрокарбонатной CO_2» и вместо CO_3'' — содержание «карбонатной CO_2»; в этом случае пересчет производится обычным путем, соответствующие пересчетные коэффициенты указаны в упомянутом выше приложении.

б) В результатах анализа указано содержание «связанной» углекислоты и «полусвязанной» углекислоты; этот случай может быть сведен к предыдущему, так как согласно § 42 удвоенное количество полусвязанной CO_2 равно количеству гидрокарбонатной CO_2, а разность между связанной CO_2 и полусвязанной CO_2 равна количеству карбонатной CO_2.

Пусть, например, дано, что содержание связанной CO_2 в воде 90 *мг/л* и полусвязанной CO_2 — 70 *мг/л*. Содержание гидрокарбонатной CO_2 в данной воде составляет, очевидно, $70 \cdot 2 = 140$ *мг/л*, а содержание карбонатной $CO_2 = 90 - 70 = 20$ *мг/л*.

Пользуясь пересчетными коэффициентами, находим, что содержание ионов HCO_3' в воде равно $140 \cdot 1{,}387 = 194{,}2$ *мг/л*, а содержание $CO_3'' = 20 \cdot 1{,}364 = 27{,}3$ *мг/л*.

Если содержание связанной CO_2 равно содержанию полусвязанной CO_2, то согласно § 42 вода не содержит карбонатной CO_2, т. е. не содержит ионов CO_3''. В этом случае сумма связанной CO_2 и полусвязанной CO_2 равна содержанию гидрокарбонатной углекислоты в воде.

§ 73. Кроме ионов, в естественных водах содержатся, как отмечалось выше, также и неионизированные или же ничтожно мало ионизированные соединения, находящиеся часто в коллоидальном состоянии. Из числа последних чаще всего встречаются соединения трехвалентного железа, алюминия и кремния. При ионной форме выражения анализа такие соединения принято выражать в виде соответствующих окислов Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2.

Растворенные в воде газы обозначают их формулами: CO_2, H_2S, O_2, N_2.

§ 74. Слабые кислоты, как указывалось ранее, могут существовать в воде одновременно в нескольких формах. При анализе обычно определяют только общее содержание данной слабой кислоты, например общее содержание H_2S. Это обстоятельство необходимо принимать во внимание при оформлении результатов анализа, учитывая изложенное в главе VI.

§ 75. При взаимодействии любые вещества входят в реакцию в строго определенных весовых отношениях; это положение относится, конечно, и к взаимодействию ионов, находящихся в воде. Они взаимодействуют между собой в эквивалентных отношениях — эквивалент на эквивалент. Отсюда следует, что для выяснения количественных соотношений между ионами нужно результаты анализа представить в эквивалентной форме, т. е. содержание отдельных ионов выразить не только в миллиграммах, но и в миллиграмм-эквивалентах. Для этого число миллиграммов каждого иона нужно разделить на эквивалентный вес данного иона, представляющий собой молекулярный вес иона, разделенный на его валентность. Например, 80,16 *мг* ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ составляют 80,16: $\frac{40,08}{2} = 4$ *мг-экв* $Ca^{\cdot\cdot}$; 144,09 *мг* ионов SO_4'' составляют 144,09 : $\frac{96,06}{2} = 3$ *мг-экв* SO_4'' и т. д.

Очевидно, что деление на эквивалентный вес можно заменить умножением на число, обратное эквивалентному весу. Для иона натрия, например, соответствующий множитель будет равен $\frac{1}{23} =$ $= 0,04348$; для иона SO_4'', соответственно, $\frac{2}{96,02} = 0,02082$ и т. д.

В приложении II даны эквивалентные веса ионов, наиболее часто встречающиеся в природных водах; в этой же таблице приведены также соответствующие множители для пересчета миллиграммов ионов на миллиграмм-эквиваленты. Очевидно, что для обратного пересчета миллиграмм-эквивалентов на миллиграммы нужно число миллиграмм-эквивалентов умножить на эквивалентный вес данного иона. Например, 3 *мг-экв* ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ соответствуют $3 \cdot 20,04 = 60,12$ *мг* $Ca^{\cdot\cdot}$ и т. д.

§ 76. Если результаты анализа выражены в окисло-ангидридной форме, то пересчет их в эквивалентную форму можно произвести, пользуясь таблицей, приведенной в приложении IV, без предварительного пересчета в ионную форму. Наиболее просто и быстро пересчет результатов анализа в эквивалентную форму из ионной или окисло-ангидридной можно произвести по готовым таблицам. Такие таблицы в сокращенном виде даны в приложениях III и IV.

§ 77. При полустационарных и полевых анализах часто не определяют отдельно содержание $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$, а только общую жесткость воды и выражают ее в миллиграмм-эквивалентах.

§ 78. Эквивалентная форма выражения результатов анализа воды, помимо наглядности выявления количественных соотношений между отдельными ионами, имеет еще ряд удобств. Если, например, при анализе определены количества всех ионов, кроме одного, то содержание этого иона можно определить путем вычисления. Пусть при анализе пробы воды № 1 найдено, что она содержит в 1 *л*: Cl' — 124,5 *мг*, SO_4'' — 83,0 *мг*, HCO_3' — 276,3 *мг*, $Ca^{\cdot\cdot}$ — 88,6 *мг*, $Mg^{\cdot\cdot}$ — 24,4 *мг*. При этом выяснено, что никаких других анионов в заметных количествах вода не содержит, а из катионов содержит еще только $Na^{\cdot}$ и $K^{\cdot}$.

Перечисляем найденные анализом количества ионов с миллиграмм на миллиграмм-эквиваленты при помощи таблицы (приложение III). Пользуясь таблицей, находим, что 120 *мг* ионов Cl' составляет 3,38 *мг-экв* (по таблице 12 *мг* Cl' составляют 0,338 *мг-экв*); 4,5 *мг* Cl' — 0,127 *мг-экв* (по таблице 45 *мг* составляют 1,27 *мг-экв*), т. е. 124,5 *мг* Cl' составляют 3,38 + 0,13 = = 3,51 *мг-экв*. Для SO_4'' находим по таблице сразу, что 83,0 *мг* составляют 1,73 *мг-экв*. Пересчитав все указанные выше содержания ионов в миллиграмм-эквиваленты, получим цифры, приведенные в табл. 14.

Таблица 14

Результаты анализа пробы воды № 1

Формула	Содержание	
	мг/л	*мг-экв/л*
Cl'	124,5	3,51
SO_4''	83,0	1,73
HCO_3'	276,3	4,52
Итого анионов	—	9,76
$Ca^{\cdot\cdot}$	88,6	4,42
$Mg^{\cdot\cdot}$	24,4	2,01
Итого катионов	—	6,43

Раствор любого электролита, так же как и неэлектролита, всегда электронейтрален, т. е. отрицательно заряженные ионы (анионы) и положительно заряженные (катионы) содержатся в строго эквивалентных количествах. Как видно из табл. 14, сумма анионов, содержащихся в пробе воды № 1, составляет 9,76 *мг-экв* на 1 *л*, сумма же определенных анализом катионов ($Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$) составляет только 6,43 *мг-экв*.

Таким образом, сумма катионов меньше суммы анионов на 9,76 — 6,43 = 3,33 *мг-экв*. В связи с тем что суммы миллиграмм-

эквивалентов анионов и катионов должны быть равны, а проба № 1, как отмечено выше, содержит из катионов, кроме $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$, только $Na^{\cdot}$ и $K^{\cdot}$, можно утверждать, что содержание $Na^{\cdot}$ и $K^{\cdot}$ в этой воде равно 3,33 *мг-экв*.

Если содержание калия в пробе воды № 1 незначительно по сравнению с содержанием натрия, что обычно наблюдается в природных водах, то можно всю сумму миллиграмм-эквивалентов щелочей перечислить на один натрий, т. е. считать, что содержание щелочей в пробе воды № 1 составляет примерно $3{,}33 \cdot 23 = 76{,}6$ *мг/л*. Определение щелочей является наиболее трудоемким и дорогим анализом по сравнению с определениями других ионов, составляющих в основном минерализацию обычных вод, поэтому содержание щелочей очень часто экспериментально не определяют, а вычисляют по разности, как указано выше. При этом в результатах анализа указывают $Na^{\cdot} + K^{\cdot}$ (по разности) или иногда $Na^{\cdot}$ (по разности).

§ 79. Если анализ выражен в эквивалентной форме, то можно очень просто вычислить общую и карбонатную жесткость воды.

Сумма *мг-экв* $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ дает общую жесткость воды в миллиграмм-эквивалентах. Если число *мг-экв* $HCO_3^{\prime}$ меньше общей жесткости, то оно дает карбонатную жесткость. Если же число *мг-экв* $HCO_3^{\prime}$ больше числа *мг-экв* $Ca^{\cdot\cdot} + Mg^{\cdot\cdot}$, то карбонатную жесткость рассчитывают по $Ca^{\cdot\cdot} + Mg^{\cdot\cdot}$.

Примеры: 1) Содержание $Ca^{\cdot\cdot}$ — 4 *мг-экв*, $Mg^{\cdot\cdot}$ — 1 *мг-экв*, $HCO_3^{\prime}$ — 3 *мг-экв* в литре воды. Общая жесткость воды составит $4 + 1 = 5$ *мг-экв*, карбонатная жесткость — 3 *мг-экв*, некарбонатная $5 - 3 = 2$ *мг-экв*.

2) Содержание $Ca^{\cdot\cdot}$ — 3,5 *мг-экв*, $Mg^{\cdot\cdot}$ — 1 *мг-экв*, $HCO_3^{\prime}$ — 6 *мг-экв* в литре воды. Общая жесткость воды составит $3{,}5 + 1 = 4{,}5$ *мг-экв*. 6 *мг-экв* $HCO_3^{\prime}$ могут осадить при кипячении 6 *мг-экв* $Ca^{\cdot\cdot} + Mg^{\cdot\cdot}$. Но в воде имеется только 4,5 *мг-экв* $Ca^{\cdot\cdot} + Mg^{\cdot\cdot}$; на осаждение $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ израсходуется 4,5 *мг-экв* $HCO_3^{\prime}$ и карбонатная жесткость воды составит 4,5 *мг-экв*. Остальные 1,5 *мг-экв* $HCO_3^{\prime}$-иона остаются в воде, превратившись после кипячения в $CO_3^{\prime\prime}$-ионы. Жестких свойств эти 1,5 *мг-экв* $CO_3^{\prime\prime}$ воде не сообщают.

Таким образом, в этой воде общая жесткость будет равна карбонатной, а некарбонатной жесткости в ней не будет.

§ 80. Вычислять количество связанной углекислоты в воде тоже проще по *мг-экв* $HCO_3^{\prime}$ и $CO_3^{\prime\prime}$, нежели по миллиграммам, как указывалось в § 42. Одна молекула связанной углекислоты отвечает двум ионам $HCO_3^{\prime}$ или одному иону $CO_3^{\prime\prime}$; следовательно, 1 *мг-экв* ионов $HCO_3^{\prime}$, так же как и 1 *мг-экв* ионов $CO_3^{\prime\prime}$, отвечает $\frac{CO_2}{2} = 22$ *мг* связанной углекислоты. Таким образом, для

вычисления количества связанной углекислоты нужно сложить числа *мг-экв* HCO_3' и CO_3'' и сумму умножить на 22.

§ 81. Пользуясь эквивалентной формой выражения анализа, очень просто комбинировать ионы в соли. Чтобы вычислить количество какой-либо соли, нужно число миллиграмм-эквивалентов катионов, входящих в состав соли (число миллиграмм-эквивалентов анионов должно быть, конечно, таким же), умножить на эквивалентный вес данной соли, т. е. на частное от деления молекулярного веса данной соли на сумму положительных зарядов катионов, входящих в состав соли.

§ 82. Чтобы получить более ясное представление о количественных соотношениях между ионами одной и той же воды, а главное, иметь возможность сопоставить между собой анализы проб различно минерализованной воды, количества эквивалентов ионов часто выражают также в процентах от суммы миллиграмм-эквивалентов всех ионов, содержащихся в данной воде. При таком выражении результатов анализа можно наглядно сравнивать между собой составы вод самой различной минерализации, так как здесь получается не абсолютное содержание тех или иных ионов, а относительное; минерализация всех вод как бы приводится к одной и той же величине — 100 *мг-экв* в 1 *л*.

При анализе сумма катионов $\Sigma_к$ и сумма анионов $\Sigma_а$ получаются, как правило, неровными вследствие неизбежных погрешностей анализа. При перечислении результатов анализа в процент-эквиваленты разность $\Sigma_к - \Sigma_а$ иногда разверстывают на все ионы, определенные анализом, уравнивая $\Sigma_к$ и $\Sigma_а$. Если, например, получилось, что $\Sigma_к < \Sigma_а$, то числа миллиграмм-эквивалентов анионов, найденные анализом, уменьшают, а катионов — увеличивают. При небольшой разности $\Sigma_к$ и $\Sigma_а$ ее часто целиком относят за счет щелочей, так как наибольшие ошибки при анализе получаются обычно именно при определении щелочей.

Уравнивание $\Sigma_к$ и $\Sigma_а$ нецелесообразно, так как оно является произвольным и, кроме того, неравенство этих сумм частично или полностью может быть обусловлено не ошибками анализа, а его неполнотой. Тем более совершенно недопустимо при уравнивании исправлять не только цифры миллиграмм-эквивалентов, а также соответственно и цифры содержаний ионов в миллиграммах, найденные анализом, хотя такие исправления иногда практикуются.

При пересчете анализа в процент-эквивалентную форму следует поступать следующим образом. Суммы $\Sigma_к$ и $\Sigma_а$ не уравнивать, а просто принять каждую из них в отдельности за 50%. При этом условии содержание любого катиона в процент-эквивалентах можно найти по формуле $x = \frac{50 \cdot A}{\Sigma_к}$, а содержание любого аниона по формуле $y = \frac{50 \cdot B}{\Sigma_а}$, где A — содержание в миллиграмм-эквивалентах данного катиона, найденное анализом, а B — содержание аниона.

Если щелочи вычислены по разности, то вопрос об упомянутом выше уравнивании сумм $\Sigma_к$ и $\Sigma_а$ вообще, конечно, отпадает. В последнее время часто стали принимать за 100% каждую из сумм $\Sigma_к$ и $\Sigma_а$ в отдельности, а не $\Sigma_к + \Sigma_а$. В этом случае вместо формул, указанных выше, для вычисления процент-эквивалентов ионов получим формулы $X = \frac{100 \cdot A}{\Sigma_к}$ и $Y = \frac{100 \cdot B}{\Sigma_а}$.

Принимая за 100% каждую из сумм $\Sigma_к$ и $\Sigma_а$ в упоминаемой выше пробе воды № 1 (табл. 14), т. е. 9,76, найдем, что содержание, например, Cl в этой воде будет равно $X = \frac{3{,}51 \cdot 100}{9{,}76} = 35{,}98$ процент-эквивалента. Вычислив таким путем процент-эквиваленты всех ионов, получим цифры, приведенные в последней графе табл. 15, которая характеризует состав пробы воды № 1 в миллиграммах на литр, в миллиграмм-эквивалентах на литр и в процент-эквивалентах. В виде таких таблиц в настоящее время и принято давать результаты анализов вод для их дальнейшего использования.

§ 83. Найденные анализом содержания составных частей, не находящихся в виде ионов (см. выше), в графы табл. 15 не включаются, а вписываются в таблицу отдельно. Отдельно также вписывают различные другие данные о воде, полученные при анализе: окисляемость, сухой остаток и др. Отдельно выписываются также данные о физических свойствах воды — прозрачность, запах и др.

Таблица 15

Пересчет результатов анализа пробы воды № 1

Формула	Содержание		
	мг/л	*мг-экв/л*	% экв
Cl'	124,5	3,51	35,98
SO_4''	83,0	1,73	17,72
HCO_3'	276.3	4,52	46,30
Итого анионов . . .	—	9,76	100,00
$Ca^{··}$	88,6	4,42	45,28
$Mg^{··}$	24,4	2,01	20,60
$Na^{·}$ (по разности)	46,6	3,33	34,12
Итого катионов . . .	—	9,76	100,00

X. ОТБОР ПРОБ ВОДЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

§ 84. При отборе пробы воды не следует забывать, что в природе нет водоисточников с неизменным во времени составом воды. Различие в этом отношении между отдельными водоисточ-

никами заключается только в том, что колебания состава в одних случаях больше, в других меньше. Отдельная проба воды может характеризовать, строго говоря, только состав воды в момент отбора данной пробы. Это очевидное обстоятельство часто упускается из вида.

Для получения, например, среднего годового состава воды того или иного водоисточника необходимо сделать анализы нескольких проб, взятых в различное время года. Время отбора этих проб должно устанавливаться с учетом гидрогеологических и гидрологических особенностей района, с тем чтобы получить характерные точки кривой, показывающей изменение состава воды во времени. Другим существенным обстоятельством является непостоянство химического состава вод в пространстве; например, проба речной воды, взятая у берега, и проба, взятая вдали от него, могут весьма сильно отличаться по составу, если в данном месте река дренирует подземные воды.

Конечно, далеко не всегда указанные обстоятельства могут иметь большое значение для той или иной целевой характеристики состава воды, но, во всяком случае, они не должны выпадать из поля зрения при отборе проб воды на анализ. В отношении общих технических условий отбора проб воды необходимо отметить следующие моменты. Условия отбора должны обеспечить отсутствие элементов случайности в отношении отобранной пробы: случайное загрязнение, застоявшаяся вода в буровой скважине и т. д.

§ 85. При отборе проб воды из колодцев или буровых скважин перед отбором необходимо произвести откачку для удаления застоявшейся воды (если, конечно, колодец или скважина интенсивно не эксплуатируются) с таким расчетом, чтобы вода, находящаяся непосредственно в скважине или в колодце, обменилась на свежую 2—3 раза. Отбор пробы воды без откачки может повести к очень крупным ошибкам.

В воде буровых скважин при продолжительном отсутствии откачек иногда обнаруживается большое количество закисного железа, несмотря на то что в самом водоносном горизонте железо отсутствует. Точно так же в неработающих колодцах часто обнаруживаются значительные количества азотистой кислоты, аммиака и других показателей загрязнения, в то время как вода горизонта, питающего этот колодец, является безупречной в отношении загрязнений. Однако нельзя забывать, что в некоторых случаях усиленная откачка может повлечь за собой изменение состава воды за счет подтока посторонних вод.

1. АППАРАТУРА ДЛЯ ОТБОРА ПРОБ

§ 86. Склянки, предназначенные для проб воды, должны быть тщательно вымыты сначала хромовой смесью или теплым мыльным раствором, затем водой и, наконец, сполоснуты дестил-

лированной водой и высушены. Если предполагается длительное хранение пробы, причем в пробе будут определяться щелочные металлы, то склянку, предназначенную для пробы, следует покрыть изнутри тонким слоем расплавленного парафина, чтобы избежать соприкосновения воды со стеклом и выщелачивания стекла. Желательно, чтобы склянки были со стеклянными пришлифованными пробками; в случае отсутствия пришлифованных пробок можно применять для закупорки корковые пробки, предварительно промытые и пропарафинированные. После укупорки пробки заливаются сургучом или менделеевской замазкой. Под пробкой приходится оставлять немного воздуха, так как иначе при нагревании вода может выдавить пробку. Перед отбором пробы склянка должна быть сполоснута набираемой водой.

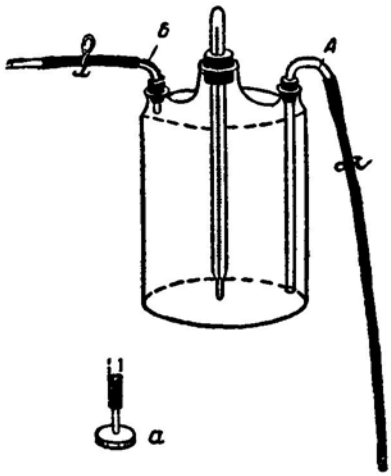


Рис. 4. Псевдобатометр конструкции Г. Ю. Верещагина

§ 87. При отборе пробы следует пропустить через склянку при помощи трубки, опущенной до дна склянки, некоторый объем набираемой воды с тем, чтобы вода в склянке обменилась 2—3 раза. Последнее условие обязательно, если в пробе предполагается определять газы (например, углекислоту), так как иначе проба изменит газовый состав во время соприкосновения с воздухом в процессе вытеснения его из склянки при наполнении склянки водой.

§ 88. При отборе проб из открытых водоемов и вообще в тех случаях, когда уровень воды (в колодце, в буровой скважине) находится недалеко от поверхности, можно пользоваться так называемым «псевдобатометром», предложенным Г. Ю. Верещагиным. Устройство «псевдобатометра» показано на рис. 4.

Резиновая трубка *А* имеет по длине метки, к концу ее прикреплен небольшой груз *а*. Для отбора пробы конец этой трубки опускают в воду на требуемую глубину, затем при помощи ручного насоса высасывают воздух из склянки через трубку *Б*. Первыми порциями воды промывают склянку, затем наполняют ее водой. В среднее горлышко склянки вставлен термометр. Если при отборе пробы склянку можно поместить не выше чем на 0,5 *м* над уровнем воды (например, при отборе пробы из открытого водоема), то пробу можно взять, не применяя насоса, отсасывая воздух просто ртом. После наполнения псевдобатометра снимают трубку *А* и вместо нее присоединяют стеклянную трубку при помощи куска резиновой трубки. Через полученный сифон

переливают воду из псевдобатометра в склянку для пробы, опуская конец сифона до дна склянки (предварительно сифон нужно, разумеется, промыть, сливая воду помимо склянки).

Для устройства псевдобатометра вместо трехгорлой склянки можно, конечно, воспользоваться и одногорлой склянкой, пропустив обе стеклянные трубки, а если нужно, то и термометр, через одну и ту же резиновую пробку, закрывающую горлышко склянки (рис. 4).

§ 89. Для получения пробы с неизменным газовым составом воды из открытого водоема пользуются двумя (или больше) склянками, смонтированными в общей оправе. Емкость одной склянки должна быть в несколько раз больше, чем другой (других). Склянки монтируются по схеме, показанной на рис. 5. Прибор опускают на нужную глубину и затем при помощи специального приспособления, крана, клапана или колпачка со шнуром, открывают трубку *а*. Вода через эту трубку заполняет сначала меньшую склянку *А*, затем по трубке *б* поступает в большую склянку *Б*. Воздух из склянок выходит все время по резиновой трубке *в*, конец которой выведен на поверхность. Пока наполнится склянка *Б*, вода в склянке *А* обменится несколько раз, и газовый состав пробы в этой склянке будет отвечать газовому составу исследуемой воды.

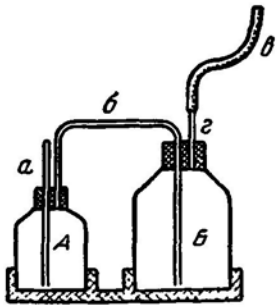


Рис. 5. Склянки для отбора проб воды

§ 90. Склянки, смонтированные по описанной схеме, могут быть использованы также и в качестве псевдобатометра (см. выше). Для этого резиновую трубку *в* (см. рис. 5) нужно присоединить к трубке *а* (вместо *г*) и конец ее (с грузом) опустить в воду на нужную глубину, и отсасывать насосом (или ртом, если это возможно) воздух через трубку *г*.

§ 91. В настоящее время предприятия Министерства геологии и охраны недр изготовляют пробоотборники для воды конструкции Е. В. Симонова. Пробоотборник показан в разрезе на рис. 6. Он состоит из: груза *1*, цилиндра *3* с козырьком *2* внизу и воронкой *4* вверху. Этот пробоотборник может быть использован для отбора проб воды из скважин, колодцев и глубоких открытых водоемов.

Для отбора проб груз *1* опускают в скважину, колодец или открытый водоем на тонком тросе на ту глубину, с которой требуется взять пробу воды. Во время опускания груза цилиндр *3* придерживают рукой над устьем скважины, а трос проходит внутри цилиндра. Затем цилиндр опускают в скважину. При погружении цилиндр свободно движется по тросу и промывается водой. Достигнув груза, цилиндр плотно насаживается на него, захватывая при этом пробу воды с той глубины, на которую был опущен груз. Благодаря конической форме груза и наличию

резинового уплотнительного кольца, запрессованного в козырьке *2*, получается плотное сопряжение цилиндра с грузом.

Для того чтобы при извлечении прибора на поверхность в цилиндр не попадали частицы породы со стенок скважин, перед его подъемом по тросу спускают посыльную пробку *5*. Конструкция пробки обеспечивает возможность раздвигать две половинки, из которых она состоит, и через образовавшуюся щель пропускать трос в центральное отверстие пробки.

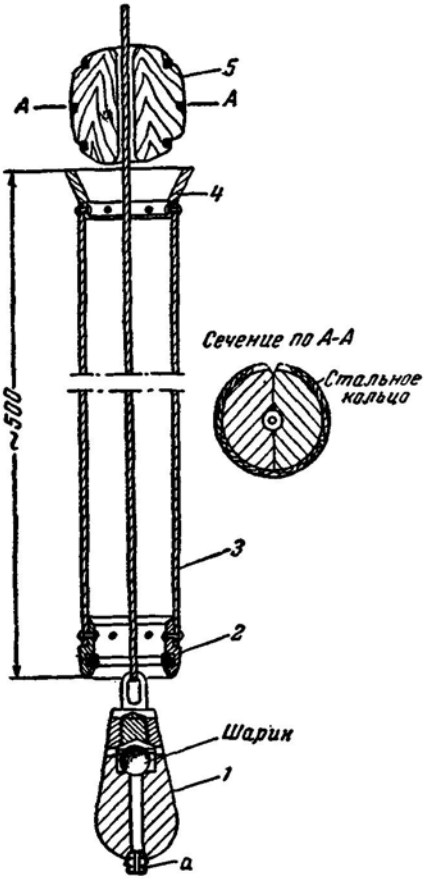


Рис. 6. Пробоотборник для воды конструкции Е. В. Симонова

После извлечения прибора на поверхность на патрубок *а* надевают резиновую трубку. Для выливания воды прибор наклоняют, смещая тем самым шарик, закрывающий отверстие выводного канала в грузе *1*. Первыми порциями воды, выпускаемой из прибора, промывают резиновую трубку и склянку, предназначенную для пробы воды. Затем свободный конец резиновой трубки опускают до дна склянки, наполняют склянку до верха и дают воде некоторое время переливаться через край склянки. В приборе должен остаться некоторый объем воды. Емкость такого прибора 1,2 *л*.

Описанный метод отбора обеспечивает возможность получить пробу воды, не соприкасавшуюся с воздухом. Слой воды, соприкасавшийся с воздухом в приборе, в склянку не выливают, он остается в приборе; слой же воды, соприкасавшийся с воздухом в склянке, выливается через верх после наполнения склянки. Некоторые пробоотборники изготовляются без шарика в грузе, в них выпуск воды производится при помощи крана в патрубке *а* (см. рис. 4).

Для отбора проб сильно газированных вод тем же автором предложены приборы более сложной конструкции, обеспечивающие сохранность газового состава пробы воды, извлеченной на поверхность даже в том случае, если вода насыщена газом под большим давлением.

§ 92. Объем пробы, необходимый для производства анализа, зависит от типа анализа. В качестве ориентировки можно принять, что для типовых анализов, указанных в табл. 2 (§ 21), нужны следующие минимальные объемы проб:

Тип анализа	I	II	III
Необходимый объем пробы	0,5 *л*	1 *л*	2 *л*

Если предполагается производить при анализе специальные определения составных частей, встречающихся обычно в природных водах в небольших количествах (бром, иод, литий, стронций, мышьяк и т. д.), приходится брать дополнительно 5—20 *л* исследуемой воды. Для вод, имеющих значительную минерализацию, объем проб можно уменьшить.

2. КОНСЕРВИРОВАНИЕ И ОТБОР СПЕЦИАЛЬНЫХ ПРОБ

§ 93. Выше (§ 25) указывалось, что при анализе воды некоторые определения следует производить или непосредственно на месте взятия пробы, или, во всяком случае, через непродолжительное время после отбора. В случае невозможности это выполнить нужно принять меры по консервированию наименее устойчивых составных частей воды. Однако при продолжительном хранении проб воды после отбора может измениться весь химический состав воды, а не только содержание «неустойчивых» составных частей. Например, в результате потери свободной углекислоты из воды может выпасть в осадок углекислый кальций вследствие превращения гидрокарбоната кальция в карбонат (см. § 66):

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O.$$

В связи с этим процессом изменится содержание в воде ионов $Ca^{\cdot\cdot}$, $HCO_3^{\prime}$, а также и величина сухого остатка.

§ 94. Для общей стабилизации химического состава воды рекомендуется насыщать пробу воды углекислым газом. Если вода мутная, то ее фильтруют, затем наполняют склянку почти до верха и пропускают через воду ток углекислого газа. Насыщение воды углекислотой предотвращает указанный выше процесс превращения гидрокарбонатов в карбонаты и выпадение последних в осадок. Углекислый газ является хорошим консервирующим средством и предохраняет пробу воды от загнивания, восстановления сульфатов и развития плесени. Для более полного подавления биологических процессов прибавляют еще хлороформ из расчета 1 *мл* хлороформа на 1 *л* воды. Таким путем пробы, предназначенные для определения основных составных частей

минерального состава воды, можно консервировать на длительный срок (до 3 месяцев).

Разумеется, что по анализу консервированной таким способом пробы нельзя определить содержание свободной углекислоты и других газов в исследуемой воде, а также активную реакцию этой воды. Если исследуемая вода содержала ионы CO_3'', то их содержание тоже нельзя будет определять, так как при пропускании углекислого газа они превратятся в ионы HCO_3'.

$$CO_3'' + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2HCO_3'.$$

§ 95. Для консервирования отдельных «неустойчивых» составных частей отбирают специальные пробы воды. Способы консервирования некоторых составных частей указаны ниже. Однако следует отметить, что целесообразнее «неустойчивые» составные части определять в основном на месте, если, конечно, по условиям работы это возможно, так как консервирование большого количества проб и их транспортировка в лабораторию сложны и громоздки. Кроме того, определение той или иной составной части после ее консервирования становится обычно более сложным.

3. ПРОБА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕКИСЛОТЫ

§ 96. Для консервирования углекислоты к пробе воды добавляют гидрат окиси бария, при этом вся углекислота, как свободная, так и находящаяся в виде ионов HCO_3', выпадает в осадок в виде карбонатов:

$$H_2CO_3 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + 2H_2O;$$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + CaCO_3 + 2H_2O.$$

Пробы для консервирования углекислоты нужно отбирать в специальные колбы емкостью 300—500 *мл*, подходящие к прибору для определения углекислоты и снабженные хорошо пригнанными резиновыми пробками. Эти колбы заранее подготовляют следующим образом. Продувают через них при помощи груши воздух, лишенный углекислоты, в течение 3—5 мин. Затем в каждую колбу приливают по 50 *мл* прозрачного насыщенного раствора едкого барита, закупоривают колбы пробками и взвешивают.

В подготовленные таким способом колбы берут пробы воды, предназначенные для определения общего содержания углекислоты. Предварительно воду набирают в склянку с соблюдением условий, указанных в § 87, затем 200—400 *мл* воды, в зависимости от объема колбы, из склянки переливают при помощи сифона в колбу с едким баритом и закрывают колбу пробкой. При переливании конец сифона должен все время находиться ниже уровня воды в колбе. Измерять объем взятой пробы не требуется,

так как количество взятой воды устанавливается в лаборатории по весу колбы с пробой (вес колбы без пробы известен). Рекомендуется в каждом случае брать две параллельные пробы.

При анализе пробы в лаборатории карбонаты разлагают кислотой и определяют общее количество выделяющейся при этом углекислоты. Чтобы отдельно определить содержание свободной углекислоты и гидрокарбонатной (HCO_3'), нужно, кроме пробы на общее содержание углекислоты (законсервированной, как описано выше), взять одновременно пробу для определения HCO_3'. В случае, если берется проба воды на общий анализ, брать специальную пробу для определения HCO_3', конечно, не требуется. Если в момент взятия пробы на общее содержание углекислоты определено значение pH воды, то установить отдельно содержание в воде свободной углекислоты и гидрокарбонатной можно также путем расчета (см. § 40).

4. ПРОБА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

§ 97. Чтобы связать сероводород, к воде прибавляют раствор уксуснокислого кадмия, при этом как свободный сероводород, так и сульфиды осаждаются в виде сульфида кадмия:

$$H_2S + Cd(CH_3COO)_2 = CdS + 2CH_3COOH;$$
$$NaHS + Cd(CH_3COO)_2 = CdS + CH_3COONa + CH_3COOH.$$

Консервирование производят в специальных колбах емкостью около 500 *мл*, подходящих к прибору для определения H_2S. В эти колбы заранее наливают по 100 *мл* раствора уксуснокислого кадмия, закрывают их резиновыми пробками и взвешивают.

В подготовленные таким образом колбы отбирают пробы воды по такой же методике, какая описана выше (§ 96) для отбора проб на общее содержание углекислоты. При анализе проб в лаборатории сернистый кадмий разлагают кислотой и определяют количество выделившегося при этом сероводорода. Для вычисления отдельно содержания свободного сероводорода и ионов HS', кроме общего содержания сероводорода, необходимо знать одну из трех величин:

а) pH исследуемой воды (расчет см. в § 48);

б) титрирную щелочность воды и общее содержание углекислоты в данной воде (расчет см. в § 51);

в) титрирную щелочность воды и суммарное содержание в воде свободной углекислоты и свободного сероводорода (расчет см. в § 52).

5. ПРОБА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АГРЕССИВНОЙ УГЛЕКИСЛОТЫ

§ 98. Для определения агрессивной углекислоты нужно взять специальную пробу воды в склянку емкостью 250—300 *мл* с добавкой мелко истертого и хорошо промытого чистого мрамора.

Предназначенную для пробы склянку наполняют исследуемой водой с обязательным соблюдением условий, указанных в § 87, затем отливают из склянки несколько миллилитров воды, всыпают в склянку 2—3 *г* мрамора, плотно закупоривают склянку и заливают горлышко сургучом или менделеевской замазкой. Между пробкой и уровнем воды в склянке должен оставаться только небольшой пузырек воздуха.

Нужно иметь в виду, что для вычисления содержания агрессивной углекислоты необходимо знать содержание HCO_3' в исследуемой воде до добавки мрамора. Если общий анализ исследуемой воды не производится, то одновременно с пробой на агрессивную углекислоту необходимо взять в склянку емкостью 250—300 *мл* специальную пробу (без добавки мрамора) для определения содержания HCO_3'

XI. АНАЛИЗ ВОДЫ В ПОЛЕВЫХ И ПОЛУСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ. ПОЛЕВЫЕ ЛАБОРАТОРИИ

§ 99. Для производства анализов в полустационарных условиях, т. е. в помещении, не приспособленном специально для аналитической работы, наиболее трудно организовать весовые методы определений, так как они требуют наличия аналитических весов и приборов для сушки и прокаливания осадков. Кроме того, использование весовых методов связано обычно с повышенным расходом дистиллированной воды. В связи с этим в полустационарных условиях весовые методы обычно не применяются.

Очевидно, что для полевых методов анализа, т. е. для анализов, производимых непосредственно у источников, возможность использования весовых методов совершенно исключается. При анализе вод в полустационарных условиях используют главным образом объемные и колориметрические методы. Определение и проверка нормальности рабочих растворов, необходимых для объемных определений, производятся по заранее приготовленным навескам основных веществ, по стандартным растворам, концентрации которых заранее определены, или по фиксаналам.

При выборе методов отдельных определений руководствуются в первую очередь необходимой точностью анализа, но при этом приходится, конечно, учитывать и реальные организационные возможности. В частности, следует избегать применения методов, требующих большого количества химической посуды или специального оборудования, например приборов для отсасывания. При производстве колориметрических определений часто обходятся без специальных колориметров и без стандартных растворов, используя вместо них раскрашенные стандартные шкалы.

Для полевых анализов применяют специальные полевые лаборатории, отличающиеся малыми размерами и весом. В этих лабораториях тоже используются главным образом объемные и

колориметрические методы анализа, но в упрощенном виде. Вместо колб, бюреток и пипеток здесь применяют обычно градуированные пробирки, капельницы и микропипетки, жидкие реактивы заменяют, по возможности, сухими, колориметрические определения производятся при помощи раскрашенных шкал.

§ 100. Кроме объемных и колориметрических методов, в полустационарных и полевых условиях работы часто используют также нефелометрические методы. Принцип нефелометрических определений заключается в том, что определяемый ион действием избытка соответствующего реактива переводят в нерастворимое соединение и по степени мутности получающегося раствора определяют содержание данного иона. Определение степени мутности производят в специальных «мутномерных» пробирках по способу, разработанному П. Н. Бутыриным. Мутномерные пробирки диаметром 1,6 *см* и высотой 13,0—14,0 *см* разделены по высоте на миллиметры (до 100 *мм* от дна); кроме того, они имеют метки, отвечающие объемам 10 и 20 *мл*. На дне пробирок черной эмалевой краской нанесен рисунок.

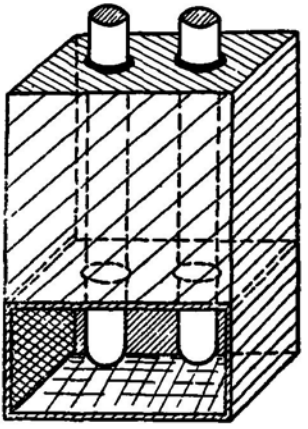


Рис. 7. Компаратор

Степень мутности того или иного раствора характеризуется высотой столба раствора, через который слабо виден этот рисунок, если смотреть сверху в мутномерную пробирку. Очевидно, что чем меньше столб раствора, при котором рисунок становится уже плохо видим, тем больше при прочих равных условиях концентрация мути в данном растворе. Если, например, взять растворы с различными содержаниями ионов SO_4'' и прибавить к этим растворам избыток хлористого бария, то концентрация мути ($BaSO_4$) в том или ином растворе будет тем больше, чем выше было содержание в нем ионов SO_4''.

При наливании мутных растворов в мутномерную пробирку каждому из них будет отвечать вполне определенная высота столба раствора, при которой становится слабо виден рисунок на дне пробирки. Именно таким экспериментальным путем получают данные для таблиц, при помощи которых по высоте столба раствора в мутномерной пробирке определяется содержание того или иного иона в растворе. Нефелометрические определения производят в компараторе (рис. 7).

Мутномерные пробирки при наблюдении должны выступать в открытую спереди нижнюю часть компаратора на 2—3 *см*. Пробирки удерживаются в гнездах компаратора на нужной высоте при помощи надетых на них резиновых колец, как показано на

рисунке. Техника определения сводится в общем к следующему.

В одну из мутномерных пробирок наливают исследуемую воду в количестве 10—20 *мл* в зависимости от содержания определяемого иона, прибавляют к ней соответствующий реактив и взбалтывают. Помещают пробирку в компаратор и наблюдают, виден ли рисунок на дне пробирки. Если он не виден, то отбирают из пробирки пипеткой мутную жидкость в другую мутномерную пробирку, тоже находящуюся в компараторе, до тех пор, пока при наблюдении сверху, через столб мутной жидкости в пробирке, не сделается слабо виден рисунок на дне пробирки. Для проверки пробирку несколько приподнимают так, чтобы нижняя часть пробирки оказалась в затененной части компаратора, при этом рисунок должен быть виден отчетливо.

Прибавление мутного раствора из первой пробирки во вторую также продолжают до тех пор, пока не сделается слабо виден рисунок на дне второй пробирки. Отмечают по делениям на пробирках полученные высоты растворов в первой и второй пробирках, в той, разумеется, последовательности, в какой будет достигнута нужная степень видимости рисунка на дне пробирок. Из двух отсчетов (высота в первой пробирке и высота во второй пробирке) берут средний отсчет и по нему находят содержание определяемого иона, пользуясь соответствующей таблицей.

§ 101. Различными авторами было предложено несколько типов походных лабораторий для анализа воды. Большинство этих лабораторий отличается громоздкостью, и они фактически пригодны для производства анализов в полустационарных условиях, а не у источника, так как транспортировка их затруднительна. Нередко лаборатории имеют специфическое назначение и не дают возможности получать достаточно подробную общую характеристику химического состава воды. Некоторые типы лабораторий периодически изготовлялись в производственном масштабе.

В 1934—1935 гг. Геолснаб выпускал лаборатории конструкции ЦНИГРИ, затем в 1936 г. стал выпускать лаборатории конструкции ВИМС, которые являются усовершенствованными лабораториями ЦНИГРИ. В последнее время перед Отечественной войной выпускались лаборатории А. А. Резникова.

В дальнейшем А. А. Резников внес в лабораторию некоторые изменения, значительно уточнив ряд методов отдельных определений — определение агрессивной и свободной углекислоты, SO_4'' pH, Fe^{**} и др. В настоящее время эти лаборатории приняты в в системе Министерства геологии и охраны недр для производства анализов вод в полустационарных условиях и изготовляются на предприятиях этого министерства.

§ 102. Лаборатория Резникова состоит из двух ящиков с набором аппаратуры и реактивов, необходимых для производства анализа воды. Основной ящик весит 8 *кг* и содержит реактивы

в количестве, достаточном для производства 40—50 анализов. Количество реактивов в запасном ящике рассчитано на 140—150 анализов. Вес запасного ящика 15 *кг*.

При помощи лаборатории Резникова можно определить количественно: общую жесткость, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, Cl', SO_4'', HCO_3', CO_3'', NO_2', NO_3', pH, свободную углекислоту, агрессивную углекислоту; определить качественно: прозрачность, цвет, запах, вкус и присутствие сероводорода.

На основании результатов перечисленных определений можно дополнительно вычислить: жесткость карбонатную — по содержанию HCO_3'; содержание $Ca^{\cdot\cdot}$ — по общей жесткости; содержание $Mg^{\cdot\cdot}$; сумму $Na^{\cdot} + K^{\cdot}$ в миллиграмм-эквивалентах — по разности между суммами миллиграмм-эквивалентов анионов и катионов. Сумма всех найденных анализом и вычисленных ионов даст приблизительно сумму минеральных веществ, содержащихся в воде.

XII. КОНТРОЛЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОДЫ

§ 103. Основным методом проверки анализа воды является сопоставление суммы миллиграмм-эквивалентов катионов $\Sigma_к$ с суммой миллиграмм-эквивалентов анионов $\Sigma_а$. Как уже указывалось выше, эти суммы теоретически должны быть равны, практически же они могут получиться равными лишь очень редко, когда суммы отрицательных ошибок отдельных определений и положительных ошибок оказываются случайно равными.

Нормально $\Sigma_к$ и $\Sigma_а$ между собой не равны, но разность между ними не должна превышать определенной величины. Обычно разность $\Sigma_к - \Sigma_а$ называют ошибкой анализа и выражают в процентах от суммы миллиграмм-эквивалентов всех ионов (катионов и анионов), т. е. от $\Sigma_к + \Sigma_а$. Таким образом, процентная ошибка анализа

$$X = \frac{(\Sigma_к - \Sigma_а) \cdot 100}{\Sigma_к + \Sigma_а} \%,$$

где $\Sigma_к$ — сумма миллиграмм-эквивалентов катионов;
$\Sigma_а$ — сумма миллиграмм-эквивалентов анионов.

При обычных технических анализах допустимой ошибкой считают 2%. При производстве анализов в полустационарных условиях обычно принимают величину допустимой ошибки 5%.

Метод контроля анализа по суммам миллиграмм-эквивалентов анионов и катионов применим, конечно, только для полных анализов. Он не применим при сокращенных анализах, когда, например, содержание щелочей вычислено по разности, как указывалось выше. Ошибка анализа может получиться выше допустимой или в результате больших ошибок, сделанных при

производстве отдельных определений (иногда просто в расчетах), или же вследствие неполноты анализа. При анализах вод часто не определяют количественно, например, содержание ионов NO_3', между тем иногда, особенно в водах южных районов СССР, содержание этих ионов бывает очень высокое. Очевидно, что в подобных случаях сумма миллиграмм-эквивалентов катионов окажется соответственно выше суммы миллиграмм-эквивалентов анионов, определенных анализом.

§ 104. Вторым по важности методом контроля является сравнение суммарного количества всех нелетучих составных частей, найденных анализом, с величиной сухого остатка. Точного совпадения здесь, конечно, тоже ожидать не приходится вследствие неизбежных ошибок при определении отдельных составных частей и при определении сухого остатка. Величина сухого остатка может не соответствовать фактической сумме нелетучих веществ, находящихся в воде, не только в результате погрешностей, связанных с техникой производства определения сухого остатка, но также вследствие тех изменений, которые могут происходить с веществами, содержащимися в воде, при ее выпаривании и при высушивании остатка. Сюда прежде всего относятся процессы образования кристаллогидратов, а также реакции гидролиза солей.

Ранее повсеместно был принят метод определения сухого остатка путем простого выпаривания определенного объема воды и последующего высушивания получающегося остатка при 105—110°. Этот метод имеет широкое распространение и до сих пор. В водах, содержащих значительные количества SO_4'', такой метод дает завышенную величину сухого остатка за счет образования кристаллогидратов сернокислых солей кальция и магния, которые при 110° продолжают удерживать кристаллизационную воду. В случае высокого содержания в воде ионов Cl' и щелочноземельных металлов в сухом остатке может сказаться хлористый магний или хлористый кальций. Хлористый магний легко подвергается гидролизу по схеме

$$2MgCl_2 + H_2O \longrightarrow MgOMgCl_2 + 2HCl.$$

При образовании хлористого кальция определение сухого остатка становится затруднительным в связи с тем, что хлористый кальций весьма жадно притягивает воду и вес сухого остатка, содержащего хлористый кальций, чрезвычайно легко изменяется за счет поглощения паров воды из воздуха.

В связи с изложенным ясно, что величина сухого остатка, определенного указанным методом, может сильно отличаться от фактической суммы содержащихся в воде нелетучих веществ. Большей частью вес сухого остатка получается выше веса суммы солей на 7—8%, но часто разница составляет 10—12%, а иногда и больше. Ввиду этого метод контроля результатов анализа воды

по сухому остатку, определенному простым выпариванием и высушиванием остатка при 110°, является грубым. Однако совсем от него отказываться, конечно, не следует, нужно только учитывать возможность больших отклонений, которые можно отчасти предвидеть заранее по содержанию отдельных составных частей.

За последнее время входит в практику метод определения сухого остатка с предварительным прибавлением к воде соды и с последующим высушиванием остатка при 180° (см. § 176). При этом методе определения сухого остатка предотвращаются указанные выше процессы гидролиза, а также исключается возможность удерживания кристаллизационной воды сульфатами щелочноземельных металлов. При добавлении соды вместо сульфатов щелочноземельных металлов образуются карбонаты:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4.$$

Образующиеся при этом сульфаты щелочных металлов легко отдают кристаллизационную воду и при 180° получаются в безводном состоянии. Вес сухого остатка, определенный с содой при 180°, обычно хорошо сходится с фактическим весом суммы нелетучих веществ, содержащихся в воде, и может являться хорошим критерием при контроле анализа.

В лаборатории ЦНИГРИ допускались расхождения между весом сухого остатка и весом суммы составных частей, найденных анализом, до 3%. Однако такое требование можно предъявить только к результатам очень подробного анализа воды, не содержащей значительных количеств органических веществ. Для вод малой минерализации (100—200 *мг/л*) такое требование вообще является чрезмерно высоким.

В центральной лаборатории 4-го геологического управления было принято следующее положение в отношении сходимости величины сухого остатка, определенного при 180° с добавкой соды, с суммой составных частей, найденных анализом. Если при анализе определялась кремнекислота (которая определяется не всегда) и окисляемость исследуемой воды не превышает 2 *мг* кислорода на 1 *л*, то сухой остаток не должен превышать сумму составных частей, определенных анализом, более чем на 25 *мг* при общей минерализации воды до 500 *мг/л*. При большей минерализации воды разница не должна превышать 5% от суммы весов составных частей.

§ 105. Контроль анализа по сухому остатку применим также и в том случае, если при анализе щелочи не определялись, а вычислены по разности между суммой миллиграмм-эквивалентов анионов и суммой миллиграмм-эквивалентов катионов. Разность между этими суммами пересчитывается на один натрий (см. § 78). При этом, конечно, сумма составных частей получается несколько меньше фактической, так как в природных водах наряду с натрием содержится обычно и калий, но ошибка получается, как правило, небольшая, поскольку нормально содержание

калия невелико по сравнению с содержанием натрия. Кроме того, содержание щелочей чаще всего невелико по сравнению с общим содержанием других составных частей.

В обычных природных водах содержание щелочей, как правило, менее 20% от суммы всех составных частей, а содержание калия в свою очередь меньше 20% от суммы щелочей ($Na^{\cdot} + K^{\cdot}$). Нетрудно подсчитать, что при содержании щелочей, равном 20% от суммы всех составных частей, и при содержании калия 20% от суммы щелочей ошибка, обусловленная пересчетом суммы миллиграмм-эквивалентов щелочей на один натрий, дает ошибку, равную 1,6% по отношению к сумме всех составных частей [1].

Таким образом, для обычных вод контроль результатов анализа по сухому остатку применим также и в том случае, если щелочи вычислены по разности, выражаясь точнее — если разница в суммах миллиграмм-эквивалентов анионов и катионов пересчитана на натрий.

§ 106. Не следует забывать, что при вычислении суммы составных частей по результатам анализа нужно брать только половину найденного анализом содержания ионов HCO_3', точнее $\frac{60{,}01}{61{,}02 \cdot 2} = 0{,}49$ от содержания HCO_3', так как при выпаривании воды и высушивании остатка гидрокарбонаты превращаются в карбонаты (см. § 66):

$$2HCO_3' \rightarrow CO_3'' + H_2O + CO_2$$

§ 107. Кроме общего контроля анализа по суммам миллиграмм-эквивалентов анионов и катионов и по сухому остатку, можно также сопоставить между собой результаты некоторых отдельных определений.

Следует сопоставить содержание в воде CO_3'', HCO_3' и свободной CO_2 с величиной pH по формуле, приведенной в § 60 (или § 61). Отклонение вычисленного значения pH от найденного экспериментально не должно превышать 0,2 (для вод не очень сильно минерализованных, содержащих солей менее 5 *г/л*). Если в воде определялась экспериментально агрессивная углекислота, то нужно проверить полученный результат вычислением (см. § 43—46).

При большой окисляемости воды следует обратить внимание, не вызван ли повышенный расход перманганата значительным

---

[1] Пусть сумма всех составных частей равна *а мг/л*. Содержание щелочей будет $\frac{a \cdot 20}{100}$ *мг/л*, а содержание калия $\frac{a \cdot 20 \cdot 20}{100 \cdot 100} = \frac{a}{25}$ *мг/л*.

При пересчете калия на эквивалентное количество натрия получим $\frac{a \cdot 23}{25 \cdot 39}$ *мг/л*. Ошибка равна $\frac{a}{25} - \frac{a \cdot 23}{25 \cdot 39} = \frac{16a}{25 \cdot 39}$ *мг/л*, или в процентах $\frac{16 \cdot a \cdot 100}{25 \cdot 39 \cdot a} = 1{,}6\%$.

содержанием в воде закисного железа или наличием в воде сероводорода.

Если при анализе воды, помимо отдельных определений $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$, определялась экспериментально также и общая жесткость, рекомендуется сопоставить общую жесткость, вычисленную по содержанию $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$, с экспериментально найденной жесткостью.

В случае определения устранимой жесткости следует сравнить полученную цифру с жесткостью карбонатной; жесткость устранимая всегда меньше карбонатной, чаще всего на 1—2°. Однако разница бывает иногда гораздо выше в тех случаях, когда содержание HCO_3' в миллиграмм-эквивалентах значительно превышает содержание $Ca^{\cdot\cdot}$ в миллиграмм-эквивалентах или вообще анализируется вода высокой минерализации.

§ 108. Грубые ошибки при определении содержания отдельных составных частей могут быть иногда обнаружены простым сопоставлением содержания, найденного анализом, с обычным «нормальным» содержанием этой составной части в воде данного водоносного горизонта, реки, озера и т. д.

В случае подозрения на грубую ошибку она может быть установлена очень быстро проверкой при помощи того или иного упрощенного метода определения данной составной части.

§ 109. Проверка и контроль результатов анализа должны обязательно производиться тотчас по выполнении анализа, так как при этом обычно бывает возможность исправить положение.

Если, например, обнаружилось недопустимое расхождение между суммами миллиграмм-эквивалентов анионов и катионов, то следует прежде всего проверить, нет ли в вычислениях случайной арифметической ошибки, затем выяснить, не содержатся ли в воде в значительном количестве какие-либо ионы, содержание которых не определялось. В случае положительного ответа определяется содержание этих ионов.

Если не обнаружится неполнота анализа или какая-либо другая ошибка, т. е. причина указанного расхождения между суммами миллиграмм-эквивалентов анионов и катионов не будет выяснена, то анализ необходимо переделать.

Часто проверка результатов анализа делается спустя продолжительное время после его производства, например при окончательной обработке результатов полевых исследований, в связи с которыми производился анализ. Такая проверка не является, конечно, вообще бесполезной, так как она позволяет отбраковать явно недоброкачественные анализы, но она обычно бесполезна в смысле возможности исправить положение в отношении этих недоброкачественных анализов. Если даже сохранилась часть пробы данной воды, то проверить анализ все равно уже невозможно, так как состав воды при длительном хранении может сильно измениться. Взять новую пробу далеко не всегда представляется возможным, особенно если анализы производились

(или отбирались пробы) в полевых экспедиционных условиях.

§ 110. Особенное внимание вопросу о контроле нужно уделять в случае производства анализов в полустационарных условиях. В связи с тем что при этом обычно не определяются щелочи и часто не определяется и сухой остаток, результаты анализов не могут быть проконтролированы ни по суммам миллиграмм-эквивалентов анионов и катионов, ни по сухому остатку. Поэтому в таких случаях необходимо систематически вносить проверку путем производства контрольных параллельных анализов.

При этом целесообразно периодически производить параллельные определения отдельных составных частей различными методами, если, конечно, такая возможность имеется. Самое серьезное внимание следует также уделять систематической проверке титров рабочих растворов. Необходимо придерживаться правила, чтобы проверка титров рабочих растворов производилась по нескольким (не менее двух) стандартным растворам (фиксаналам) или заранее заготовленным навескам основных веществ.

XIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДЫ

§ 111. Из физических свойств воды, помимо ее температуры, определяют обычно: муть, запах, вкус и цветность, а также отмечают наличие и характер осадка и изменения при отстаивании. При исследовании воды в стационарных условиях перечисленные свойства определяют часто количественно, при работе же в полевых условиях ограничиваются только качественным описанием физических свойств и очень грубой количественной характеристикой.

При определении физических свойств воды, предназначаемой для хозяйственных нужд и питья, непосредственно в источнике водоснабжения, у мест водоразбора и в процессе ее обработки и подачи руководствуются ГОСТ 3251—46.

§ 112. Мутность воды характеризуют следующими терминами: слабая опалесценция, опалесценция, слабая муть, заметная муть, сильная муть. Для количественного определения мутности готовят стандартные растворы с определенным содержанием взвешенных веществ и сравнивают в специальных приборах мутность исследуемой воды с мутностью этих стандартных растворов.

При большом содержании взвешенных веществ (более 3,0 *мг/л*) вместо мутности определяют обратную ей величину — прозрачность воды. Прозрачность воды характернзуют максимальной высотой столба воды, через который виден специальный стандартный шрифт (шрифт Снеллена) или же черный крест на фоне белого диска. Определение прозрачности по Снеллену производят в градуированных по высоте цилиндрах с плоским, хорошо отшлифованным отъемным дном. Определение по кресту производится в специальном приборе при искусственном освещении.

§ 113. Для непосредственного определения количества взвешенных веществ определенный объем воды (при содержании взвешенных веществ 10—50 *мг/л* — 1 *л* воды) фильтруют

через тигель Гуча или через тигель с фильтрующим дном. Тигель с осадком высушивают до постоянного веса при 105° и взвешивают. Иногда определяют также потерю при прокаливании взвешенных веществ. Для этого тигель с осадком осторожно прокаливают до постоянного веса и взвешивают.

§ 114. Если на дне скляики с пробой воды имеется о с а д о к, то дается его грубая количественная характеристика: незначительный, заметный, большой. При большом осадке указывают (приблизительно) отношение объема осадка к общему объему пробы. Отмечается также характер осадка: кристаллический, аморфный, хлопьевидный. При изучении вод, предназначенных для водоснабжения и обладающих значительной мутностью, производят специальное отстаивание воды. Отмечают процесс осветления воды и дают его качественное описание: осветление слабое, сильное и т. д.; описывают и характер образующегося осадка. Для вод открытых водоемов применяют отстаивание в течение нескольких часов, для подземных вод — в течение суток.

§ 115. Ц в е т н о с т ь раствора определяют количественно. Наличие окраски у природных вод бывает обычно обусловлено растворенными в них органическими соединениями или веществами, находящимися в виде взвеси. Если вода не бесцветна, то дается качественное описание окраски и грубая количественная характеристика ее интенсивности, например: светложелтая, интенсивно желтая и т. д.

Для количественной характеристики цветности ее выражают в градусах по стандартной платиново-кобальтовой шкале. Эта шкала готовится разбавлением стандартного раствора, содержащего хлороплатинат калия, хлористый кобальт и соляную кислоту. При отсутствии хлороплатината шкалу готовят разбавлением стандартного раствора двухромовокислого калия с сернокислым кобальтом и серной кислотой.

§ 116. З а п а х воды согласно упомянутому выше ГОСТ определяют следующим образом. Испытуемую воду, доведенную до температуры 15—20°, наливают в колбу емкостью 150—200 *мл* с широким горлом, на $^2/_3$ объема колбы, накрывают часовым стеклом, встряхивают вращательными движениями в закрытом состоянии, открывают, втягивают носом воздух из колбы и отмечают запах. Характер запаха естественного происхождения классифицируют согласно табл. 16. Грубая количественная оценка интенсивности запаха производится в соответствии с табл. 17.

§ 117. В к у с и п р и в к у с определяют в сырой воде, за исключением воды открытых водоемов и источников, сомнительных в санитарном отношении. Вкус воды из последних определяется после кипячения воды и охлаждения ее до комнатной температуры, что должно быть отмечено в записи анализа («Вкус, привкус кипяченой воды»).

Различают четыре вида вкуса: соленый, горький, сладкий, кислый. Остальные виды вкусовых ощущений называются при-

Таблица 16

Характер и род запаха воды

Символ	Характер запаха	Примерный род запаха
А	Ароматический	Огуречный, цветочный
Б	Болотный	Илистый, тинистый
Г	Гнилостный	Фекальный, сточный
Д	Древесный	Запах мокрой щепы, древесной коры
З	Землистый	Прелый, свежевспаханной земли, глинистый
П	Плесневый	Затхлый, застойный
Р	Рыбный	Рыбьего жира, рыбы
С	Сероводородный	Тухлых яиц
Т	Травянистый	Скошеной травы, сена
Н	Неопределенный	Запахи естественного происхождения, не подходящие под предыдущие определения

Таблица 17

Интенсивность запаха воды

Балл	Интенсивность	Описательные определения
0	Никакого	Отсутствие ощутимого запаха
1	Очень слабый	Запах, не поддающийся обнаружению потребителем, но обнаруживаемый в лаборатории опытным исследователем
2	Слабый	Запах, не привлекающий внимание потребителя, но такой, который можно заметить, если указать на него
3	Заметный	Запах, легко обнаруживаемый и могущий дать повод относиться к воде с неодобрением
4	Отчетливый	Запах, обращающий на себя внимание и делающий воду неприятной для питья
5	Очень сильный	Запах настолько сильный, что делает воду непригодной для питья

вкусами. Интенсивность вкуса и привкуса определяют по пятибалльной системе так же, как и запах. Для определения вкуса и привкуса воду в количестве около 15 *мл* набирают в рот и держат во рту несколько секунд; проглатывать ее не требуется.

XIV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОЙ РЕАКЦИИ ВОДЫ pH

§ 118. Основным методом определения pH является электрометрический, но обычно он применяется только для точной установки стандартных буферных растворов, служащих для колориметрического определения pH. На практике определение pH природных вод производят обычно колориметрическими методами. Наиболее изученным является колориметрический метод

с буферными растворами. Принцип этого метода заключается в следующем.

Берут несколько пробирок с одинаковыми объемами буферных растворов, имеющих различные pH, и пробирку с таким же объемом исследуемой воды. Во все пробирки прибавляют одинаковое количество индикатора и сравнивают после этого окраску испытуемой воды с окраской стандартных растворов. Если окраска испытуемой воды одинакова с окраской какого-либо стандартного раствора, то принимают, что pH исследуемой воды и данного стандартного раствора одинаковы. Если окраска испытуемой воды оказалась промежуточной между окрасками двух стандартных растворов, то pH исследуемой воды является промежуточной величиной между значениями pH этих стандартных растворов.

§ 119. Для приготовления буферных растворов с различными значениями pH применяются следующие реактивы:

1) 0,1-н. раствор буры ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$);

2) 0,1-н. раствор едкого натра;

3) 0,2-молярный раствор борной кислоты (H_3BO_3);

4) $^1/_{15}$-молярный раствор однозамещенного фосфорнокислого калия (KH_2PO_4);

5) $^1/_{15}$-молярный раствор двузамещенного фосфорнокислого натрия ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$);

6) 0,2-молярный раствор двузамещенного фосфорнокислого натрия ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$);

7) 0,1-молярный раствор лимонной кислоты.

Буферные смеси, имеющие различные значения pH, готовят в пробирках диаметром 16 *мм* и длиной 7 *см* с резиновыми пробками. На пробирках отмечают чертой объем 10 *мл* воды, соответствующий высоте столба жидкости в 5 *см*. В такую же пробирку при определении pH отмеривают пробу исследуемой воды.

Для получения буферных смесей с определенными значениями pH смешивают указанные выше растворы 1—7 в объемных отношениях, указанных в табл. 18, 19, 20 и 21.

Таблица 18

Боратно-щелочные буферные растворы

Объем раствора в *мл*		pH при 18°	Объем раствора в *мл*		pH при 18°
0,1-н. $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (раств. 1)	0,1-н. NaOH (раств. 2)		0,1-н. $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (раств. 1)	0,1-н. NaOH (раств. 2)	
4,30	5,70	12,00	5,95	4,05	10,00
4,67	5,33	11,50	6,70	3,30	9,75
5,05	4,95	11,0	8,00	2,00	9,50
5,40	4,60	10,50			

Таблица 19

Борно-боратные буферные смеси

Объем раствора в *мл*		pH при 18°	Объем раствора в *мл*		pH при 18°
0,1-н. $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (раств. 1)	0,2-молярн. H_3BO_3 (раств. 3)		0,1-н. $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (раств. 1)	0,2-молярн. H_3BO_3 (раств. 3)	
9,68	0,32	9,20	3,08	6,92	8,10
8,92	1,08	9,10	2,72	7,28	8,00
8,16	1,84	9,00	2,38	7,62	7,90
7,43	2,57	8,90	2,06	7,94	7,80
6,73	3,27	8,80	1,78	8,22	7,70
6,08	3,92	8,70	1,50	8,50	7,60
5,50	4,50	8,60	1,29	8,71	7,50
4,96	5,04	8,50	1,08	8,92	7,40
4,46	5,54	8,40	0,91	9,09	7,30
3,96	6,04	8,30	0,76	9,24	7,20
3,50	6,50	8,20	0,61	9,39	7,10

Таблица 20

Фосфатные буферные растворы

Объем раствора в *мл*		pH при 18°	Объем раствора в *мл*		pH при 18°
$^1/_{15}$-молярн. $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (раств. 5)	$^1/_{15}$-молярн. KH_2PO_4 (раств. 4)		$^1/_{15}$-молярн. $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (раств. 5)	$^1/_{15}$-молярн. KH_2PO_4 (раств. 4)	
8,06	1,94	7,40	1,88	8,12	6,20
7,12	2,88	7,20	1,25	8,75	6,00
6,10	3,90	7,00	0,82	9,18	5,80
4,94	5,06	6,80	0,52	9,48	5,60
3,76	6,24	6,60	0,34	9,66	5,40
2,70	7,30	6,40			

Таблица 21

Фосфатно-цитратные буферные растворы

Объем раствора в *мл*		pH	Объем раствора в *мл*		pH
0,1-молярн. лимон. кислота (раств. 7)	0,2-молярн. $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (раств. 6)		0,1-молярн. лимон. кислота (раст. 7)	0,2-молярн. $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (раств. 6)	
3,68	6,32	6,0	5,46	4,54	4,5
3,95	6,05	5,8	6,15	3,85	4,0
4,20	5 80	5,6	6,96	3,04	3,5
4,42	5,58	5,4	7,95	2,05	3,0
4,64	5,36	5,2	9,15	0,85	2,5
4,85	5,15	5,0			

§ 120. При определении pH почти всех природных вод можно применять всего три индикатора: бромкрезоловый пурпурный,

феноловый красный и тимоловый синий. Более точно определять pH в интервале 6,4—7,1 можно с индикатором бромтимоловым синим. В табл. 22 дана характеристика всех этих индикаторов.

Таблица 22

Характеристика индикаторов

Название	Интервал pH		Цвет		Концентрация в %	Количество 0,1-н. раствора NaOH в *мл* на 0,1 *г* индикатора
	полный	оптимальный	кислый	щелочной		
Бромкрезоловый пурпуровый	5,2—7,0	5,6—6,4	Желтый	Фиолетовый	0,04	1,85
Бромтимоловый синий .	6,0—7,6	6,3—7,2	Желтый	Синий	0,04	1,60
Феноловый красный . .	6,8—8,4	7,1—7,9	Желтый	Красный	0,02	2,82
Тимоловый синий . . .	8,0—9,6	8,2—9,0	Желтый	Синий	0,04	2,15

§ 121. Шкалу индикаторов приготовляют следующим образом. В тщательно вымытую и высушенную пробирку влить из капельницы 5 капель соответственного индикатора, долить до черты, отвечающей объему 10 *мл*, нужным буферным раствором и закрыть пробирку резиновой пробкой.

§ 122. Ход определения pH воды следующий. Испытуемую воду тотчас после выемки пробы осторожно налить до черты в пробирку, в которую предварительно был прибавлен индикатор. Пробирку закрыть резиновой пробкой и смешать воду с индикатором, перевертывая пробирку. Затем поставить пробирку в штатив или в компаратор между двумя буферными растворами, из которых один имеет более щелочную реакцию, а другой более кислую, нежели испытуемая вода. Если весь набор с данным индикатором является или более кислым, или более щелочным, чем испытуемая вода, то последнюю выливают из пробирки, споласкивают исследуемой водой и прибавляют другой, более подходящий, судя по результату предыдущего опыта, индикатор и вливают новую порцию воды. Так постепенно отыскивают нужный индикатор. Если исследуемая вода имеет хотя бы слабую окраску, определение нужно производить в компараторе, располагая пробирки следующим образом:

Задний ряд	Буферный раствор с индикатором	Испытуемая вода с индикатором	Буферный раствор с индикатором
Передний ряд	Испытуемая вода	Дестиллированная вода	Испытуемая вода

В найденную величину pH нужно по табл. 23 ввести солевую поправку, обусловленную разницей в содержании солей в буферном растворе и в испытуемой воде.

Таблица 23

Солевые поправки pH для тимолового синего

Нормальность суммы электролитов	Общая жесткость в *мг-экв*	Поправки к pH	Нормальность суммы электролитов	Общая жесткость в *мг-экв*	Поправки к pH
0,001	1,0	+0,23	0,008	8,0	+0,13
0,002	2,0	+0,21	0,01	10,0	+0,12
0,003	3,0	+0,19	0,02	20,0	+0,09
0,004	4,0	+0,17	0,03	30,0	+0,06
0,006	6,0	+0,16	0,06	60,0	+0,00

Стандартная температура, при которой устанавливается pH буферных растворов, принята равной 18°.

При определении pH воды заметное влияние на получаемый результат могут оказать отклонения температуры исследуемой воды: 1) от 18° в момент измерения, 2) от температуры воды в водоеме и 3) от температуры буферного раствора. При точных анализах вносят соответствующие температурные поправки.

При работе в полевых условиях пользуются вместо шкал из буферных растворов соответствующими окрашенными светофильтрами, но при этом должны быть очень строго стандартизованы все условия работы.

§ 123. Определение pH при помощи лаборатории Резникова производят следующим образом. В пробирку наливают исследуемой воды до метки «5 *мл*», прибавляют 0,10 *мл* универсального индикатора, перемешивают жидкость и сразу колориметрируют, рассматривая пробирку сверху. Если раствор в пробирке окажется более ярким, чем крайний зеленый эталон шкалы, записывают результат: $pH > 8,4$. Если раствор окажется более ярким, чем крайний красный эталон шкалы, записывают результат: $pH < 4,0$.

Примечание редактора. Универсальный индикатор приготовляют следующим образом:

1) 0,0400 *г* бромтимолового синего отвешивают на аналитических весах, переносят в яшмовую ступку, растирают с 6 *мл* 0,01-н. раствора едкого калия, смывают в мерную колбу емкостью 100 *мл* сначала двадцатью миллилитрами спирта-ректификата, а затем водой и доводят объем раствора водой до 100 *мл*;

2) 0,0100 *г* метилового красного отвешивают на аналитических весах, переносят в яшмовую ступку, растирают с 3,5 *мл* 0,01-н. раствора едкого калия, смывают в мерную колбу емкостью 50 *мл* сначала десятью миллилитрами спирта-ректификата, а затем водой и доводят объем раствора водой до 50 *мл*.

Первый и второй растворы сливают вместе. Если нет строго 0,01-н.

раствора едкого калия, то пользуются имеющимся раствором едкого калия, сделав соответствующий расчет. Например, если имеется 0,11-н. раствор, то его надо взять во столько раз меньше, во сколько 0,01 меньше 0,11:

$$X : 6 = 0{,}1 : 0{,}11; \quad X = \frac{6.0.01}{0{,}11} = 0{,}55 \text{ мл}$$

XV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

§ 124. Общая жёсткость воды может быть вычислена по содержанию $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$, как указано в § 63, 79. Однако ввиду того, что методы точного определения содержаний $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ являются трудоемкими и длительными, часто кальций и магний отдельно не определяют, а находят общую жесткость более простыми и быстрыми методами.

Широкое распространение получил в практике метод определения общей жесткости воды титрованием спиртово-глицериновым раствором пальмитата ($C_{15}H_{31}COOK$) или стеарата ($C_{17}H_{35}COOK$) калия. Этот метод основан на малой растворимости пальмитиновокислых и стеариновокислых солей кальция и магния. При титровании воды раствором пальмитиновокислого или стеариновокислого калия ионы кальция и магния осаждаются из воды в виде соответствующих солей:

$$Ca^{\cdot\cdot} + 2C_{15}H_{31}COO' = Ca(C_{15}H_{31}COO)_2;$$
$$Mg^{\cdot\cdot} + 2C_{15}H_{31}COO' = Mg(C_{15}H_{31}COO)_2.$$

Перед титрованием воды пальмитатом или стеаратом калия разрушают содержащиеся в ней ионы HCO_3^- титрованием соляной кислотой и удаляют свободную углекислоту кипячением воды или путем продувания воздуха, так как они мешают определению. В качестве индикатора применяется фенолфталеин. Когда все ионы $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ будут осаждены, избыток пальмитата или стеарата калия обусловит вследствие гидролиза щелочную реакцию воды:

$$C_{15}H_{31}COO' + H_2O \rightleftarrows C_{15}H_{31}COOH + OH'.$$

Вследствие этого фенолфталеин окрасит воду в розовый цвет.

§ 125. Определение общей жесткости воды (по ГОСТ 4151—48) производят следующим образом.

В коническую колбу вместимостью 250 *мл* отмерить пипеткой 100 *мл* исследуемой воды, прибавить 2—3 капли метилового оранжевого и нейтрализовать 0,1-н. соляной кислотой, затем прибавить еще 1 *мл* этой кислоты. После этого кипятить смесь в течение 3 мин. (с момента закипания) для удаления свободной углекислоты. Затем прибавить 0,5 *мл* 1%-ного раствора фенолфталеина и нейтрализовать 0,1-н. раствором едкого натра до появления устойчивой розовой окраски, уничтожаемой 2 каплями 0,1-н. соляной кислоты. Нейтрализованную жидкость тотчас титровать при непрерывном помешивании 0,05-н. спиртово-глицери-

новым раствором пальмитата или стеарата калия до появления устойчивого розового окрашивания.

Жесткость воды вычисляют по формуле

$$X_0 = a \cdot 10 \cdot H,$$

где X_0 — общая жесткость исследуемой воды в *мг-экв*;

a — расход раствора пальмитата или стеарата в *мл* на титрование 100 *мл* исследуемой воды;

$н$ — нормальность пальмитата (стеарата) калия.

Примечания:

1. Если жесткость исследуемой воды окажется больше 5,3 *мг-экв*, определение следует повторить с разбавлением исследуемой воды дистиллированной водой, лишенной углекислоты, с таким расчетом, чтобы разбавленная вода имела жесткость не более 3,6 *мг-экв;* кратность разбавления следует учитывать при вычислении результатов определения.

2. Устойчивость и интенсивность окраски пробы воды при титровании ее раствором пальмитата или стеарата калия должны быть такими же, как при установлении титра раствора пальмитата (стеарата) калия.

§ 126. Для установки титра раствора пальмитиновокислого (стеариновокислого) калия в коническую колбу отмерить 100 *мл* стандартного раствора, имеющего жесткость 1,8 *мг-экв* (из которых 0,45 *мг-экв* приходится на магний-ион и 1,35 *мг-экв* на кальций-ион), и подкислить его 1 *мл* 0,1-н. раствора соляной кислоты. Затем в колбу следует прибавить 0,5 *мл* 1%-ного раствора фенолфталеина и титровать 0,1-н. раствором едкого натра до появления розовой окраски, после чего содержимое колбы осторожно нейтрализовать 0,1-н. соляной кислотой до исчезновения окраски и сейчас же титровать раствором пальмитата или стеарата калия до появления розовой окраски, удерживающейся в течение 2 мин.

Нормальность пальмитата (стеарата) калия вычислить по формуле

$$н = \frac{A}{a \cdot 10},$$

где A — сумма *мг-экв* ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$, содержащихся в 1 *л* стандартного раствора, по которому устанавливался титр раствора пальмитиновокислого калия;

a — расход раствора пальмитиновокислого калия.

§ 127. Определение общей жесткости при помощи лаборатории Резникова производится по описанному выше методу, т. е. путем титрования воды раствором пальмитата или стеарата калия. Разница заключается в следующем:

а) углекислота удаляется из титруемой порции воды (после подкисления ее HCl) не путем кипячения, а продуванием через раствор воздуха в течение 3 мин. при помощи резиновой груши;

б) раствор пальмитата (стеарата) вместо 0,05-н. применяется 0,1-н.;

в) установка титра раствора пальмитата (с проверкой) производится по 0,1-н. раствору хлористого бария. В остальном определение можно вести так, как описано выше.

Трилонометрический метод определения общей жесткости воды описан в приложении V.

XVI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНА КАЛЬЦИЯ

§ 128. Наиболее распространенным методом определения кальция является оксалатный метод. Ионы кальция осаждают щавелевокислым аммонием:

$$Ca^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' = CaC_2O_4.$$

Осадок щавелевокислого кальция отфильтровывают и промывают. Далее определение ведут или весовым методом, или объемным. При весовом методе осадок щавелевокислого кальция превращают прокаливанием в окись кальция;

$$2CaC_2O_4 + O_2 = 2CaO + 4CO_2.$$

Образовавшуюся окись кальция взвешивают непосредственно после доведения до постоянного веса, или же сначала переводят в сернокислый кальций действием серной кислоты, а затем уже взвешивают. При определении кальция весовым методом предварительно должны быть удалены железо и алюминий, если они содержатся в воде в заметных количествах.

Значительно чаще пользуются объемным методом, при котором осадок оксалата кальция растворяют в серной кислоте и титруют образовавшуюся щавелевую кислоту раствором марганцевокислого калия:

$$CaC_2O_4 + 2H^{\cdot} = H_2C_2O_4 + Ca^{\cdot\cdot};$$

$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4' + 6H^{\cdot} = 2Mn^{\cdot\cdot} + 10CO_2 + 8H_2O.$$

Объемный метод гораздо проще весового и в то же время дает прекрасные результаты.

При большом содержании ионов магния в исследуемой воде вместе с оксалатом кальция в осадок может выпадать заметное количество оксалата магния. В этом случае применяют двукратное осаждение.

§ 129. Определение кальция объемным методом по ГОСТ 3688—47 производится следующим образом. Отмерить пипеткой в стакан 100 *мл* исследуемой воды, прибавить 2—3 капли раствора метилового оранжевого. Затем прибавить по каплям раствор соляной кислоты (1 : 9) при непрерывном перемешивании до перехода желтой окраски раствора в розовую. Подкисленный раствор нагреть до кипения, прибавить 10 *мл* 10%-ного раствора хлористого аммония, затем при непрерывном перемешивании влить 15 *мл* насыщенного раствора щавелево-

кислого аммония. Через 15 мин. прибавить несколько капель 25%-ного раствора аммиака, до перехода розовой окраски раствора в желтую. Смесь оставить на 2 часа на водяной бане, после чего дать отстояться в течение 2 часов при комнатной температуре.

Отфильтровать осадок, обмыть стенки стакана насыщенным раствором щавелевокислого кальция (смывать кристаллы, приставшие к стенкам стакана, необязательно), после чего осадок на фильтре промывать тем же раствором до тех пор, пока в промывной воде не перестанет появляться муть при прибавлении в пробирку с промывной водой 3—5 капель нейтрального раствора азотнокислого серебра. Фильтрат и промывные воды собирать в чистый стакан: они будут нужны для определения магния.

Отмытый осадок растворить на фильтре разбавленной серной кислотой, собирая раствор в стакан, в котором производилось осаждение кальция, и нагреть до начала кипения. Титровать горячий раствор 0,05-н. раствором марганцевокислого калия до появления слабой розовой окраски. Затем опустить фильтр в раствор и быстро дотитровать раствором марганцевокислого калия. Содержание кальция в исследуемой воде вычислить по формуле

$$X = a \cdot T \cdot 10,$$

где X — искомое содержание кальция в *мг* на 1 *л* воды;
a — расход марганцевокислого калия на титрование (в *мл*);
T — $н \cdot 20{,}04$ — титр раствора марганцевокислого калия по кальцию;
$н$ — нормальность раствора марганцевокислого калия.

Если для определения взято не 100 *мл* воды, то вместо множителя 10 нужно взять соответственно другой.

Примечание. Для вод повышенной минерализации перед определением кальция описанным методом следует сначала установить упрощенными (ориентировочными) методами примерное содержание кальция и магния в исследуемой воде. При концентрации магния в воде более 1000 *мг/л* производится двукратное осаждение кальция. Полученный, как описано выше, и промытый осадок оксалата кальция растворяют в разбавленной серной кислоте, добавляют 0,5 *мл* насыщенного раствора щавелевокислого аммония, 2—3 капли метилового оранжевого и снова осаждают оксалат кальция, нейтрализуя раствор 25%-ным аммиаком до перехода розовой окраски раствора в желтую. Осадок отфильтровывают, промывают и титруют раствором марганцевокислого калия, как описано выше.

Если концентрация кальция в исследуемой воде порядка 700 *мг/л* или выше, то перед определением кальция воду соответственно разбавляют дестиллированной водой. Разбавление следует учитывать при вычислении результатов определения. При содержании кальция в воде менее 20 *мг/л* определение производят после концентрирования воды упариванием в 4—5 раз.

§ 130. В полевых условиях ион кальция определяется при помощи лаборатории Резникова.

1. Определение путем расчета. Если объемным путем было определено содержание иона магния, то содержание иона кальция может быть вычислено. Если в литре воды оказалось C *мг-экв* общей жесткости и C_1 *мг-экв* $Mg^{\cdot\cdot}$, то в литре воды содержится $C - C_1 = C_2$ *мг-экв* $Ca^{\cdot\cdot}$ и $C_2 \cdot 20$ *мг* $Ca^{\cdot\cdot}$.

2. Нефелометрическое определение. Нефелометрическое определение иона кальция производят при содержании его в воде в количестве менее 35 *мг/л*. Исследуемую воду наливают в мутномерную пробирку до метки 100 *мм*, прибавляют небольшое количество (помещающееся на стеклянной лопаточке) смеси истертых в мелкий порошок щавелевокислого и хлористого аммония (1 : 2 по весу) и перемешивают с помощью шарика-мешалки до тех пор, пока аммонийные соли не растворятся. Мутномерную пробирку помещают в компаратор так, чтобы дно пробирки находилось на расстоянии 2 *см* от стеклянного экрана, выжидают 2—3 мин. и наблюдают мутный раствор.

При содержании иона кальция менее 10 *мг/л* крест на дне пробирки будет виден; тогда результат определения записывают так: $Ca < 10$ *мг/л*.

При содержании $Ca^{\cdot\cdot}$ более 10 *мг/л* крест на дне пробирки не будет виден. В этом случае, перемешав мутную жидкость шариком-мешалкой, отбирают жидкость пипеткой до тех пор, пока крест на дне пробирки станет чуть заметно просвечивать.

Содержание иона кальция в литре воды находят по табл. 24.

Таблица 24

Определение иона кальция нефелометрическим методом

Высота столба жидкости в *мм*	Содержание иона кальция	
	мг/л	*мг-экв/л*
100	10	0,50
85	12	0,60
72	15	0,75
66	17	0,85
60	20	1,00
49	25	1,25
40	30	1,50
35	35	1,75

Нефелометрический метод может быть использован для быстрого, но не очень точного определения содержания иона кальция при количествах его, превышающих 35 *мг/л*. В этом случае анализируемую пробу воды разбавляют дистиллированной водой в мерном цилиндре, после чего переливают в мутномерную пробирку, прибавляют смесь щавелевокислого и хлористого аммония, перемешивают и определяют, как описано выше. Полученный результат умножают на коэффициент разбавления.

Ниже приведены коэффициенты разбавления для вод различной жесткости при приближенном определении иона $Ca^{\cdot\cdot}$:

при жесткости	до	2,5	*мг-экв/л*	. . . . .	воду не разбавлять
»	»	до 5,4	»	. . . . .	разбавлять в 2 раза
»	»	до 10,7	»	. . . . .	» в 4 раза
»	»	до 14,3	»	. . . . .	» в 6 раз
»	»	до 21,4	»	. . . . .	» в 10 раз

XVII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНА МАГНИЯ

§ 131. До последнего времени наиболее распространенным методом определения магния в стационарных условиях работы являлся весовой. При определении по этому методу магний осаждают фосфорнокислым натрием (или фосфорнокислым натрием-аммонием) в присутствии аммиака:

$$HPO_4'' + Mg^{\cdot\cdot} + NH_4OH + 6H_2O = NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O.$$

Полученный осадок отфильтровывают, промывают раствором аммиака (в воде осадок заметно растворим) и прокаливают до постоянного веса. При этом осадок превращается в пирофосфат магния:

$$2(NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O) \longrightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + 13H_2O.$$

По весу полученного пирофосфата и вычисляют количество магния.

Определение магния производят в фильтрате, полученном при определении кальция. При точных анализах применяют двукратное осаждение магния, так как при однократном осаждении не получается осадка, строго отвечающего указанному выше составу. Осадок фосфороаммонийномагниевой соли может быть использован также и для объемного определения магния. При объемном определении осадок титруют соляной кислотой:

$$NH_4MgPO_4 + 2H^{\cdot} = Mg^{\cdot\cdot} + NH_4^{\cdot} + H_2PO_4'.$$

Однако обычно применяют не прямое титрование, а обратное. К осадку добавляют определенный объем титрованного раствора соляной кислоты и избыток соляной кислоты оттитровывают раствором едкого натра.

§ 132. В настоящее время широкое распространение получил оксихинолиновый метод определения магния. Согласно ГОСТ 3820—47 этот метод применяется при точных и арбитражных анализах вод источников водоснабжения и вод хозяйственно-питьевых и промышленных водопроводов.

Принцип метода заключается в осаждении магния в виде оксихинолята с последующим бромированием последнего бромид-броматной смесью и определением избытка брома иодометрическим методом. Оксихинолин со многими металлами (Al, Fe, Zn,

Ni, Co, Ca, Mg, Mn) образует соединение типа $(C_9H_6ON)_nMe$, где n — валентность металла.

Реакция осаждения ионов магния протекает по уравнению

$$Mg^{\cdot\cdot} + 2C_9H_7NO + 2OH' \longrightarrow Mg(C_9H_6NO)_2 + 2H_2O.$$

Образовавшийся осадок оксихинолята магния промывают и растворяют в соляной кислоте:

$$Mg(C_9H_6NO)_2 + 2H^{\cdot} \longrightarrow Mg^{\cdot\cdot} + 2C_9H_7NO.$$

Образующийся при растворении оксихинолин бромируют бромид-броматной смесью:

$$5Br' + BrO_3' + 6H^{\cdot} \longrightarrow 3H_2O + 3Br_2;$$

$$C_9H_7NO + 2Br_2 \longrightarrow 2H^{\cdot} + 2Br' + C_9H_5Br_2NO.$$

Иодометрическое определение избытка брома основано на реакциях:

$$Br_2 + 2J' \longrightarrow 2Br' + J_2;$$

$$J_2 + 2S_2O_3'' \longrightarrow 2J' + S_4O_6''.$$

Из приведенных уравнений видно, что каждый ион магния отвечает 8 атомам свободного брома. Один атом свободного брома, в свою очередь, при иодометрическом определении отвечает одному электрону. Таким образом, эквивалентный вес магния будет равен $^1/_8$ его атомного веса, т. е. $\frac{24,32}{8} = 3,04$.

§ 133. Магний определяют следующим образом. Фильтрат и промывные воды после осаждения кальция (§ 129) упарить до объема 100 *мл*, перенести в коническую колбу и прибавить 2 *г* хлористого аммония, 10 *мл* 25%-ного раствора аммиака и 4 *мл* раствора орто-оксихинолина. Последний раствор приливать из пипетки, приложив конец ее к стенке колбы так, чтобы вытекающая жидкость образовала слой над поверхностью раствора в колбе. Через 5 мин., а при очень малом содержании магния (что видно по количеству выпавшего осадка) через 30 мин., нагреть раствор до кипения. Если желтое окрашивание раствора исчезнет, прилить еще раствора оксихинолина до появления ясно желтого цвета. Раствор с выпавшим осадком кипятить 2—3 мин., охладить до 15—22°, отфильтровать осадок и промыть горячим 2,5%-ным раствором аммиака, пока промывные воды не станут совершенно бесцветными.

Осадок на фильтре растворить в горячем 2-н. растворе соляной кислоты и промыть фильтр водой, собирая раствор и промывные воды в колбу, где производилось осаждение. По охлаждении раствора прибавить к нему 2—3 капли раствора метилового оранжевого, титровать 0,1-н. бромид-броматным раствором до исчезновения окраски и прибавить избыток этого раствора в 1—2 *мл*. Прибавление бромид-броматной смеси производить из

микробюретки. Общий расход реактива должен быть точно измерен.

К полученному раствору добавить 1 *г* иодистого калия, прикрыть колбу часовым стеклом и через 5 мин. оттитровать выделившийся иод 0,01-н. раствором тиосульфата натрия, прилив 2—3 *мл* 0,5%-ного раствора крахмала. В другую колбу налить 2,00 *мл* бромид-броматного раствора, разбавить водой до 25 *мл*, прилить 10 *мл* 2-н. соляной кислоты, прибавить 1 *г* иодистого калия и через 5 мин. оттитровать выделившийся иод раствором тиосульфата натрия после добавления такого же количества раствора крахмала, какое было прибавлено при анализе пробы.

При вычислении содержания магния в исследуемой воде необходимо ввести поправку на содержание магния в дестиллированной воде и в реактивах. Для получения этой поправки ставится контрольный опыт с дестиллированной водой и применяемыми реактивами.

Содержание магния в исследуемой воде вычислить по формуле

$$X = \left(V - \frac{2V_1}{V_2}\right) \cdot 0{,}1 \cdot \frac{24{,}32}{8} \cdot 10 - L = \left(V - \frac{2V_1}{V_2}\right) \cdot 3{,}04 - L;$$

где X — искомое содержание ионов магния в *мг/л*;

V — число *мл* бромид-броматного раствора, израсходованное на титрование пробы;

V_1 — число *мл* раствора тиосульфата натрия, израсходованное на обратное титрование при анализе пробы воды;

V_2 — число *мл* раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование 2 *мл* бромид-броматного раствора;

3,04 — эквивалентный вес магния;

0,1 — нормальность бромид-броматного раствора;

L — содержание магния, найденное в контрольном опыте с дестиллированной водой, выраженное в *мг/л*.

§ 134. Определение магния производится и при помощи лаборатории Резникова. В отмеренной порции воды, подготовленной соответствующим образом, осаждают кальций в виде оксалата (CaC_2O_4) при помощи раствора щавелевокислого натрия ($Na_2C_2O_4$). После этого оставшийся в растворе магний титруют пальмитатом (или стеаратом) калия и по расходу последнего вычисляют содержание магния.

Ход определения следующий. Отмерить пипеткой 50 *мл* исследуемой воды в коническую колбу, прибавить три капли метилового оранжевого и 0,1-н. раствора HCl до слабой розовой окраски, далее прибавить 2,5 *мл* насыщенного раствора $Na_2C_2O_4$ и продувать через жидкость при помощи резиновой груши воздух в течение 3 мин. После продувания жидкости прибавить 5 капель 1%-ного раствора фенолфталеина и 0,1-н. раствора NaOH до появления устойчивой слабой розовой окраски и снова 1 каплю 0,1-н. раствора HCl до обесцвечивания жидко-

сти. После этого титровать жидкость раствором пальмитата (или стеарата) до неисчезающего яркорозового окрашивания.

Содержание магния вычислять по формуле

$$X = \frac{a \cdot н \cdot 12{,}2 \cdot 1000}{A},$$

где X — искомое содержание магния в *мг* на 1 *л* исследуемой воды;

a — расход раствора пальмитата (стеарата) на титрование;

$н$ — нормальность раствора пальмитата (стеарата);

12,2 — эквивалентный вес магния;

A — объем воды, взятый для титрования.

XVIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОЙ УГЛЕКИСЛОТЫ

§ 135. Проба воды, из которой производится определение свободной углекислоты, обязательно должна быть отобрана с предосторожностями, указанными в § 87. Общепринятый объемный метод определения свободной углекислоты основан на реакции

$$CO_2 + OH' = HCO_3'.$$

К пробе воды прибавляют строго определенное количество фенолфталеина и титруют воду раствором едкого натра. Когда закончится указанная выше реакция, pH титруемого (см. § 59) раствора будет 8,4. Этой концентрации ионов водорода отвечает вполне определенная окраска, соответствующая прибавленному количеству фенолфталеина.

При дальнейшем прибавлении раствора едкого натра происходит реакция

$$HCO_3' + OH' = CO_3'' + H_2O.$$

При этом pH становится больше 8,4 и окраска раствора становится более яркой. Однако резкого изменения окраски при этом не происходит, поэтому для точного установления конца реакции титрование производят до совпадения окраски титруемого раствора с окраской специально приготовленного стандартного раствора. В связи с тем что во время титрования часть свободной углекислоты может улетучиться, титрование необходимо вести в закрытой колбе.

Колба для титрования емкостью 250 *мл* обязательно из бесцветного стекла должна закрываться резиновой пробкой с двумя отверстиями. Через одно из отверстий проходит плотно прижатый кончик бюретки, из которой производится титрование, через другое — трубка с краном (рис. 8). Во время титрования кран, как правило, должен быть закрыт. На колбе

делается метка, отвечающая объему 200 *мл*. Чтобы избежать потери углекислоты во время отмеривания, воду наливают в колбу до черты при помощи сифона, наблюдая, чтобы нижний конец сифона все время оставался ниже уровня воды в колбе. При таком методе точность отмеривания воды получается небольшая, но обычно получающаяся при этом ошибка не имеет практического значения.

Можно отмеривать воду с обычной точностью при помощи пипетки, но только не засасывая воду в пипетку, а наполняя пипетку снизу, как показано на рис. 9. Для этого опускают верхнее колено сифона с загнутым концом в бутыль с пробой воды и заполняют сифон, засасывая воду через пипетку, соединенную с нижним коленом сифона при помощи куска каучуковой трубки. Затем пипетку отнимают и дают стечь первой порции воды. Потом наполняют (снизу) пипетку до верхнего конца и дают некоторому объему воды вылиться через верхний конец пипетки, после этого доводят уровень воды в пипетке до черты и выливают воду в колбу для титрования, наблюдая, чтобы кончик пипетки все время находился ниже уровня воды в колбе.

Рис. 8. Колба для определения свободной CO_2

§ 136. Приготовление стандартного раствора производят в такой же конической колбе, в какой ведется титрование свободной углекислоты. Влить в колбу 200 *мл* дестиллированной воды, прибавить 2,5 *мл* щелочного раствора сегнетовой соли, 0,2 *мл* 0,01%-ного раствора фенолфталеина и закрыть колбу резиновой пробкой. 0,01%-ный раствор фенолфталеина готовится путем разбавления спиртом 1 *мл* 1%-ного раствора фенолфталеина до 100 *мл* в мерной колбе. Если исследуемая вода окрашена, то стандартный раствор готовится специально для определения углекислоты в этой воде; готовится он так же, как описано выше, но не на дестиллированной воде, а на исследуемой.

§ 137. Ход определения свободной углекислоты следующий. Отмерить в коническую колбу, предназначенную для титрования свободной углекислоты, 200 *мл* исследуемой воды, прибавить микропипеткой 0,2 *мл* 1%-ного раствора фенолфталеина и титровать 0,05-н. едким натром до появления устойчивого розового окрашивания, одинакового с окраской стандартного раствора, приготовленного, как описано выше. Титрование следует вести в закрытой колбе, как указано на рис. 8.

Иногда конец титрования затягивается вследствие того, что при перебалтывании раствора во время титрования часть свободной углекислоты выделяется в воздух, находящийся в колбе.

над раствором, и постепенно она опять раствором поглощается. Нужно добиться вполне устойчивого окрашивания (одинакового со стандартом), не исчезающего при стоянии и перебалтывании раствора.

Если имеется достаточное количество исследуемой воды, то титрование следует повторить с новой порцией воды. При втором титровании следует в коническую колбу сразу влить столько 0,05-н. раствора едкого натра, сколько было его израсходовано при первом титровании, затем отмерить в колбу 200 *мл* воды, прибавить 0,2 *мл* 1%-ного раствора фенолфталеина и дотитровать 0,05-н. раствором едкого натра до совпадения окраски титруемого раствора с окраской стандартного. Для вычисления содержания свободной углекислоты надлежит пользоваться расходом, полученным при втором титровании. Содержание углекислоты вычислить по формуле

$$X = T \cdot a \cdot 5,$$

где $T = н \cdot 44$ — титр раствора едкого натра по свободной углекислоте;

a — расход раствора едкого натра при титровании;

$н$ — нормальность раствора едкого натра.

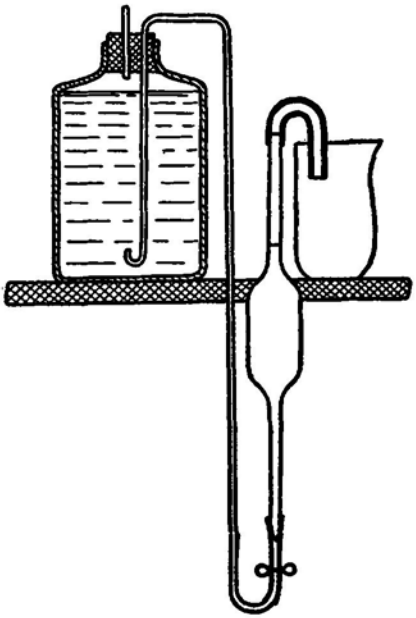


Рис. 9. Отбор пробы воды для определения свободной CO_2 с помощью обычной пипетки

Примечания:

1. При значительном содержании свободной углекислоты в исследуемой воде для определения можно брать 100 *мл* воды. В этом случае нужно прибавлять 0,1 *мл* 1%-ного раствора фенолфталеина; отмеривание воды можно произвести пипеткой по способу, указанному выше.

2. Если при добавлении к исследуемой воде фенолфталеина она окрашивается в розовый цвет, одинаковый с цветом стандартного раствора, то это означает, что указанная вода не содержит практически свободной углекислоты, а содержит углекислоту только в виде ионов HCO_3' (см. § 59). Если же после прибавления фенолфталеина исследуемая вода приобрела окраску более интенсивную, нежели окраска стандарта, то это свидетельствует об отсутствии в этой воде свободной углекислоты и о присутствии ионов CO_3'' наряду с ионами HCO_3' (определение HCO_3', а также определение CO_3'' и HCO_3' при их совместном присутствии см. § 139 и 142).

3. Если в исследуемой воде содержится заметное количество железа, то при титровании свободной углекислоты оно осаждается в виде гидрата и получается завышенный расход едкого натра. В этом случае к отмеренной порции исследуемой воды прибавляют перед титрованием 2 *мл* нейтрального

раствора сегнетовой соли для перевода железа в комплекс, а затем уже титруют едким натром, как указано выше.

4. При определении свободной углекислоты в воде, обладающей очень высокой жесткостью (свыше 10,7 *мг-экв*), так же как и в случае анализа воды, содержащей железо, перед титрованием едким натром нужно к отмеренной порции воды прибавить 2 *мл* нейтрального раствора сегнетовой соли (приготовленной из расчета 500 *г* соли на 1 *л* воды).

§ 138. Определение свободной углекислоты при помощи лаборатории Резникова производится в принципе так же, как описано выше. Разница заключается в концентрациях растворов и в технике работы. Определение ведется в колбе, закрывающейся резиновой пробкой.

В колбу отмерить с помощью мерной колбы 100 *мл* исследуемой воды, прибавить на кончике стеклянной лопаточки мелкоистертой сегнетовой соли и 1 *мл* 0,1%-ного раствора фенолфталеина и титровать 0,1-н. раствором NaOH до появления слабой розовой окраски, не исчезающей в течение 5 мин. Для уточнения результатов определение следует повторить, для чего в колбу отмерить NaOH в количестве, израсходованном при первом титровании, столько же сегнетовой соли, 100 *мл* испытуемой воды и 1 *мл* фенолфталеина, затем закрыть колбу резиновой пробкой, взболтать раствор и дотитровать его 0,1-н. раствором NaOH до появления слабой розовой окраски, не исчезающей в течение 5 мин. Содержание CO_2 находят по формуле

$$X = a \cdot н \cdot 44;$$

обозначения в этой формуле те же, что и ранее (§ 137).

Примечание.
Отмеривать воду лучше по методу, указанному в § 135, так как при отмеривании мерной колбой неизбежны потери углекислоты.

XIX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОКАРБОНАТ-ИОНА

§ 139. Содержание ионов HCO_3' определяют объемным методом, основанным на реакции $HCO_3' + H^+ = H_2O + CO_2$. Титрование воды производится соляной кислотой в присутствии раствора метилового оранжевого. По ГОСТ 3687—47 применяется смешанный индикатор — раствор, содержащий в 1 *л* 1 *г* метилового оранжевого и 2,5 *г* краски индигокармин.

При титровании воды соляной кислотой ион водорода расходуется не только на реакцию с ионами HCO_3', но также и с ионами других слабых кислот. Ввиду этого содержание ионов HCO_3', вычисленное по расходу соляной кислоты, может оказаться преувеличенным. В подавляющем большинстве случаев все анионы слабых кислот, кроме HCO_3', содержатся в природных водах в незначительных количествах и вычисление содер-

жания ионов HCO_3^- по общему расходу соляной кислоты значительной ошибки не дает. Иногда расход соляной кислоты на титрование воды с метиловым оранжевым выражают только в миллиграмм-эквивалентах, не вычисляя содержания ионов HCO_3^- в воде. Число миллиграмм-эквивалентов кислоты, затрачиваемой на титрование 1 *л* исследуемой воды, называют бикарбонатной (или гидрокарбонатной) щелочностью воды (или титрирной щелочностью воды).

§ 140. Определение содержания гидрокарбонат-ионов производят следующим образом. Отмерить пипеткой 100 *мл* исследуемой воды в коническую колбу, прибавить 3 капли метилового оранжевого и титровать 0,05-н. соляной кислотой до появления розоватого оттенка. При значительном содержании в воде гидрокарбонатов (более 3—4 *мг-экв*) следует по окончании титрования удалить образовавшуюся свободную углекислоту продуванием через раствор воздуха в течение 2—3 мин. или кипячением. Если окраска воды сделалась при этом снова желтой, то продолжить титрование, пока опять не появится розовый оттенок.

Содержание HCO_3^- вычислить по формуле

$$X = a \cdot T \cdot 10,$$

где X — содержание HCO_3^- в *мг* на 1 *л* исследуемой воды;

$T = н \cdot 61{,}02$ — титр соляной кислоты по иону HCO_3^-;

$н$ — нормальность соляной кислоты;

a — расход соляной кислоты на титрование 100 *мл* исследуемой воды.

Определение содержания гидрокарбонат-ионов (HCO_3^-) при помощи лаборатории Резникова производится объемным методом совершенно так же, как описано выше, только для титрования берется не 100 *мл* исследуемой воды, а 50 *мл*.

XX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНАТ- И ГИДРОКАРБОНАТ-ИОНОВ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

§ 141. Ионы CO_3^{--} и HCO_3^- при совместном присутствии определяют обычно путем титрования воды соляной кислотой. Это определение основано на реакциях:

1) $CO_3^{--} + H^+ \rightleftarrows HCO_3^-$;

2) $HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_2O + CO_2$.

При прибавлении соляной кислоты будет увеличиваться концентрация ионов водорода в воде (уменьшаться значение pH). Это повлечет за собой нарушение указанных выше равновесий,

обе реакции пойдут слева направо. Однако на основании изложенного в § 40 и 41 можно утверждать, что пока в воде остается заметное количество ионов CO_3'', в ней практически будет отсутствовать свободная углекислота.

Таким образом, вначале практически будет протекать только первая из указанных реакций, так как ионы CO_3'' будут связывать ионы водорода, превращаясь в ионы HCO_3'. Сдвиг равновесия вправо для второй реакции не будет иметь практического значения. После того как только закончится первая реакция и ионы CO_3'' превратятся в ионы HCO_3', pH воды будет равен 8,4. В этот момент вода не будет содержать практически ни ионов CO_3'', ни свободной углекислоты, а только ионы HCO_3'.

При дальнейшем прибавлении соляной кислоты (понижение значения pH) будет протекать уже вторая реакция. При значении pH $\approx$ 4,5 в воде будет только свободная углекислота, ионы же HCO_3' будут отсутствовать. При этом как в эквивалентной точке, соответствующей концу первой реакции, так и в эквивалентной точке, отвечающей концу второй реакции, будут отмечаться скачки в титровании, хотя и не очень большие.

Указанные обстоятельства позволяют определить конец первой реакции и конец второй реакции при помощи двух различных индикаторов. Конец первой реакции устанавливается по фенолфталеину, конец второй — по метиловому оранжевому. Для точного установления конца первой реакции, т. е. момента, когда pH-8,4, титрование по фенолфталеину производят до цвета, одинакового с цветом стандартного раствора.

§ 142. Приготовление стандарта производят следующим образом. В такую же коническую колбу, в какой ведется определение ионов CO_3'' и HCO_3', влить 100 *мл* дистиллированной воды, прибавить 1,3 *мл* щелочного раствора сегнетовой соли, 0,1 *мл* 0,01%-ного раствора фенолфталеина и закрыть колбу резиновой пробкой. 0,01%-ный раствор фенолфталеина готовится путем разбавления спиртом 1 *мл* 1%-ного раствора фенолфталеина до 100 *мл* в мерной колбе. Если исследуемая вода окрашена, то стандартный раствор готовится специально для анализа этой воды, при этом он готовится так же, как описано выше, но не на дистиллированной воде, а на исследуемой.

§ 143. Ход определения принимается следующий. Отмерить пипеткой 100 *мл* исследуемой воды в коническую колбу, закрывающуюся резиновой пробкой, прибавить 0,1 *мл* 1%-ного раствора фенолфталеина и титровать 0,05-н. соляной кислотой до тех пор, пока окраска титруемого раствора не сделается одинаковой с окраской стандартного раствора. Пусть при этом израсходуется *а мл* соляной кислоты. Затем прибавить к раствору 3 капли метилового оранжевого и продолжать титрование раствора соляной кислотой до появления розоватого оттенка. Пусть

общий расход соляной кислоты (или расход на оба титрования) будет b *мл*. Содержание ионов CO_3'' вычислить по формуле

$$X = 2 \cdot a \cdot T_1 \cdot 10,$$

где X — содержание ионов CO_3'' в исследуемой воде в *мг/л*;

$T = н \cdot 30{,}01$ — титр соляной кислоты по иону CO_3''.

Содержание HCO_3' вычислить по формуле

$$Y = (b - 2a) \cdot T_2 \cdot 10,$$

где Y — содержание ионов HCO_3' в исследуемой воде в *мг/л*;

$T_2 = н \cdot 61{,}02$ — титр соляной кислоты по иону HCO_3';

$н$ — нормальность соляной кислоты.

Примечания.

1. Титрование воды с фенолфталеином нужно производить, прибавляя соляную кислоту по каплям и перемешивая раствор побалтыванием колбы.
2. Титрование воды с фенолфталеином часто ведут без стандарта, титруя воду до появления слабого розового окрашивания или даже до обесцвечивания. При этом получается несколько повышенное количество ионов CO_3'' и соответственно заниженное количество ионов HCO_3', но обычно ошибка не имеет практического значения.

§ 144. Определение ионов CO_3'' и HCO_3' при их совместном присутствии при помощи лаборатории Резникова производится так же, как описано выше, но для определения берут не 100 *мл* воды, а 50, прибавляют к воде 5 капель 1%-ного раствора фенолфталеина и титруют до обесцвечивания. Далее поступают, как описано выше.

XXI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АГРЕССИВНОЙ УГЛЕКИСЛОТЫ

§ 145. Для определения агрессивной углекислоты пользуются специальной пробой воды, к которой при взятии был прибавлен мрамор (см. § 98). После отбора пробы воды с добавкой мелко истертого и хорошо промытого мрамора ее встряхивают в течение 6 часов на аппарате для встряхивания или же оставляют стоять на 5—6 суток, причем в последнем случае пробу ежедневно взбалтывают 2—3 раза. Если в исследуемой воде есть агрессивная углекислота, то она реагирует с мрамором:

$$CO_2 + H_2O + CaCO_3 = Ca(HCO_3)_2$$

и в воде появляется дополнительное количество ионов HCO_3', эквивалентное количеству агрессивной углекислоты.

Для определения количества ионов HCO_3', образовавшихся в результате указанной реакции, порцию воды, обработанной мрамором, титруют соляной кислотой с метиловым оранжевым и сравнивают полученный при этом расход с расходом соляной кислоты, полученным при титровании такой же порции исследуемой

воды, не обработанной мрамором. По разности этих двух расходов и вычисляют содержание агрессивной углекислоты.

§ 146. Определение содержания агрессивной углекислоты производят следующим образом. Пробу воды, обработанную мрамором, как указано выше, профильтровать, отмерить пипеткой 100 *мл* фильтрата в коническую колбу и титровать 0,05-н. соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого, как описано в § 140. Пусть при этом будет израсходовано *b мл* соляной кислоты. Одновременно следует оттитровать совершенно аналогично 0,05-н. соляной кислотой 100 *мл* воды, не обработанной мрамором. Пусть при этом расход соляной кислоты будет *a мл* (если в исследуемой воде определялось содержание HCO_3', то расход *a* уже известен и необходимость последнего титрования, конечно, отпадает). Содержание агрессивной углекислоты вычислить по формуле

$$X = (b - a) \cdot н \cdot 22 \cdot 10,$$

где X — содержание агрессивной углекислоты в *мг/л*;
$н$ — нормальность соляной кислоты.

Примечания.

1. Фильтрования исследуемой воды после обработки ее мрамором лучше избегать, так как при фильтровании теряется из воды свободная углекислота и может происходить частичный переход бикарбоната кальция в карбонат и выпадение последнего: $Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$. Вместо фильтрования пробы воды после обработки ее мрамором можно дать воде отстояться и отмерить 100 *мл* совершенно прозрачной воды по методу, описанному в § 135 (см. рис. 9).
2. Если расход *b* получается равным расходу *a* или меньше его, то исследуемая вода не содержит агрессивной углекислоты.
3. Фактически по описанному методу определяется растворимость карбоната кальция в данной воде, выраженная в миллиграммах углекислоты, независимо от того, чем обусловлена эта растворимость.

XXII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОР-ИОНА

§ 147. В полевых и полустационарных условиях, так же как и в стационарных условиях, ион хлора определяют обычно путем титрования раствором азотнокислого серебра. Этот метод основан на малой растворимости хлористого серебра:

$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl.$$

В качестве индикатора при титровании применяется хромовокислый калий K_2CrO_4, который дает с ионами серебра трудно-растворимую соль Ag_2CrO_4 красного цвета. При титровании хлор-иона азотнокислым серебром в присутствии иона CrO_4'' вначале выпадает хлористое серебро и раствор сохраняет желтую окраску, обусловленную наличием ионов CrO_4''. Когда все хлор-ионы практически будут осаждены в виде AgCl, при дальнейшем прибавлении азотнокислого серебра ионы $Ag^{\cdot}$ начнут соединяться с

ионами CrO_4'', образуя красный осадок Ag_2CrO_4; при этом у раствора появится красноватый оттенок.

Образование осадка Ag_2CrO_4 может, конечно, происходить одновременно с осаждением AgCl, но пока есть в растворе ионы хлора, образующийся временно осадок Ag_2CrO_4 превращается в AgCl по реакции

$$Ag_2CrO_4 + 2Cl' = 2AgCl + CrO_4''.$$

Таким образом, вначале осаждается только хлористое серебро и только после практически полного осаждения иона хлора начинает образовываться хромовокислое серебро. Из сказанного ясно, что титрование нужно вести до появления устойчивого красноватого оттенка, не исчезающего при взбалтывании.

Хромовокислое серебро растворяется в кислотах, поэтому нельзя вести определение хлор-иона по методу Мора в кислом растворе. Если раствор кислый, то его необходимо перед определением хлора нейтрализовать бикарбонатом натрия. Значение pH титруемого раствора не должно быть менее 6,3. Недопустима также и слишком щелочная реакция воды. При $pH > 10$ вода должна быть нейтрализована азотной или серной кислотой, не содержащими хлоридов. При щелочной реакции воды ($pH > 10$) нейтрализацию воды можно производить по фенолфталеину кислотой до обесцвечивания, при кислой — бикарбонатом натрия до появления слабой розовой окраски, которую перед определением хлора легко устранить взбалтыванием воды.

Согласно ГОСТ 4245—48 (на определение содержания хлор-иона в воде источников водоснабжения и в воде хозяйственно-питьевых и промышленных водопроводов) проба воды, предназначенная для определения хлор-иона, должна быть предварительно нейтрализована по крезоловому красному прибавлением 0,1-н. раствора серной кислоты или соответственно раствора едкого натра.

Если вода содержит заметные количества сероводорода, железа или заметно окрашена, то ее нужно прокипятить с перекисью водорода в течение 10 минут (2 *мл* перекиси водорода на 100 *мл* воды) и профильтровать.

§ 148. Установка титра раствора азотнокислого серебра производится по раствору, содержащему точно 1,6486 *г* химически чистого хлористого натрия в 1 *л*. Такой раствор содержит 1 *мг* хлор-ионов в 1 *мл* (н = 0,0282).

Для установки титра раствора азотнокислого серебра отмерить пипеткой 25 *мл* указанного раствора хлористого натрия в коническую колбу, прибавить 1 *мл* 10%-ного раствора хромовокислого калия, разбавить дестиллированной водой до 100 *мл* и титровать раствором азотнокислого серебра до перехода желтой окраски раствора в слабо оранжевую, не исчезающую при перемешивании раствора. Для уточнения полученного результата к раствору, оттитрованному, как указано выше, прибавить не-

сколько капель раствора хлористого натрия (при этом оранжевая окраска раствора снова переходит в желтую) и титровать новую порцию раствора, пользуясь первым раствором в качестве цветного стандарта. Вторую порцию нужно титровать до слабой, но не исчезающей при встряхивании разницы окрасок в титруемом растворе (слегка оранжевая) и в стандартном (желтая).

Нормальность раствора азотнокислого серебра вычислить по формуле

$$н = \frac{1{,}6486 \cdot 25}{58{,}46 \cdot a} = 0{,}0282\,\frac{25}{a},$$

где a — расход раствора азотнокислого серебра.

Один миллилитр раствора азотнокислого серебра отвечает $T = 35{,}46 \cdot \frac{25}{a}$ *мг* хлора.

Примечание. При приготовлении раствора азотнокислого серебра иногда добиваются, чтобы 1 *мл* этого раствора отвечал точно 1 *мг* хлора ($a = 25$). Следует, однако, помнить, что концентрация раствора азотнокислого серебра может заметно изменяться со временем и требуется ее систематическая проверка.

§ 149. Ход определения хлор-иона следующий. Отмерить пипеткой 100 *мл* исследуемой воды в коническую колбу, прибавить (пипеткой) 1 *мл* 10%-ного раствора хромовокислого калия и титровать раствором азотнокислого серебра точно так же, как при установке титра раствора азотнокислого серебра. Содержание хлора в исследуемой воде вычислить по формуле

$$X = T \cdot a \cdot 10,$$

где X — содержание хлора в исследуемой воде в *мг* на 1 *л*;

a — расход раствора азотнокислого серебра при титровании;

$T = н \cdot 35{,}46$ — титр раствора азотнокислого серебра по хлор-иону, т. е. число *мг* хлора, которому отвечает 1 *мл* раствора азотнокислого серебра.

Из найденного по этой формуле содержания хлора нужно вычесть 0,5 *мг*, т. е. ввести поправку на избыток раствора азотнокислого серебра, необходимый для получения заметного изменения окраски при титровании.

Примечание. При малом содержании хлора в исследуемой воде (менее 10 *мг/л*) для определения нужно сконцентрировать 250—300 *мл* воды до объема 100 *мл*. При содержании хлор-ионов в исследуемой воде более 400 *мг/л* ее нужно перед определением соответственно разбавить.

§ 150. Определение хлора при помощи лаборатории Резникова производится в принципе так же, как описано выше, разница заключается только в отдельных деталях — технике работы и концентрации растворов. Ориентировочное и точное определение содержания хлора производят различно.

Ориентировочное определение. К 5 *мл* воды прибавляют 1 каплю 10%-ного раствора хромовокислого калия и титруют 0,1-н. раствором азотнокислого серебра до появления красно-бурой окраски. Содержание хлор-иона в 1 *л* воды вычисляют по формуле

$$a \cdot н \cdot 35{,}5 \cdot 200 = мг/л \text{ Cl},$$

где a — расход раствора азотиокислого серебра;
$н$ — нормальность раствора азотнокислого серебра;
200 — множитель для пересчета на 1 *л*;
35,5 — эквивалентный вес хлор-иона.

Точное определение. Если ориентировочное определение показало, что вода содержит меньше 400 *мг/л* хлор-иона, то для точного определения берут 50 *мл* воды. Если содержание хлор-иона в воде превышает 400 *мг/л*, то берут воды соответственно меньше. К отмеренной порции воды прибавляют 5 капель 10%-ного раствора хромовокислого калия и оттитровывают ее 0,1-н. раствором азотнокислого серебра. Содержание хлор-иона в воде вычисляют по формуле

$$\frac{a \cdot н \cdot 35{,}5 \cdot 1000}{A} = мг/л \text{ Cl},$$

где A — объем воды, взятый для анализа;
a — расход раствора азотнокислого серебра;
$н$ — нормальность раствора азотиокислого серебра.

§ 151. Некоторое представление о содержании хлора в исследуемой воде дает характер осадка, образующегося при прибавлении к воде раствора азотиокислого серебра. Реактивом для этого определения служит 10%-ный раствор азотнокислого серебра, подкисленный азотной кислотой.

Ориентировочное определение содержания хлора производят следующим образом. К 5 *мл* исследуемой воды в пробирке прибавить 3 капли раствора азотнокислого серебра и по образовавшемуся осадку оценить содержание хлора в исследуемой воде, пользуясь табл. 25.

Таблица 25

Определенне содержання хлора по характеру осадка

Характер осадка	Содержанне хлора в *мг/л*
Опалесценция, слабая муть	1—10
Сильная муть	10—50
Образуются хлопья, но оседают не сразу	50—100
Белый объемистый осадок	Более 100

XXIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФАТ-ИОНА

§ 152. Содержание сульфат-иона определяется несколькими методами.

Весовой метод основан на ничтожно малой растворимости сернокислого бария в воде. К исследуемой воде добавляют хлористый барий, причем ион SO_4'' осаждается в виде $BaSO_4$. По весу образовавшегося $BaSO_4$ вычисляют содержание SO_4'' в исследуемой воде. Несмотря на всю простоту, этот метод относится к числу наименее точных весовых методов. Дело в том, что сульфат бария никогда не получается чистым, а всегда содержит посторонние вещества вследствие явления соосаждения. Изучению процесса осаждения сернокислого бария посвящено огромное количество работ, но несмотря на это не найдено общих условий осаждения, дающих возможность получать чистый осадок при осаждении сульфата бария в присутствии посторонних электролитов в растворе, из которого производится осаждение. При этом вес осадка может оказаться как меньше теоретического за счет соосаждения сульфатов щелочных металлов и кальция, так и больше — за счет соосаждения посторонних примесей.

Рецептуры осаждения, рекомендуемые различными авторами для тех или иных условий, основаны по существу на компенсации взаимно противоположных ошибок и сведений алгебраической суммы ошибок до минимума. Следует, однако, отметить, что при анализе обычных, слабо минерализованных вод ошибки, обусловленные неточностью весового определения SO_4'', не велики и не имеют обычно практического значения.

§ 153. Согласно ГОСТ 4389—48 определение содержания сульфат-иона весовым методом производится следующим образом.

100 или 150 *мл* исследуемой воды, в зависимости от количества сульфатов, подкислить соляной кислотой (3 *мл* соляной кислоты 1 : 1 на 100 *мл* исследуемой воды) и упарить в стакане до 50 *мл*. Дать отстояться в течение 3 часов и отфильтровать выпавшие хлопья гуматов и геля кремнекислоты. Осадок на фильтре промыть дестиллированной водой, подкисленной соляной кислотой, присоединяя промывные воды к фильтрату. Смесь фильтрата и промывных вод упарить до 50 *мл* и в кипящий раствор прилить по каплям 5%-ный раствор хлористого бария, предварительно нагретый до 70—80°. Приливание хлористого бария закончить после того, как произойдет полное осаждение сульфатов, при котором в отстоенном растворе не должна образовываться муть при прибавлении 1—2 капель 5%-ного раствора хлористого бария. При этом в растворе должен быть некоторый избыток хлористого бария (при добавлении к взятой из стакана капле отстоенного раствора капли 0,1-н. раствора серной кислоты должна появляться муть).

Раствор нагревать 3 часа на кипящей водяной бане и затем оставить до следующего дня при комнатной температуре. Потом осадок отфильтровать через плотный фильтр, промыть горячей дестиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ион, высушить, прокалить до постоянного веса и взвесить. Вычислить концентрацию сульфат-иона X в исследуемой воде по формуле

$$X = \frac{0{,}4115 \cdot Q \cdot 1000}{V},$$

где 0,4115 — коэффициент для пересчета веса $BaSO_4$ на сульфат-ион;

Q — найденный вес осадка сернокислого бария;

V — объем воды, взятый для определения, в *мл*.

§ 154. Принцип иодометрического метода определения сульфат-иона с хромовокислым барием заключается в следующем. К исследуемой воде прибавляют сухого хромовокислого бария и соляной кислоты. При этом хромовокислый барий растворяется. Ионы SO_4'', содержащиеся в воде, связывают эквивалентное количество ионов $Ba^{\cdot\cdot}$ и осаждаются в виде сернокислого бария. Затем раствор нейтрализуют аммиаком и оставшиеся в растворе ионы бария снова выпадают в осадок в виде хромовокислого бария. В результате этих реакций в растворе останутся ионы CrO_4'' в количестве, эквивалентном имевшимся в воде ионам SO_4''. Итог этих реакций можно выразить одним уравнением

$$BaCrO_4 + SO_4'' = BaSO_4 + CrO_4''.$$

Далее осадок, состоящий из смеси сернокислого и хромовокислого бария, отфильтровывают, к фильтрату прибавляют иодистый калий и выделившийся при этом иод титруют гипосульфитом:

$$2CrO_4'' + 8H^{\cdot} + 6J' = 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3J_2 + 4H_2O;$$

$$J_2 + 2S_2O_3'' = 2J' + S_4O_6''.$$

По расходу гипосульфита вычисляют содержание SO_4'' в исследуемой воде.

Согласно приведенным выше уравнениям эквивалентный вес SO_4'' должен быть принят при вычислении равным одной трети ионного веса, т. е. $\frac{96{,}066}{3} = 32{,}022$.

§ 155. По ГОСТ 4389—48 предусматривается следующий ход определения сульфат-иона.

Отмерить в коническую колбу 200 *мл* исследуемой воды и нагреть ее до кипения. Добавить 0,5 *г* сухого хромовокислого бария и 1 *мл* 2,5-н. раствора соляной кислоты. Кипятить жидкость 3—4 мин., причем должна появиться бурая окраска.

Снять колбу с нагревательного прибора, нейтрализовать жидкость 5%-ным раствором аммиака, прибавляя его по каплям до желто-зеленого окрашивания содержимого колбы. Реакцию довести затем до нейтральной или очень слабо щелочной (проба лакмусовой бумажкой); остудить до температуры 15° и снова проверить реакцию жидкости. Нейтральную смесь перенести в мерную колбу вместимостью 250 *мл* и довести объем смеси до метки дестиллированной водой, взболтать и фильтровать через складчатый сухой фильтр. Первую порцию фильтрата отбросить, затем отмерить в две колбы (с пробками) по 100 *мл* фильтрата и добавить в каждую из них по 10 *мл* 10%-ного раствора иодистого калия и 5 *мл* 2,5-н. раствора соляной кислоты. Оставить колбы на 20 мин. в воде, имеющей температуру 8—10°. Выделившийся иод титровать 0,05-н. раствором гипосульфита натрия, добавляя под конец титрования в качестве индикатора раствор крахмала.

Содержание сульфат-иона X в исследуемой воде в *мг/л* вычислить по формуле

$$X = a \cdot T \cdot 2{,}5 \cdot 5,$$

где a — расход гипосульфита в *мл* на титрование иода, выделившегося в 100 *мл* фильтрата;

2,5 — множитель для пересчета расхода гипосульфита на весь фильтрат (250 *мл*);

5 — множитель для пересчета результатов на 1 *л* воды (так как для определения взято 200 *мл* исследуемой воды);

$T = n \cdot 32{,}022$ — титр гипосульфита по SO_4'';

n — нормальность гипосульфита.

Примечания.

1. При содержании в воде более 250 *мг/л* иона SO_4'' для определения нужно или брать не 200 *мл* исследуемой воды, а соответственно меньший объем (50—100 *мл*) и перед определением разбавлять дестиллированной водой приблизительно до 200 *мл*, или же предварительно разбавлять исследуемую воду дестиллированной водой в мерной колбе с таким расчетом, чтобы в 200 *мл* разбавленной воды содержалось не более 50 *мг* SO_4''. При очень малых содержаниях SO_4'' в воде, наоборот, нужно брать для определения 400—500 *мл* исследуемой воды и после подкисления соляной кислотой сконцентрировать приблизительно до 200 *мл*. Во всех этих случаях при вычислении результатов нужно учесть взятый для определения объем воды или же кратность разбавления. В приведенной выше формуле для вычисления содержания SO_4'' вместо множителя 5 будет соответственно другой множитель.

2. При значительной окисляемости воды или при заметном содержании окислителей Fe^{***}, NO_2' в результаты определения нужно вносить поправку. Поправку получают на основании специального опыта. Этот опыт проводится совершенно так же, как и определение содержания сульфат-иона, но вместо хромовокислого бария берется титрованный раствор двухромовокислого калия. Поправка может быть как со знаком плюс, так и со знаком минус.

3. Определение содержания сульфатов описанным методом может производиться без аналитических весов, но должны быть заранее заготовлены навески двухромовокислого калия (или фиксаналы) для установки и проверки титра раствора гипосульфита.

§ 156. Определение содержания сульфат-иона (SO_4'') при помощи лаборатории Резникова объемным методом применяется при содержании в воде SO_4'' более 80—90 *мг/л*. Определение производится в той же пробе, в которой определялась общая жесткость (см. § 127). В раствор после определения общей жесткости прибавить пипеткой 5 *мл* 0,1-н. раствора хлористого бария и через 2—3 мин., в течение которых колба должна быть закрыта пробкой, титровать раствором пальмитата (стеарата) калия по капле при постоянном помешивании до появления яркой розовой окраски. Если розовая окраска появляется после добавления всего лишь 0,1—0,3 *мл* раствора пальмитата (стеарата), титрование прервать, добавить к раствору еще 5 *мл* 0,1-н. раствора хлористого бария и через 2—3 мин. продолжать титрование. Если и в этом случае розовая окраска возникает после добавления такого же малого количества пальмитата (стеарата), то определение следует повторить, причем перед определением содержания SO_4'' исследуемую воду следует предварительно разбавить в мерной колбе дистиллированной водой. В этом случае 100 *мл* разбавленной воды нужно предварительно оттитровать пальмитатом (стеаратом) калия так же, как при определении общей жесткости (см. § 125 и § 127), а затем поступать, как указано выше.

Содержание сульфат-иона в воде X в *мг/л* вычислить по формуле

$$X = \frac{(bn_1 - an) \cdot 48 \cdot 1000}{A},$$

где b — общий объем добавленного раствора хлористого бария;
n_1 — нормальность раствора хлористого бария;
a — общий объем раствора пальмитата (стеарата) калия, израсходованного на титрование;
n — нормальность раствора пальмитата (стеарата) калия;
A — взятый для определения жесткости (а следовательно и для определения SO_4'') объем исследуемой воды.

Примечание. Если определение содержания SO_4'' производилось с предварительным разбавлением исследуемой воды, то при вычислении результатов необходимо учесть кратность разбавления.

§ 157. Нефелометрический метод применяется при содержании в исследуемой воде сульфат-иона менее 80—90 *мг/л*. В мутиомерную пробирку налить исследуемую воду до отметки 100 *мл*, прибавить 5 капель 10%-ного раствора хлористого бария и перемешать раствор с помощью шарика-мешалки. Через 5—6 мин. нефелометрировать (см. § 100).

а) Если содержание SO_4'' меньше 25 *мг/л*, рисунок на дне пробирки будет виден. В этом случае следует сравнивать интенсивность полученного помутнения с нефелометрической шкалой. Сравнение производить следующим образом.

Во вторую мутномерную пробирку (находящуюся в другом гнезде компаратора) налить тоже испытуемую воду до высоты 100 *мм*. На эту вторую пробирку наложить шкалу-светофильтр и подобрать на ней эталон, соответствующий образовавшейся мути.

б) Если содержание SO_4'' более 25 *мг/л*, то рисунок на дне пробирки не просвечивает. В этом случае нефелометрировать обычным путем. Содержание SO_4'' определить, пользуясь табл. 26.

в) Если при нефелометрировании высота столба жидкости в пробирке получается менее 32 *мм*, определить содержание SO_4'' объемным путем, как описано выше.

Таблица 26

Таблица для определения сульфат-иона (SO_4'') по мутномеру

Высота столба жидкости по мутномеру в *мм*	Содержание SO_4'' в *мг/л*	Высота столба жидкости по мутномеру в *мм*	Содержание SO_4'' в *мг/л*
140	20	45	55
120	22,5	41	60
100	25	37	65
95	27,5	35	70
85	30	33	75
75	35	32	80
65	40	31	85
50	50		

§ 158. Ориентировочное представление о содержании SO_4'' в исследуемой воде дает характер осадка, образующегося при прибавлении к воде раствора хлористого бария. К 5 *мл* исследуемой воды прибавить в пробирке 3 капли соляной кислоты 1 : 1 и 10—15 капель 2,5%-ного раствора хлористого бария. По образовавшемуся осадку оценить содержание SO_4'' в исследуемой воде, пользуясь табл. 27.

Таблица 27

Определение содержания сульфат-иона по характеру осадка

Характер осадка	Содержание SO_4'' в *мг/л*
Слабая муть, появляющаяся через несколько минут . .	1—10
Слабая муть, появляющаяся сразу	10—100
Сильная муть	100—500
Осадок, который быстро осаждается на дно пробирки	Более 500

XXIV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА

§ 159. Не существует методов для количественного определения всех форм, в виде которых может присутствовать железо в природных водах. Имеющиеся методы позволяют определять только общее содержание закисного (двухвалентного) железа и общее содержание окисного (трехвалентного) железа. Наиболее распространенным методом определения является колориметрический метод с роданистым аммонием. Он основан на том, что роданистый аммоний дает с ионами трехвалентного железа красное окрашивание в результате образования роданового железа:

$$Fe''' + 3CNS' = Fe(CNS)_3$$

или комплексных ионов, например:

$$Fe''' + 6CNS' = [Fe(CNS)_6]'''.$$

Определяют обычно отдельно окисное железо и общее содержание железа. Для определения общего содержания двухвалентное железо предварительно окисляют до трехвалентного. Двухвалентное железо вычисляют по разности между общим содержанием железа и содержанием трехвалентного железа.

§ 160. При определении общего содержания железа предварительно производится качественное опробование воды на содержание железа с приближенной количественной оценкой. Если общее содержание железа не превышает 2 *мг/л*, то для определения следует взять 100 *мл* исследуемой воды в мерную колбу объемом на 100 *мл*. В другую такую же колбу отмерить такой объем стандартного раствора железа (1 *мл* содержит 0,1 *мг* Fe'''), в котором содержится примерно столько же железа, сколько в 100 *мл* исследуемой воды, и долить колбу до черты дестиллированной водой. В обе колбы прибавить по 2 *мл* концентрированной соляной кислоты, по несколько кристаллов персульфата аммония или по 10 капель 3%-ной перекиси водорода и содержимое колбочек хорошо перемешать. Затем в обе колбы добавить по 2 *мл* 50%-ного раствора роданистого аммония и снова хорошо перемешать. Окраски полученных растворов сравнить в колориметре. Общее содержание железа вычислить по формуле

$$X = \frac{h_2 \cdot a \cdot 0{,}1 \cdot 10}{h_1},$$

где X — общее содержание железа в исследуемой воде в *мг/л*;
h_2 — высота стандартного раствора;
h_1 — высота испытуемого раствора;
a — объем стандартного раствора железа в *мл*.

Если общее содержание железа в исследуемой воде более 2 *мг/л*, то для определения нужно взять не 100 *мл*, а соответственно меньший объем исследуемой воды и разбавить дестиллированной водой до 100 *мл*. Разбавление учесть при вычислении

содержаиия железа: вместо множителя 10 в приведенной выше формуле будет, соответствеино, другой множитель.

§ 161. Содержание в воде окисиого железа определять так же, как и общее содержание, за исключеиием добавки персульфата аммоиия (или перекиси водорода) к испытуемой воде и к стандартному раствору. Сравиеиие получеиных окрасок производить в этом случае следует тотчас же по добавлеиии реактивов, так как иитенсивность окраски исследуемой воды может здесь быстро меняться.

§ 162. Определеиие железа как двух, так и трехвалентного можио производить при помощи лаборатории Резникова.

Для определеиия содержаиия $Fe^{\cdot\cdot}$ иалить в пробирку исследуемую воду до метки 5 *мл*, прибавить иа кончике стеклянной лопаточки кислого сериокислого калия ($KHSO_4$) и столько же красиой кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. Раствор взболтать и колориметрировать, рассматривая пробирку сбоку и сравнивая окраску с окраской светофильтров соответствующей шкалы. Если содержаиие закисиого железа в воде менее 2 *мг/л* (крайний эталон шкалы), то его содержание определить следующим образом. К иовой пробе прибавить несколько крупиок персульфата калия $K_2S_2O_8$ (при этом $Fe^{\cdot\cdot}$ окислится до $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$) и производить определеиие по способу, описанному ниже (§ 163) для определеиия окисиого железа. Таким образом будет определеио общее количество железа. Чтобы найти количество ионов $Fe^{\cdot\cdot}$, из полученного результата нужио вычесть количество $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, определенное по § 163.

§ 163. Для определения содержания $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ исследуемую воду иалить в пробирку до метки 5 *мл*, прибавить на коичике стекляиной лопаточки кислого сериокислого калия и столько же роданистого калия (KCNS). Раствор взболтать и через 3 мии. колориметрировать, рассматривая содержимое пробирки сверху. Если окраска жидкости окажется интенсивнее самого яркого эталона стандартной шкалы, раствор колориметрируют, рассматривая содержимое пробирки сбоку. В этих случаях полученный результат иужио утроить.

§ 164. Ориеитировочное определеиие общего содержаиия железа производят следующим образом. К 10 *мл* исследуемой воды в пробирке прибавить 2—3 капли коицентрироваиной соляиой кислоты и иесколько кристаллов персульфата калия или персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ или же 1—2 капли 3%-иой перекиси водорода и смесь взболтать. Затем добавить 0,2 *мл* 50%-ного раствора роданистого аммония и сиова смесь взболтать. По интенсивиости полученного окрашивания определить примериое содержаиие железа, пользуясь табл. 28.

Пользуясь табл. 28, можно определить, кроме общего содержания железа, отдельио содержаиие железа окисного. При определении содержаиия окисного железа поступать так же, как и

Таблица 28

Определение содержания железа по окрашиванию воды с роданистым аммонием

Цвет раствора (при рассматривании сверху вниз)	Содержание железа в *мг/л*
Окрашивания нет	Меньше 0,05
Едва заметный желтовато-розоватый	0,05—0,1
Слабый желтовато-розоватый	0,1—0,5
Желтовато-розоватый	0,5—1,0
Желтовато-красный	1,0—2,0
Красный	Более 2

при определении общего содержания железа, но только не прибавлять окислитель (персульфат аммония или перекись водорода).

Примечание. При содержании железа в исследуемой воде более 2 *мг/л* воду нужно соответственно разбавить дистиллированной водой, а затем поступить, как указано выше. Полученный при определении результат нужно в этом случае умножить на коэффициент разбавления.

XXV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АММИАКА

§ 165. Метод определения аммиака и ионов NH_4^+ основан на том, что реактив Несслера $K_2[HgJ_4] + KOH$ дает с аммиаком, в зависимости от концентрации последнего, окраску от светложелтой до бурой; при большом содержании аммиака выпадает красно-бурый осадок:

$$NH_3 + 3KOH + 2K_2[HgJ_4] = NH_2Hg_2JO + 7KJ + 2H_2O.$$

Ионы аммония при действии щелочи, содержащейся в реактиве, также переходят в аммиак:

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O.$$

Результаты определения выражают различно: в виде N, в виде NH_3 и в виде NH_4^+.

§ 166. Определение аммиака можно производить при помощи лаборатории Резникова. Исследуемую воду налить в пробирку до метки 5 *мл*, прибавить на кончике стеклянной лопаточки сегнетовой соли $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, раствор взболтать и прибавить 2—3 капли реактива Несслера. Раствор снова взболтать и спустя 3 мин. колориметрировать, рассматривая содержимое пробирки сверху или сбоку, сравнивая окраску со светофильтрами соответствующей стандартной шкалы. В последием случае, при рассматривании содержимого пробирки сбоку, полученный по шкале результат утраивают. Если окраска при рассматривании сбоку оказалась ярче крайнего эталона, за-

писывают результат $NH_4^{\cdot} > 4{,}5$ *мг/л*; результаты определения выражаются в виде $NH_4^{\cdot}$.

§ 167. Ориентировочное определение содержания аммиака производится следующим образом. К 10 *мл* исследуемой воды в пробирке прибавить 0,2—0,3 *мл* 50%-ного раствора сегнетовой соли (при большой жесткости воды количество прибавляемого раствора сегнетовой соли нужно увеличить) и затем 0,2 *мл* реактива Несслера. По интенсивности полученного окрашивания определить примерное содержание $NH_4^{\cdot}$, пользуясь табл. 29.

Таблица 29

Определение содержания $NH_4^{\cdot}$ по окрашиванию воды с реактивом Несслера

Цвет раствора (при рассматривании сверху вниз)	Содержание $NH_4^{\cdot}$ в *мг/л*
Окрашивания нет	0,01—0,05
Слабожелтоватый	0,05—0,3
Желтоватый	0,3—0,5
Светложелтый	0,5—1,0
Желтый	1—2
Буровато-желтый	2—5
Буро-желтый (раствор мутный)	Более 5

XXVI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРИТ-ИОНА ($NO_2^{\prime}$)

§ 168. Наиболее подходящим методом определения содержания $NO_2^{\prime}$ в природных водах является колориметрический метод Грисса, отличающийся большой чувствительностью. Этот метод основан на образовании азокрасок при взаимодействии в кислой среде нитрит-ионов и ароматических аминов. При определении пользуются раствором, содержащим сульфаниловую кислоту, α-нафтиламин и уксусную кислоту (реактив на нитриты). Этот раствор дает с нитрит-ионами розовую азокраску.

§ 169. Содержание нитрит-иона определяют следующим образом. Отмерить в цилиндр 100 *мл* исследуемой воды и прибавить 5 *мл* реактива на нитриты. В другой цилиндр отмерить определенный объем рабочего стандартного раствора, содержащего 0,01 *мг* $NO_3^{\prime}$ в 1 *мл*, разбавить дистиллированной водой до 100 *мл* и прибавить 5 *мл* реактива на нитриты. Нужно брать такой объем рабочего раствора, чтобы после разбавления до 100 *мл* получить раствор с концентрацией $NO_2^{\prime}$, не очень сильно отличающейся от концентрации $NO_2^{\prime}$ в исследуемой воде; примерное содержание $NO_2^{\prime}$ в исследуемой воде нужно установить предварительным опробованием реактивом на нитриты.

Через 20 мин. сравнить в колориметре окраску исследуемой воды с окраской раствора, полученного во втором цилиндре. Содержание NO_2' вычислить по формуле

$$X = \frac{h_2 \cdot 0{,}01 \cdot a \cdot 10}{h_1},$$

где X — содержание NO_2' в исследуемой воде в *мг/л*;
h_2 — высота стандартного раствора в цилиндре колориметра;
h_1 — высота исследуемой воды;
a — объем рабочего стандартного раствора $NaNO_2$ (в 1 *мл* которого содержится 0,01 *мг* NO_2').

Примечание. Концентрация NO_2' при определении не должна быть выше 0,3 *мг/л*. Если в исследуемой воде предполагается более высокая концентрация NO_2', то перед определением исследуемую воду нужно соответственно разбавить дистиллированной водой, не содержащей нитритов.

§ 170. Определение содержания NO_2' можно производить и при помощи лаборатории Резникова. Исследуемую воду налить в пробирку до метки 5 *мл* и прибавить на кончике стеклянной лопаточки сухой реактив на нитрит (смесь α-нафтиламина, сульфаниловой кислоты и виннокаменной кислоты). Раствор взболтать и спустя 5 мин. колориметрировать, рассматривая содержимое пробирки сверху или сбоку. При рассматривании сбоку результат, полученный путем сравнения окраски раствора с эталонами шкалы, нужно утроить. Если окраска при рассматривании сбоку оказалась ярче крайнего эталона, записать результат $NO_2' > 1{,}5$ *мг/л*.

§ 171. Ориентировочное определение содержания NO_2' в исследуемой воде можно произвести по характеру окрашивания воды при прибавлении реактива на нитриты, без сравнения окраски с окрасками стандартных растворов или с окрасками светофильтров. Для этого к 10 *мл* исследуемой воды прибавить в пробирке 0,5 *мл* реактива Грисса и через 20 мин. наблюдать сверху вниз окраску полученного раствора. Примерное содержание NO_2' в исследуемой воде определяют, пользуясь табл. 30.

Таблица 30

Определение содержания NO_2' по окрашиванию воды с реактивом Грисса

Цвет раствора	Содержание NO_2' в *мг/л*
Едва заметное розовое окрашивание	Менее 0,1
Слаборозовый	0,01—0,1
Розовый	0,1—0,2
Яркорозовый	0,2—0,5
Красный	Более 0,5

XXVII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТ-ИОНА (NO_3')

§ 172. ГОСТ 4192—48 устанавливает два метода определения содержания NO_3' в воде хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения.

1. Колориметрическое определение с дифенолсульфокислотой, основанное на том, что дифенолсульфокислота переводится нитрат-ионами в нитропроизводные фенола, образующие со щелочами соединения, окрашенные в желтый цвет.

2. Ускоренный колориметрический метод определения с салициловой кислотой. Этот метод основан на реакции между салициловой кислотой и нитрат-ионами с образованием нитропроизводных фенола, которые образуют со щелочами соединения, окрашенные в желтый цвет. Перед производством определения содержания нитрат-ионов исследуемая вода должна быть соответствующим образом подготовлена. Подготовка заключается в следующем:

а) если вода окрашена, то к ней добавляют гидроокиси алюминия из расчета 0,1 *г* гидроокиси на 100 *мл* воды, взбалтывают и отстаивают осадок в течение 2 часов;

б) при жесткости воды более 0,7 *мг-экв/л*, но менее 3,56 *мг-экв/л*, а также при содержании железа более 0,5 *мг/л* или свободной углекислоты более 5 *мг/л* в пробу воды при определении добавляется 8—10 капель 30-ного раствора сегнетовой соли.

При жесткости воды более 3,56 *мг-экв/л* воду нужно умягчить, прибавляя раствор, содержащий в 300 *мл* дистиллированной воды 100 *г* кальцинированной соды и 50 *г* едкого натра. Этот раствор прибавляется из расчета 2 *мл* на 100 *мл* исследуемой воды. Образующемуся осадку дают отстаиваться в течение 2 часов. При небольшой цветности воды вместо ее обесцвечивания можно вести колориметрирование с компенсацией цветности.

§ 173. Определение выполняется следующим образом. Отмерить специальной пипеткой 1 *мл* исследуемой воды в фарфоровую чашку и выпарить досуха, не допуская прокаливания (при pH ниже 7,0 воду нужно подщелочить до pH 7,5 — 8,4). По охлаждении к сухому остатку прибавить 3 капли 10%-ного спиртового раствора салициловой кислоты и 0,5 *мл* концентрированной серной кислоты. Сухой остаток тщательно растереть с прибавленными реактивами при помощи стеклянной палочки по всей поверхности выпаренного остатка, как по дну, так и по стенкам чашки. После 5-минутного стояния прибавить 5 *мл* дистиллированной воды и 3 *мл* 30%-ного раствора едкого натра. Содержимое чашки хорошо перемешать, затем перелить в пробирку с меткой на 10 *мл*, после чего долить до метки дистиллированной водой, вторично хорошо перемешать, полученную окраску сравнить с эталонами жидкой шкалы.

§ 174. Определение NO_3' при помощи лаборатории Резникова производится только при отсутствии NO_2' в исследуемой воде. Для открытия NO_3' к 5 *мл* воды в пробирке прибавить на кончике стеклянной лопаточки $KHSO_4$ (для подкисления) и несколько кусочков металлического цинка; пробирку оставляют на 10—15 мин. При этом азотная кислота, если она присутствует в исследуемой воде, восстанавливается до азотистой. Через 10—15 мин. прибавляют сухой реактив на нитриты (см. § 170). Появление розового окрашивания свидетельствует о наличии NO_3' в исследуемой воде. Попытки использовать этот метод для количественного определения NO_3' не дали удовлетворительных результатов, так как количественного перевода NO_3' в NO_2' не происходит: восстаиовление сразу идет дальше, вплоть до аммиака.

Количественное определение NO_3'-иона производится путем восстановления NO_3'-иона в аммиак с помощью сплава Деварда в щелочной среде. Полученый аммиак перегоняют в приемник с 0,1-н. соляной кислотой. По окончании перегонки количество полученного аммиака определяют с помощью реактива Несслера и пересчитывают на NO_3'-ион, пользуясь пересчетным коэффициентом 3,44. (Подробности см. А. А. Резников. Полевая гидрохимическая лаборатория типа 1950 г. Инструкция. М., 1950.)

§ 175. Ориентировочное определение содержания NO_3' производят следующим образом. В фарфоровую чашечку отмерить 0,5 *мл* исследуемой воды, прибавить на кончике стеклянной лопаточки бруцина и осторожным вращением лопатки равиомерно размешать бруцин в воде. Затем прибавить 1 *мл* концентрированной серной кислоты и снова перемешать раствор осторожным вращением лопатки. Через 5 мин. (не больше) определить по окраске раствора примерное содержание NO_3', пользуясь табл. 31.

Таблица 31

Определенне примерного содержания NO_3' по окраске воды с бруцинном

Цвет раствора	Содержание NO_3' в *мг/л*
Окраски нет	0,0—0,5
Слаборозовый	1—2
Розово-оранжевый	2—10
Оранжевый	10—20
Желтый	Более 20

XXVIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ОСТАТКА

§ 176. Величина сухого остатка характеризует общее содержание в воде нелетучих веществ. Определение этой величины имеет большое значение для общего контроля результатов химического анализа (см. § 104).

Сухой остаток определяют следующим образом. В платиновую или фарфоровую чашку емкостью 100—150 *мл*, доведенную до постоянного веса при 180°, отмерить пипеткой 25 *мл* 1%-ного раствора соды. В этой чашке выпарить на водяной бане вместе с раствором соды 100—250 *мл* исследуемой воды (в зависимости от минерализации), добавляя последнюю по мере выпаривания. Остаток высушить до постоянного веса в термостате при 180°; разница между двумя результатами взвешивания не должна превышать 1 *мг*. Таким же методом следует отдельно определить вес сухого остатка, получающегося от выпаривания 25 *мл* раствора соды, и вычесть этот вес при вычислении сухого остатка исследуемой воды.

Примечания.

1. Вес добавляемой соды должен превышать вес сухого остатка воды (в объеме, взятом для определения) в 2—3 раза; поэтому при определении сухого остатка для вод с высокой минерализацией надо брать соответственно больший объем раствора соды.
2. Во избежание потерь за счет растрескивания солей при высушивании сухого остатка в термостате, целесообразно ставить чашки с остатками после выпаривания в холодный термостат, а затем уже поднимать его температуру постепенно до 180°.
3. Если исследуемая вода мутна, то перед определением сухого остатка ее необходимо профильтровать.

XXIX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ

§ 177. Окисляемость воды дает некоторое представление о количестве содержащихся в ней органических веществ. При загрязнении воды органическими веществами окисляемость ее увеличивается, поэтому величина окисляемости является одним из характерных показателей загрязнения воды. В качестве окислителя применяют обычно марганцевокислый калий. Принцип определения окисляемости заключается в следующем.

Берут определенный объем воды и окисляют его марганцевокислым калием в строго стандартных условиях. Результаты иногда выражают прямо в миллиграммах марганцевокислого калия, необходимого для окисления 1 *л* воды, но чаще количество марганцевокислого калия перечисляют на эквивалентное количество кислорода, т. е. выражают окисляемость в миллиграммах кислорода, необходимого для окисления 1 *л* воды.

Следует отметить, что в природных водах наряду с веществами, которые быстро окисляются марганцевокислым калием, присутствуют обычно также и вещества, которые окисляются им очень медленно, причем скорость окисления сильно зависит от

условий реакции — температуры, концентрации марганцевокислого калия, кислотности среды и др. и сравнимые результаты можно получать только в строго стандартных условиях. В связи с этим при определении окисляемости нужно строго придерживаться указываемых в методе условий.

Наиболее распространенным методом определения окисляемости является метод Кубеля.

§ 178. Ход определения окисляемости воды принимается следующий. В коническую колбу емкостью 250 *мл* отмерить пипеткой 100 *мл* исследуемой воды, 5 *мл* 25%-ной серной кислоты, бросить в воду несколько кусочков пемзы или стеклянных капилляров и отмерить при помощи бюретки, из которой в дальнейшем будет производиться титрование, 10 *мл* 0,01-н. раствора марганцевокислого калия. Смесь нагреть сначала на сильном огне до начала кипения, а затем пламя уменьшить и поддерживать слабое кипение смеси точно 10 мин. Через 10 мин. прибавить в колбу пипеткой 10 *мл* 0,01-н. щавелевой кислоты и к обесцветившемуся раствору прибавлять по каплям из бюретки раствор марганцевокислого калия до появления слабо розового оттенка смеси. Окисляемость воды вычислить по формуле

$$X = [(10 + a) \cdot н - 0{,}1]\,80,$$

где X — окисляемость исследуемой воды в *мг* кислорода на 1 *л* воды;

a — расход марганцевокислого калия на титрование избытка щавелевой кислоты;

$н$ — нормальность раствора марганцевокислого калия.

Примечания.

1. Если окисляемость нужно выразить в *мг* $KMnO_4$, а не в *мг* кислорода, то в приведенной формуле вместо множителя 80 следует взять 316,1.

2. После прибавления 10 *мл* марганцевокислого калия и кипячения смеси в течение 10 мин. смесь должна оставаться окрашенной в розово-фиолетовый цвет, указывающий на наличие избытка марганцевокислого калия. В противном случае определение нужно повторить, но с предварительно разбавленной водой.

3. При содержании в исследуемой воде более 300 *мг* ионов хлора на 1 *л* воду перед определением окисляемости тоже нужно соответственно разбавить дистиллированной водой и далее определить окисляемость, как описано выше. В отдельной пробе нужно определить по той же методике окисляемость дистиллированной воды. Вычисление окисляемости исследуемой воды в этом случае производить по формуле

$$Y = P_1 \cdot \frac{100}{a} - P_2 \cdot \frac{100 - a}{a},$$

где Y — окисляемость исследуемой воды в *мг* кислорода на 1 *л* воды;

P_1 — окисляемость разбавленной воды, вычисленная по приведенной выше формуле;

P_2 — окисляемость дистиллированной воды;

a — объем исследуемой воды в 100 *мл* разбавленной воды.

4. При наличии в исследуемой воде значительных количеств минеральных веществ, окисляющихся перманганатом (соли закиси железа, сероводо-

род и др.), нужно в отдельной порции исследуемой воды оттитровать эти вещества марганцевокислым калием на холоду и израсходованный объем вычесть из общего количества марганцевокислого калия, израсходованного при определении окисляемости.

§ 179. Установку титра 0,01-н. марганцевокислого калия производят следующим образом. Для установки титра марганцевокислого калия нужно пользоваться раствором, полученным при определении окисляемости. В колбу, в которой производилось определение окисляемости, тотчас после оттитрования избытка щавелевой кислоты снова прибавить 10 *мл* 0,01-н. раствора щавелевой кислоты (пипеткой) и оттитровать ее марганцевокислым калием до такой же окраски, как и при титровании избытка щавелевой кислоты. Нормальность раствора марганцевокислого калия вычисляется по формуле

$$н = \frac{10 \cdot 0{,}01}{a},$$

где $н$ — нормальность марганцевокислого калия;
a — расход марганцевокислого калия на 10 *мл* щавелевой кислоты.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Алекин О. А. Общая гидрохимия. Гидрометиздат, 1948.

Алекин О. А. Химический анализ вод суши. Гидрометиздат, 1954.

Анализ минерального сырья. Сборник методов химического анализа, принятых в лаборатории хим. сектора ЦНИГРИ, ОНТИ, 1936.

Берль-Лунге Е. Химико-технические методы исследования, т. II, ч. 1, вып. 1. ОНТИ, 1936.

Блок Н. И. Качественный химический анализ. ГХИ, 1952.

Бутырин П. Н. Полевой количественный химический гидроанализ пробирочно-капельным методом. ГОНТИ, 1931.

Бутырин П. Н. и Лаптев Ф. Ф. Таблица для пересчета анализов вод в эквивалентную форму. Геол.-разв. издат., 1933.

Верещагин Г. Ю. Методы полевого гидрохимического анализа в их применении к гидрологической практике. Гос. гидрологич. инст., 1930.

Вернадский В. И. История минералов земной коры. История природных вод, ч. I, вып. 1, 2 и 3, 1933—1936.

ГОСТ 1030—41; 2761—44; 2874—45; 3351—46; 3687—47; 3688—47; 3820—47; 4011—48; 4245—48; 4151—48; 4192—48; 4389—48.

Клют Г. Исследование воды на месте. ГОНТИ, 1931.

Краткое руководство по химическому анализу воды в экспедиционных условиях. Гидрохим. ин-т АН СССР, 1946.

Лаптев Ф. Ф. Агрессивное действие воды на карбонатные породы, гипсы и бетон. ГОНТИ, 1939.

Лурье Ю. Ю. Расчетные и справочные таблицы для химиков. Госхимиздат, 1947.

Надеинский Б. П. Введение в аналитическую химию. Изд. Советская Наука, 1953.

Овчинников А. М. Минеральные воды. Госгеолиздат, 1947.

Приклонский В. А. и Лаптев Ф. Ф. Руководство по изучению физических свойств и химического состава подземных вод. Госгеолиздат, 1949.

Резников А. А., Муликовская Е. П. Методы анализа природных вод. Госгеолтехиздат, 1954.

Руководство по химическому анализу вод суши. Гидрометиздат, 1941.

Славянов Н. Н. Эквивалентная форма выражения анализа воды и ее применение. ОНТИ, 1932.

Стандартные методы химического и бактериологического исследования воды. Моск. и.-и. ин-т им. Ф. Ф. Эрисмана, 1940.

Химические реактивы и препараты (справочник). ГХИ, 1953.

ТАБЛИЦА ДЛЯ ПЕРЕСЧЕТА ЖЕСТКОСТИ, ВЫРАЖЕННОЙ В НЕМЕЦКИХ ГРАДУСАХ, НА МИЛЛИГРАММ-ЭКВИВАЛЕНТЫ

Жесткость в нем. град.	0,0°	0,1°	0,2°	0,3°	0,4°	0,5°	0,6°	0,7°	0,8°	0,9°	Жесткость в нем. град.
0°	0,00	0,04	0,07	0,11	0,14	0,18	0,21	0,25	0,29	0,32	0°
1°	0,36	0,41	0,43	0,46	0,50	0,53	0,57	0,61	0,64	0,68	1°
2°	0,71	0,75	0,78	0,82	0,86	0,89	0,93	0,96	1,00	1,03	2°
3°	1,07	1,11	1,14	1,18	1,21	1,25	1,28	1,32	1,36	1,39	3°
4°	1,43	1,46	1,50	1,53	1,57	1,60	1,64	1,68	1,71	1,75	4°
5°	1,78	1,82	1,85	1,89	1,93	1,96	2,00	2,03	2,07	2,10	5°
6°	2,14	2,18	2,21	2,25	2,28	2,32	2,35	2,39	2,43	2,46	6°
7°	2,50	2,53	2,57	2,60	2,64	2,67	2,71	2,74	2,78	2,82	7°
8°	2,85	2,89	2,92	2,96	3,00	3,03	3,07	3,10	3,14	3,17	8°
9°	3,21	3,25	3,28	3,32	3,35	3,39	3,42	3,46	3,49	3,53	9°
10°	3,57	3,60	3,64	3,67	3,71	3,74	3,78	3,81	3,85	3,89	10°
11°	3,92	3,96	3,99	4,03	4,07	4,10	4,14	4,17	4,21	4,24	11°
12°	4,28	4,32	4,35	4,39	4,42	4,46	4,49	4,53	4,56	4,60	12°
13°	4,64	4,67	4,71	4,74	4,78	4,81	4,85	4,89	4,92	4,96	13°
14°	4,99	5,03	5,06	5,10	5,14	5,17	5,21	5,24	5,28	5,31	14°
15°	5,35	5,39	5,42	5,46	5,49	5,53	5,56	5,60	5,63	5,67	15°
16°	5,71	5,74	5,78	5,81	5,85	5,88	5,92	5,96	5,99	6,03	16°
17°	6,06	6,10	6,13	6,17	6,21	6,24	6,28	6,31	6,35	6,38	17°
18°	6,42	6,46	6,49	6,53	6,56	6,60	6,63	6,67	6,70	6,74	18°
19°	6,78	6,81	6,85	6,88	6,92	6,95	6,99	7,03	7,06	7,10	19°
20°	7,13	7,17	7,20	7,24	7,28	7,31	7,35	7,38	7,42	7,45	20°
21°	7,49	7,52	7,56	7,60	7,63	7,67	7,70	7,74	7,77	7,81	21°
22°	7,85	7,88	7,92	7,95	7,99	8,02	8,06	8,10	8,13	8,17	22°
Жесткость в нем. град.	0,0°	0,1°	0,2°	0,3°	0,4°	0,5°	0,6°	0,7°	0,8°	0,9°	Жесткость в нем. град.

Жесткость в нем. град.	0,0°	0,1°	0,2°	0,3°	0,4°	0,5°	0,6°	0,7°	0,8°	0,9°	Жесткость в нем. град.
23°	8,20	8,24	8,27	8,31	8,35	8,38	8,12	8,45	8,49	8,52	23°
24°	8,56	8,59	8,63	8,67	8,70	8,74	8,77	8,81	8,84	8,88	24°
25°	8,92	8,95	8,99	9,02	9,06	9,09	9,13	9,17	9,20	9,23	25°
26°	9,27	9,31	9,34	9,38	9,42	9,45	9,49	9,52	9,56	9,59	26°
27°	9,63	9,66	9,70	9,74	9,77	9,81	9,84	9,88	9,91	9,95	27°
28°	9,99	10,02	10,06	10,09	10,13	10,16	10,20	10,24	10,27	10,31	28°
29°	10,34	10,38	10,41	10,45	10,48	10,52	10,56	10,59	10,63	10,66	29°
30°	10,70	10,73	10,77	10,81	10,84	10,88	10,91	10,95	10,98	11,02	30°
31°	11,06	11,09	11,13	11,16	11,20	11,23	11,27	11,31	11,34	11,38	31°
32°	11,41	11,45	11,48	11,52	11,55	11,59	11,63	11,66	11,69	11,73	32°
33°	11,77	11,80	11,84	11,88	11,91	11,95	11,98	12,02	12,05	12,09	33°
34°	12,13	12,16	12,20	12,23	12,27	12,30	12,34	12,38	12,41	12,45	34°
35°	12,48	12,52	12,55	12,59	12,62	12,66	12,70	12,73	12,77	12,80	35°
36°	12,84	12,87	12,91	12,95	12,98	13,02	13,05	13,09	13,12	13,16	36°
37°	13,20	13,23	13,27	13,30	13,34	13,37	13,41	13,44	13,48	13,52	37°
38°	13,55	13,59	13,62	13,66	13,69	13,73	13,77	13,80	13,81	13,87	38°
39°	13,91	13,94	13,98	14,02	14,05	14,09	14,12	14,16	14,19	14,23	39°
40°	14,27	14,30	14,34	14,37	14,41	14,44	14,48	14,51	14,55	14,59	40°
41°	14,62	14,66	14,69	14,73	14,76	14,80	14,84	14,87	14,91	14,94	41°
42°	14,98	15,01	15,05	15,09	15,12	15,16	15,19	15,23	15,26	15,30	42°
43°	15,34	15,37	15,41	15,44	15,48	15,51	15,55	15,58	15,62	15,66	43°
44°	15,69	15,73	15,76	15,80	15,83	15,87	15,91	15,94	15,98	16,01	44°
45°	16,05	16,08	16,12	16,16	16,19	16,23	16,26	16,30	16,33	16,37	45°
46°	16,40	16,44	16,48	16,51	16,55	16,58	16,62	16,65	16,69	16,73	46°
47°	16,76	16,80	16,83	16,87	16,90	16,94	16,98	17,01	17,04	17,08	47°
48°	17,12	17,15	17,19	17,23	17,26	17,30	17,33	17,37	17,40	17,44	48°
49°	17,47	17,51	17,55	17,58	17,62	17,65	17,69	17,72	17,76	17,80	49°
50°	17,83	17,87	17,90	17,94	17,98	18,01	18,05	18,08	18,12	18,15	50°
Жесткость в нем. град.	0,0°	0,1°	0,2°	0,3°	0,4°	0,5°	0,6°	0,7°	0,8°	0,9°	Жесткость в нем. град.

ТАБЛИЦА ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ВЕСОВ ИОНОВ И МНОЖИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПЕРЕСЧЕТА МИЛЛИГРАММ-ИОНОВ НА МИЛЛИГРАММ-ЭКВИВАЛЕНТЫ

Формула	Эквивалентный вес	Миожитель для пересчета *мг* на *мг-экв*	Формула	Эквивалентный вес	Миожитель для пересчета *мг* на *мг-экв*
$H^{\cdot}$	1,008	0,99206	Cl'	35,457	0,02820
$K^{\cdot}$	39,100	0,02558	Br'	79,916	0,01251
$Na^{\cdot}$	22,997	0,04348	J'	126,91	0,00788
$NH_4^{\cdot}$	18,040	0,05543	NO_3'	62,008	0,01613
$Li^{\cdot}$	6,940	0,14409	NO_2'	46,008	0,02174
$Ca^{\cdot\cdot}$	20,040	0,04990	SO_4''	48,033	0,02082
$Mg^{\cdot\cdot}$	12,160	0,08224	HCO_3'	61,018	0,01639
$Fe^{\cdot\cdot}$	27,925	0,03581	CO_3''	30,005	0,03333
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	18,617	0,05371	PO_4'''	31,658	0,03159
$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	8,993	0,11124	HPO_4''	47,994	0,02084
$Mn^{\cdot\cdot}$	27,465	0,03641	H_2PO_4'	96,996	0,01031
			S''	16,033	0,06237
			HS'	33,074	0,03024
			$HSiO_3'$	77,098	0,01298
			SiO_3''	38,045	0,02630

ТАБЛИЦА ДЛЯ ПЕРЕСЧЕТА МИЛЛИГРАММ-ИОНОВ НА МИЛЛИГРАММ-ЭКВИВАЛЕНТЫ

мг	$K^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	Cl'	NO_3'	SO_4''	HCO_3'	мг
1	0,026	0,043	0,050	0,082	0,028	0,016	0,021	0,016	1
2	0,051	0,087	0,100	0,164	0,056	0,032	0,042	0,033	2
3	0,077	0,130	0,150	0,247	0,085	0,048	0,062	0,049	3
4	0,102	0,174	0,200	0,329	0,113	0,065	0,083	0,066	4
5	0,128	0,217	0,250	0,411	0,141	0,081	0,104	0,082	5
6	0,153	0,261	0,299	0,493	0,169	0,097	0,125	0,098	6
7	0,179	0,304	0,349	0,576	0,197	0,113	0,146	0,115	7
8	0,205	0,348	0,399	0,658	0,226	0,129	0,167	0,131	8
9	0,230	0,391	0,449	0,740	0,254	0,145	0,187	0,148	9
10	0,256	0,435	0,499	0,822	0,282	0,161	0,208	0,164	10
11	0,281	0,478	0,549	0,905	0,310	0,177	0,229	0,180	11
12	0,307	0,522	0,599	0,987	0,338	0,194	0,250	0,197	12
13	0,333	0,565	0,649	1,069	0,367	0,210	0,271	0,213	13
14	0,358	0,609	0,699	1,151	0,395	0,226	0,291	0,229	14
15	0,384	0,652	0,749	1,234	0,423	0,242	0,312	0,245	15
16	0,409	0,696	0,798	1,316	0,451	0,258	0,333	0,262	16
17	0,435	0,739	0,848	1,398	0,480	0,274	0,354	0,279	17
18	0,460	0,783	0,898	1,480	0,508	0,290	0,375	0,295	18
19	0,486	0,826	0,948	1,563	0,536	0,306	0,396	0,311	19
20	0,512	0,870	0,998	1,645	0,564	0,323	0,416	0,328	20
21	0,537	0,913	1,048	1,727	0,592	0,339	0,437	0,344	21
22	0,563	0,957	1,098	1,809	0,621	0,355	0,458	0,361	22
23	0,588	1,000	1,148	1,892	0,649	0,371	0,479	0,377	23
24	0,614	1,044	1,198	1,974	0,677	0,387	0,500	0,393	24
25	0,639	1,087	1,248	2,056	0,705	0,403	0,521	0,410	25
26	0,665	1,131	1,297	2,138	0,733	0,419	0,541	0,426	26
27	0,691	1,174	1,347	2,220	0,762	0,435	0,562	0,443	27
28	0,716	1,218	1,397	2,303	0,790	0,452	0,583	0,459	28
29	0,742	1,261	1,447	2,385	0,818	0,468	0,604	0,475	29
30	0,767	1,305	1,497	2,467	0,846	0,484	0,625	0,492	30
31	0,793	1,348	1,547	2,549	0,874	0,500	0,645	0,508	31
32	0,818	1,392	1,597	2,632	0,903	0,516	0,666	0,524	32
33	0,844	1,435	1,647	2,714	0,931	0,532	0,687	0,541	33
34	0,870	1,479	1,697	2,796	0,959	0,548	0,708	0,557	34
мг	$K^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	Cl'	NO_3'	SO_4''	HCO_3'	мг

мг	$K^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	Cl'	NO_3'	SO_4''	HCO_3'	мг
35	0,895	1,522	1,747	2,878	0,987	0,564	0,729	0,574	35
36	0,921	1,565	1,796	2,961	1,015	0,581	0,750	0,590	36
37	0,946	1,609	1,846	3,043	1,044	0,597	0,770	0,606	37
38	0,972	1,652	1,896	3,125	1,072	0,613	0,791	0,623	38
39	0,998	1,696	1,946	3,207	1,100	0,629	0,812	0,639	39
40	1,023	1,739	1,996	3,290	1,128	0,645	0,833	0,656	40
41	1,049	1,783	2,046	3,372	1,156	0,661	0,854	0,672	41
42	1,074	1,826	2,096	3,454	1,185	0,677	0,874	0,688	42
43	1,100	1,870	2,146	3,536	1,213	0,693	0,895	0,705	43
44	1,125	1,913	2,196	3,618	1,241	0,710	0,916	0,721	44
45	1,151	1,957	2,246	3,701	1,269	0,726	0,937	0,738	45
46	1,177	2,000	2,295	3,783	1,297	0,742	0,958	0,754	46
47	1,202	2,044	2,345	3,865	1,326	0,758	0,979	0,770	47
48	1,228	2,087	2,395	3,947	1,354	0,774	0,999	0,787	48
49	1,253	2,131	2,445	4,030	1,382	0,790	1,020	0,803	49
50	1,279	2,174	2,495	4,112	1,410	0,806	1,041	0,819	50
51	1,304	2,218	2,545	4,194	1,438	0,822	1,062	0,836	51
52	1,330	2,261	2,595	4,276	1,467	0,839	1,083	0,852	52
53	1,356	2,305	2,645	4,359	1,495	0,855	1,104	0,869	53
54	1,381	2,348	2,695	4,441	1,523	0,871	1,124	0,885	54
55	1,407	2,392	2,745	4,523	1,551	0,887	1,145	0,901	55
56	1,432	2,435	2,794	4,605	1,579	0,903	1,166	0,918	56
57	1,458	2,479	2,844	4,688	1,608	0,919	1,187	0,934	57
58	1,484	2,522	2,894	4,770	1 636	0,935	1,208	0,951	58
59	1,509	2,566	2,944	4,852	1,664	0,951	1,228	0,967	59
60	1,535	2,609	2,994	4,934	1,692	0,968	1,249	0,983	60
61	1,560	2,653	3,044	5,017	1,720	0,984	1,270	1,000	61
62	1,586	2,696	3,094	5,099	1,749	1,000	1,291	1,016	62
63	1,611	2,740	3,144	5,181	1,777	1,016	1,312	1,033	63
64	1,637	2,783	3,194	5,263	1,805	1,032	1,333	1,049	64
65	1,663	2,826	3,244	5,345	1,833	1,048	1,353	1,065	65
66	1,668	2,870	3,293	5,428	1,861	1,064	1,374	1,082	66
67	1,714	2,913	3,343	5,510	1,890	1,081	1,395	1,098	67
мг	$K^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	Cl'	NO_3'	SO_4''	HCO_3'	мг

мг	K^+	Na^+	Ca^{++}	Mg^{++}	Cl'	NO_3'	SO_4''	HCO_3'	мг
68	1,739	2,957	3,393	5,592	1,918	1,097	1,416	1,114	68
69	1,765	3,000	3,443	5,674	1,946	1,113	1,437	1,131	69
70	1,790	3,044	3,493	5,757	1,974	1,129	1,457	1,147	70
71	1,816	3,087	3,543	5,839	2,002	1,145	1,478	1,164	71
72	1,842	3,131	3,593	5,921	2,031	1,161	1,499	1,180	72
73	1,867	3,174	3,643	6,003	2,059	1,177	1,520	1,196	73
74	1,893	3,218	3,693	6,086	2,087	1,193	1,541	1,213	74
75	1,918	3,261	3,743	6,168	2,115	1,210	1,562	1,229	75
76	1,944	3,305	3,792	6,250	2,143	1,226	1,582	1,246	76
77	1,970	3,348	3,842	6,332	2,172	1,242	1,603	1,262	77
78	1,995	3,392	3,892	6,414	2,200	1,258	1,624	1,278	78
79	2,021	3,435	3,942	6,497	2,228	1,274	1,645	1,295	79
80	2,046	3,479	3,992	6,579	2,256	1,290	1,666	1,311	80
81	2,072	3,522	4,042	6,661	2,284	1,306	1,686	1,328	81
82	2,097	3,566	4,092	6,743	2,313	1,322	1,707	1,344	82
83	2,123	3,609	4,142	6,826	2,341	1,339	1,728	1,360	83
84	2,149	3,653	4,192	6,908	2,369	1,355	1,749	1,377	84
85	2,174	3,696	4,242	6,990	2,397	1,371	1,770	1,393	85
86	2,200	3,740	4,291	7,073	2,426	1,387	1,791	1,409	86
87	2,225	3,783	4,341	7,155	2,454	1,403	1,811	1,425	87
88	2,251	3,827	4,391	7,237	2,482	1,419	1,832	1,442	88
89	2,276	3,870	4,441	7,319	2,510	1,435	1,853	1,459	89
90	2,302	3,914	4,491	7,401	2,538	1,451	1,874	1,475	90
91	2,328	3,957	4,541	7,484	2,566	1,468	1,895	1,491	91
92	2,353	4,001	4,591	7,566	2,595	1,484	1,916	1,508	92
93	2,379	4,044	4,641	7,648	2,623	1,500	1,936	1,524	93
94	2,404	4,088	4,691	7,730	2,651	1,516	1,957	1,541	94
95	2,430	4,131	4,741	7,813	2,679	1,532	1,978	1,557	95
96	2,455	4,175	4,790	7,895	2,708	1,548	1,999	1,573	96
97	2,481	4,218	4,840	7,977	2,736	1,564	2,020	1,590	97
98	2,507	4,262	4,890	8,059	2,764	1,580	2,040	1,606	98
99	2,532	4,305	4,940	8,142	2,792	1,597	2,061	1,623	99
100	2,558	4 348	4,990	8,224	2,820	1,613	2,082	1,639	100
мг	K^+	Na^+	Ca^{++}	Mg^{++}	Cl'	NO_3'	SO_4''	HCO_3'	мг

ТАБЛИЦА ДЛЯ ПЕРЕСЧЕТА МИЛЛИГРАММ-ОКИСЛОВ НА МИЛЛИГРАММ-ЭКВИВАЛЕНТЫ

мг	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	N_2O_5	SO_3	CO_2 карбон.	CO_2 гидрокарб.	*мг*
1	0,021	0,032	0,036	0,050	0,019	0,025	0,045	0,023	1
2	0,042	0,065	0,071	0,099	0,037	0,050	0,091	0,045	2
3	0,064	0,097	0,107	0,149	0,056	0,075	0,136	0,068	3
4	0,085	0,129	0,143	0,198	0,074	0,100	0,182	0,091	4
5	0,106	0,161	0,178	0,248	0,093	0,125	0,227	0,114	5
6	0,127	0,194	0,214	0,298	0,111	0,150	0,273	0,136	6
7	0,149	0,226	0,250	0,347	0,130	0,175	0,318	0,159	7
8	0,170	0,258	0,285	0,397	0,148	0,200	0,364	0,182	8
9	0,191	0,290	0,321	0,446	0,167	0,225	0,409	0,204	9
10	0,212	0,323	0,357	0,496	0,185	0,250	0,454	0,227	10
11	0,234	0,355	0,392	0,546	0,204	0,275	0,500	0,250	11
12	0,255	0,387	0,428	0,595	0,222	0,300	0,545	0,273	12
13	0,276	0,419	0,464	0,645	0,241	0,325	0,591	0,295	13
14	0,297	0,452	0,499	0,694	0,259	0,350	0,636	0,318	14
15	0,318	0,484	0,535	0,744	0,278	0,375	0,682	0,341	15
16	0,340	0,516	0,571	0,794	0,296	0,400	0,727	0,364	16
17	0,361	0,548	0,606	0,843	0,315	0,425	0,773	0,386	17
18	0,382	0,581	0,642	0,893	0,333	0,450	0,818	0,409	18
19	0,403	0,613	0,678	0,942	0,352	0,475	0,863	0,432	19
20	0,425	0,645	0,713	0,992	0,370	0,500	0,909	0,454	20
21	0,446	0,677	0,749	1,042	0,389	0,525	0,954	0,477	21
22	0,467	0,710	0,785	1,091	0,407	0,550	1,000	0,500	22
23	0,488	0,742	0,820	1,141	0,426	0,575	1,045	0,523	23
24	0,510	0,774	0,856	1,191	0,444	0,600	1,091	0,545	24
25	0,531	0,807	0,892	1,240	0,463	0,625	1,136	0,568	25
26	0,552	0,839	0,927	1,290	0,481	0,650	1,182	0,591	26
27	0,573	0,871	0,963	1,339	0,500	0,675	1,227	0,613	27
28	0,595	0,903	0,999	1,389	0,518	0,699	1,272	0,636	28
29	0,616	0,936	1,034	1,439	0,537	0,724	1,318	0,659	29
30	0,637	0,968	1,070	1,488	0,555	0,749	1,363	0,682	30
31	0,658	1,000	1,106	1,538	0,574	0,774	1,409	0,704	31
32	0,679	1,032	1,141	1,587	0,593	0,799	1,454	0,727	32
33	0,701	1,065	1,177	1,637	0,611	0,824	1,500	0,750	33
34	0,722	1,097	1,213	1,687	0,630	0,849	1,545	0,773	34
мг	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	N_2O_5	SO_3	CO_2 карбон.	CO_2 гидрокарб.	*мг*

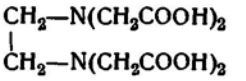
мг	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	N_2O_5	SO_3	CO_2 карбон.	CO_2 гидрокарб.	мг
35	0,743	1,129	1,248	1,736	0,648	0,874	1,591	0,795	35
36	0,764	1,161	1,284	1,786	0,667	0,899	1,636	0,818	36
37	0,786	1,194	1,320	1,835	0,685	0,924	1,681	0,841	37
38	0,807	1,226	1,355	1,885	0,704	0,949	1,727	0,863	38
39	0,828	1,258	1,391	1,935	0,722	0,974	1,772	0,886	39
40	0,849	1,290	1,427	1,984	0,741	0,999	1,818	0,909	40
41	0,871	1,323	1,462	2,034	0,759	1,024	1,863	0,932	41
42	0,892	1,355	1,498	2,083	0,778	1,049	1,909	9,954	42
43	0,913	1,387	1,534	2,133	0,796	1,074	1,954	0,977	43
44	0,934	1,419	1,569	2,183	0,814	1,099	2,000	1,000	44
45	0,955	1,452	1,605	2,232	0,833	1,124	2,045	1,022	45
46	0,977	1,484	1,640	2,282	0,852	1,149	2,090	1,045	46
47	0,998	1,516	1,676	2,331	0,870	1,174	2,136	1,068	47
48	1,019	1,549	1,712	2,381	0,889	1,199	2,181	1,091	48
49	1,040	1,581	1,747	2,431	0,907	1,224	2,227	1,113	49
50	1,062	1,613	1,783	2,480	0,926	1,249	2,272	1,136	50
51	1,083	1,645	1,819	2,530	0,944	1,274	2,318	1,159	51
52	1,104	1,678	1,854	2,579	0,963	1,299	2,363	1,182	52
53	1,125	1,710	1,890	2,629	0,981	1,324	2,409	1,204	53
54	1,147	1,742	1,926	2,679	1,000	1,349	2,454	1,227	54
55	1,168	1,774	1,961	2,728	1,018	1,374	2,499	1,250	55
56	1,189	1,807	1,997	2,778	1,037	1,399	2,545	1,272	56
57	1,210	1,839	2,033	2,827	1,055	1,424	2,590	1,295	57
58	1,232	1,871	2,068	2,877	1,074	1,449	2,636	1,318	58
59	1,253	1,903	2,104	2,927	1,092	1,474	2,681	1,341	59
60	1,274	1,936	2,140	2,976	1,111	1,499	2,727	1,363	60
61	1,295	1,968	2,175	3,026	1,129	1,524	2,772	1,386	61
62	1,316	2,000	2,211	3,075	1,147	1,549	2,818	1,409	62
63	1,338	2,032	2,247	3,125	1,167	1,574	2,863	1,431	63
64	1,359	2,065	2,282	3,175	1,185	1,599	2,908	1,454	64
65	1,380	2,097	2,318	3,224	1,204	1,624	2,954	1,477	65
66	1,401	2,129	2,354	3,274	1,222	1,649	2,999	1,500	66
67	1,423	2,161	2,389	3,323	1,241	1,674	3,045	1,522	67
мг	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	N_2O_5	SO_3	CO_2 карбон.	CO_2 гидрокарб.	мг

мг	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	N_2O_5	SO_3	CO_2 карбон.	CO_2 гидрокарб.	мг
68	1,444	2,194	2,425	3,373	1,259	1,699	3,090	1,545	68
69	1,465	2,226	2,461	3,423	1,278	1,724	3,136	1,568	69
70	1,486	2,258	2,496	3,472	1,296	1,749	3,181	1,591	70
71	1,508	2,291	2,532	3,522	1,315	1,774	3,227	1,613	71
72	1,529	2,323	2,568	3,571	1,333	1,799	3,272	1,636	72
73	1,550	2,355	2,603	3,621	1,352	1,824	3,317	1,659	73
74	1,571	2,387	2,639	3,671	1,370	1,849	3,363	1,681	74
75	1,592	2,420	2,675	3,720	1,389	1,874	3,408	1,704	75
76	1,614	2,452	2,710	3,770	1,407	1,899	3,454	1,727	76
77	1,635	2,484	2,746	3,819	1,426	1,924	3,499	1,750	77
78	1,656	2,516	2,782	3,869	1,444	1,949	3,545	1,772	78
79	1,677	2,549	2,817	3,919	1,463	1,974	3,590	1,795	79
80	1,699	2,581	2,853	3,968	1,481	1,998	3,636	1,818	80
81	1,720	2,613	2,889	4,018	1,500	2,023	3,681	1,840	81
82	1,741	2,645	2,924	4,068	1,518	2,048	3,726	1,863	82
83	1,762	2,678	2,960	4,117	1,537	2,073	3,772	1,885	83
84	1,784	2,710	2,996	4,167	1,555	2,098	3,817	1,908	84
85	1,805	2,742	3,031	4,216	1,574	2,123	3,863	1,931	85
86	1,826	2,774	3,067	4,266	1,592	2,148	3,908	1,954	86
87	1,847	2,807	3,103	4,316	1,611	2,173	3,954	1,977	87
88	1,869	2,839	3,138	4,365	1,629	2,198	3,999	2,000	88
89	1,890	2,871	3,174	4,415	1,648	2,223	4,045	2,002	89
90	1,911	2,903	3,210	4,464	1,666	2,248	4,090	2,045	90
91	1,932	2,936	3,245	4,514	1,685	2,273	4,135	2,068	91
92	1,953	2,968	3,281	4,564	1,703	2,298	4,181	2,090	92
93	1,975	3,000	3,317	4,613	1,722	2,323	4,226	2,113	93
94	1,996	3,033	3,352	4,663	1,741	2,348	4,272	2,136	94
95	2,017	3,065	3,388	4,712	1,759	2,373	4,317	2,159	95
96	2,038	3,097	3,424	4,762	1,778	2,398	4,363	2,181	96
97	2,059	3,129	3,459	4,812	1,796	2,423	4,408	2,204	97
98	2,081	3,162	3,495	4,861	1,815	2,448	4,454	2,227	98
99	2,102	3,194	3,531	4,911	1,833	2,473	4,499	2,249	99
100	2,123	3,226	3,566	4,960	1,852	2,498	4,544	2,272	100
мг	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	N_2O_5	SO_3	CO_2 карбон.	CO_2 гидрокарб.	мг

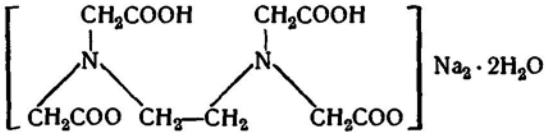
ТРИЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

В основе этого метода лежит способность трилона-Б давать малодиссоциированные комплексы с ионами магния и кальция.

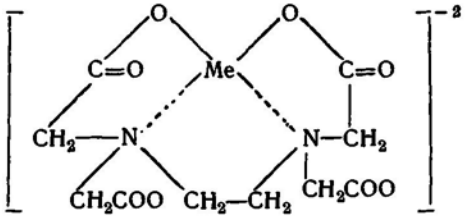
Трилоном-Б называют двузамещенную натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты



Двузамещенной натриевой соли — трилону-Б — дают следующее строение:



Трилон-Б образует с катионами многих металлов внутрикомплексные ионы; строение таких комплексов может быть представлено в следующем виде:



Константа неустойчивости комплексного иона этилендиаминтетрауксусной кислоты с ионом кальция равна $2{,}6 \cdot 10^{-11}$, с ионом магния — $2{,}0 \cdot 10^{-9}$.

В качестве индикатора применяется краситель эриохром черный Т. В щелочном растворе в отсутствие ионов кальция и магния он имеет голубой цвет; в присутствии ионов кальция и магния голубая окраска переходит в винно-красную.

Трилон-Б образует с ионами кальция и магния менее ионизированные соединения, чем соединения их с эриохромом черным Т. Трилон-Б извлекает ионы кальция и магния из их соединений с индикатором. В эквивалентной точке переход окраски из красной в голубую резче наблюдается на магниевом комплексе. Поэтому, если вода не содержит ионов магния, вводят

небольшое количество магниевой соли, учитывая это при вычислении результатов.

Эриохром черный Т меняет окраску также и от изменения pH воды, поэтому к титруемой порции воды прибавляют буферный раствор, поддерживающий pH около 10.

Индикатор взаимодействует со многими металлами. Металлы мешают определению при содержании их (в *мг/л*):

$Fe^{\cdot\cdot}$	20	$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	20
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	20	$Cu^{\cdot\cdot}$	0,3

Особенно вредно присутствие ионов меди, совершенно искажающей результаты титрования. Для устранения влияния меди в пробу воды, отмеренную для титрования, прибавляют 1 *мл* 2%-ного раствора Na_2S; в присутствии $Mn^{\cdot\cdot}$ — 5 капель 1%-ного раствора солянокислого гидроксиламина $NH_2OH \cdot HCl$.

Трилонометрический метод определения общей жесткости воды применим для вод различной жесткости, но в титруемой пробе содержание $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ не должно превышать 0,5 *мг-экв*.

Ход определения. В коническую колбу емкостью 250 *мл* отмеривают пипеткой соответствующий объем воды, в зависимости от ее жесткости:

Жесткость воды в *мг-экв*	Объем пробы в *мл*
0,5— 5	100
5 —10	50
10 —20	25
20 —50	10

Пробу разбавляют, если нужно, дистиллированной водой до 100 *мл*, прибавляют 5 *мл* буферного раствора, 5—7 капель индикатора и титруют раствором трилона-Б до перехода красной окраски в голубую.

Жесткость воды X вычисляют по формуле

$$X = \frac{P \cdot н \cdot 1000}{A},$$

где P — расход раствора трилона-Б;

$н$ — нормальность раствора трилона-Б;

A — объем воды, взятый для анализа.

Определение нормальности раствора трилона-Б. В коническую колбу отмерить пипеткой 10 *мл* стандартного раствора 0,05-н. $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$, прибавить мензуркой 35 *мл* дистиллированной воды, 5 *мл* буферного раствора, 5—7 капель индикатора и титровать трилоном-Б, как при определении жесткости воды.

Нормальность раствора трилона-Б вычислить по формуле

$$н = \frac{н_1 \cdot A}{A_1},$$

где $н_1$ — нормальность стандартного раствора $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$;

A — объем стандартного раствора, взятый для определения;

A_1 — расход раствора трилона-Б.

Приготовление реактивов

1. 0,05-н. раствор трилона-Б. 9,307 *г* кристаллического трилона-Б растворить в воде и разбавить до 1 *л*.

2. Буферный раствор. 20 *г* NH_4Cl х. ч. растворить в воде, прибавить 100 *мл* 25%-ного раствора аммиака и разбавить водой до 1 *л*.

3. Раствор индикатора. 0,5 *г* эриохрома черного Т (хромоген черный специальный ЕТ-00) растворить в 10 *мл* буферного раствора и довести до 100 *мл* этиловым спиртом.

4. Стандартный раствор $Ca^{\cdot\cdot} + Mg^{\cdot\cdot}$ готовят смешиванием 0,1-н. раствора $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ в отношении 3 : 1. Для приготовления 0,05-н. раствора смешивают в мерной колбе емкостью 200 *мл* 75 *мл* 0,1-н. раствора $Ca^{\cdot\cdot}$ с 25 *мл* 0,1-н. раствора $Mg^{\cdot\cdot}$ и разбавляют водой до метки.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Введение 3

Общая часть

I. Цель и задачи анализа воды (§ 1—4) 9
II. Состав природных вод 14
1. Общая характеристика веществ, содержащихся в природных водах (§ 5—10) 14
2. Поверхностные воды (§ 11—15) 17
3. Подземные воды (§ 16—18) 19
III. Выбор типа анализа воды и методов отдельных определений . . 21
1. Выбор типа анализа (§ 19—23) 21
2. Выбор методов отдельных определений (§ 24—26) 25
IV. Основные положения теории активности (§ 27—32) 26
V. Ионное произведение и реакция воды (§ 33—36) 33
VI. Соотношения между различными формами слабых кислот в природных водах 37
1. Углекислота (§ 37—46) 37
2. Сероводород (§ 47—49) 51
3. Соотношение между различными формами сероводорода и углекислоты при их совместном присутствии (§ 50—52) . . 53
4. Фосфорная кислота (§ 53—55) 54
5. Кремнекислота (§ 56) 56
VII. Активная реакция природной воды pH (§ 57—61) 58
VIII. Жесткость воды общая, устранимая, постоянная и карбонатная (§ 62—67) 62
IX. Формы выражения анализов воды (§ 68—83) 65
X. Отбор проб воды для химического анализа (§ 84—85) 72
1. Аппаратура для отбора проб (§ 86—92) 73
2. Консервирование и отбор специальных проб (§ 93—95) . . 77
3. Проба для определения общего содержания углекислоты (§ 96) 78
4. Проба для определения сероводорода (§ 97) 79
5. Проба для определения агрессивной углекислоты (§ 98) . . 79
XI. Анализ воды в полевых и полустационарных условиях. Полевые лаборатории (§ 99—102) 80
XII. Контроль результатов химического анализа воды (§ 103—110) . . 83

Практическая часть

XIII. Определение физических свойств воды (§ 111—117) 89
XIV. Определение активной реакции воды pH (§ 118—123) 91
XV. Определение общей жесткости воды (§ 124—127) 96

Стр.

XVI. Определение содержания иона кальция (§ 128—130) 98
XVII. Определение содержания иона магния (§ 131—134) 101
XVIII. Определение содержания свободной углекислоты (§ 135—138) 104
XIX. Определение содержания гидрокарбонат-иона (§ 139—140) . . 107
XX. Определение содержания карбонат- и гидрокарбонат-ионов при их совместном присутствии (§ 141—144) 108
XXI. Определение агрессивной углекислоты (§ 145—146) 110
XXII. Определение содержания хлор-иона (§ 147—151) 111
XXIII. Определение содержания сульфат-иона (§ 152—158) 115
XXIV. Определение содержания железа (§ 159—164) 120
XXV. Определение содержания аммиака (§ 165—167) 122
XXVI. Определение содержания нитрит-иона (§ 168—171) 123
XXVII. Определение содержания нитрат-иона (§ 172—175) 125
XXVIII. Определение сухого остатка (§ 176) 127
XXIX. Определение окисляемости воды (§ 177—179) 127
Рекомендуемая литература 130

Приложения

I. Таблица для пересчета жесткости, выраженной в немецких градусах, на миллиграмм-эквиваленты 131
II. Таблица эквивалентных весов ионов и множителей для пересчета миллиграмм-ионов на миллиграмм-эквиваленты 133
III. Таблица для пересчета миллиграмм-ионов на миллиграмм-эквиваленты 134
IV. Таблица для пересчета миллиграмм-окислов на миллиграмм-эквиваленты 137
V. Трилонометрический метод определения общей жесткости воды 140

Лаптев Федор Федорович
АНАЛИЗ ВОДЫ

Редактор **И. И. Спицын** Редактор издательства **Н. А. Сергеева**
Техн. редактор **И. Д. Попов** Корректор **А. Г. Покровский**

Т-04478. Подписано к печати 2/VI 1955 г. Формат 60×92¹/₁₆. 4,5 бум. л.
9 печ. л. 9,14 уч.-изд. л. Тираж 8000 экз. Заказ 299. Цена 4 р. 70 к.

Министерство культуры СССР. Главное управление полиграфической промышленности.
4-я тип. им. Евг. Соколовой. Ленинград, Измайловский пр., 29.

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
16	16 снизу	BO_8'	BO_2'
59	3 сверху	$\frac{[H^+][HCO_3']f_1}{[CO_2]} = K_1$	$\frac{[H^+][HCO_3']f_1^2}{[CO_2]} = K_1$
63	28 и 29 сверху	37,5 *мг* $Mg^{\cdot\cdot}$	36,5 *мг* $Mg^{\cdot\cdot}$
68	20 снизу	$\frac{2}{96{,}02}$	$\frac{2}{96{,}06}$
76	6 »	(см. рис. 4)	(см. рис. 6)
111	3 »	ионов CrO	ионов CrO_4
123	7 »	0,01 *мг* NO_3'	0,01 *мг* NO_2'