

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

Заведующий кафедрой
д.х.н., профессор
_____ Т.А. Кремлева

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
магистра

**РОЛЬ ГУМУСОВЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНЫХ ВОД В
ПРОЦЕССАХ ЗАКИСЛЕНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ**

04.04.01

Химия нефти и экологическая безопасность

Выполнила работу
Студентка 2 курса
Очной формы обучения

Шустова Мария Сергеевна

Научный руководитель
д.х.н., заведующий кафедрой
органической и экологической
химии ТюмГУ

Кремлева Татьяна Анатольевна

Рецензент
к.х.н., профессор кафедры
неорганической и физической
химии ТюмГУ

Хритохин Николай Александрович

Тюмень 2020

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ЧАСТЬ 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	5
1.1. Природа растворенного органического вещества.....	5
1.2. Гумусовые компоненты природных вод.....	6
1.3. Участие органического вещества во внутриводоемных процессах	10
1.4. Методы определения органического вещества в природных водах	13
ЧАСТЬ 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	18
2.1. Определение рН и УЭП методами прямой потенциометрии и кондуктометрии.....	18
2.2. Определение катионного состава методом капиллярного электрофореза.....	20
2.3. Определение анионного состава методом ионной хроматографии	21
2.4. Определение содержания общего органического углерода.....	22
2.5. Определение массовой концентрации гидрокарбонат-ионов	24
2.6. Определение перманганатной окисляемости	25
2.7. Определение массовой концентрации железа и марганца	27
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	29

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность: Органическое вещество, наряду с макро- и микрокомпонентами, является неотъемлемой частью природных вод. Состав и содержание органических веществ в природных водах определяются внутриводоемными и внешними процессами и формируются под влиянием многих факторов. Поэтому органическое вещество генетически связано с природными водами, и в значительной мере характеризует качество воды и определяет интенсивность протекания жизненно-важных процессов в водоеме. Большая часть органического вещества природных вод представлена стойкими в биохимическом отношении соединениями, образующими так называемый «водный» гумус. Этот тип гумуса может иметь аллохтонное и (или) автохтонное происхождение, и представлен в основном гумусовыми кислотами (гуминовыми и фульвокислотами).

Спектр реакций, в которые могут вступать гумусовые кислоты, очень широк. Благодаря карбоксильным, гидроксильным, карбонильным группам и ароматическим фрагментам гумусовые кислоты вступают в ионные, донорно-акцепторные и гидрофобные взаимодействия. В работе предпринята попытка охарактеризовать ионные свойства растворенного органического вещества, его комплексообразующую способность. Объектами изучения стали воды малых озер ЯНАО, отобранные вблизи г. Надыма, Тазовского района (вблизи устья р. Таз) и на границе с ХМАО (вблизи г. Ноябрьск). Все озера находятся примерно в одной климатической зоне, но при этом имеют свои особенности, что дает возможность изучить свойства растворенного органического вещества в зависимости от условий его формирования и антропогенной нагрузки.

В связи с этим, целью работы является изучение природы растворенного органического вещества малых озер, оценка его вклада в общий ионный состав и участия в процессах комплексообразования.

Для достижения поставленной цели необходимо выполнить следующие задачи:

1. Определить химический состав вод малых озер ЯНАО (содержание главных ионов, минерального и органического углерода, основных микроэлементов, а также рН, УЭП, перманганатную окисляемость и цветность);

2. Дать общую характеристику водных объектов по кислотности, минерализации, ионному составу, выявить особенности формирования химического состава вод;

3. Оценить содержание автохтонного и аллохтонного органического вещества в составе исследуемых озер, выявить озера с преобладанием тех или иных форм;

4. Оценить вклад органического аниона в общий ионный состав вод, по возможности выявить связь между содержанием органического углерода и органического аниона;

5. Определить содержание ионов тяжелых металлов и оценить влияние растворенного органического вещества на процессы комплексообразования.

ЧАСТЬ 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Природа растворенного органического вещества

Органическое вещество природных вод - комплекс органических соединений, которые фактически растворяют коллоидные вещества. В зависимости от источника, растворенные органические вещества (РОВ) в природной воде можно поделить на две большие (рис. 1.1). К первой относятся вещества, которые поступают извне – аллохтонное вещество. Оно поступает с промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами, а также с атмосферными осадками и из различных стоков. Ко второй группе относятся вещества, которые образуются в самом водоеме – автохтонные вещества. Они вымываются водой из почв, лесного перегноя и других видов природных образований [1].



Рис.1.1. Классификация РОВ и пути его поступления [1].

Для определения органического вещества в воде возможно использование различных методов. Для качественной оценки аллохтонности и автохтонности используется соотношение между косвенными характеристиками содержания ОВ. Основным отличительным признаком аллохтонного и автохтонного - наличие продуктов разложения и конденсации молекул лигнина, который присутствует в земной растительности и отсутствует в воде. Поэтому аллохтонное ОВ имеет больше хромофоров, поглощающих свет в видимой области [2]. Автохтонные вещества включают в свой состав углеводы, липиды, жиры и аминокислоты. Б. А. Скопинцев указывал, что "аллохтонный - темный гумус, автохтонный - светлый гумус".

Существуют отличительные признаки автохтонного и аллохтонного ОВ [3, 4]:

- 1) по соотношению окисляемости перманганата и бихромата (для автохтонных они меньше, чем для аллохтонных);
- 2) по отношению органического углерода и общего азота (для аллохтонного оно выше, чем для автохтонного);
- 3) по способности к биохимическому окислению (автохтонное ОВ легко окисляется, а аллохтонное - трудно);
- 4) интенсивность поглощения света в видимой (для автохтонного значения ниже, чем для аллохтонного) и УФ-спектральной области (для автохтонного значения выше, чем для аллохтонного) областях.

1.2. Гумусовые компоненты природных вод

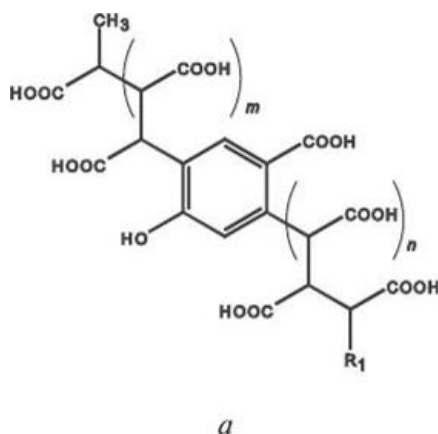
Гуминовые вещества (ГВ) — темно-коричневые или темно-бурые природные органические образования, широко распространенные в различных естественных объектах: в почвах и торфах, в углях и сланцах, в морских и озерных отложениях, в водах рек и озер. Гуминовые вещества — наиболее естественная и термодинамически устойчивая форма сохранения

органических веществ в биосфере. На долю ГВ в водных объектах приходится от 60 до 80% от общего содержания органических веществ [5].

Естественный синтез гумусовых веществ (ГВ) завязан на меланоидиновом механизме взаимодействия аминокислот и углеводов. Ферментативное окисление ароматических соединений (полифенолов и лигнина) способствует образованию хиноновых и семихиноновых радикалов, которые вступают в реакцию с аминогруппами различных азотсодержащих веществ. ГВ состоит из фракций, которые характеризуются различными свойствами.

Авторы [6] показывают, что ГВ состоят из фульвокислот (ФК) и гуминовых кислот (ГК). Гуминовые кислоты являются высокомолекулярными соединениями. В состав гуминовых кислот входят циклические ароматические и гетероциклические компоненты, ряд функциональных групп (фенолгидроксильные, карбоксильные, аминогруппы и др.) (рис. 1.2, б). Фульвокислоты относятся к высокомолекулярным соединениям типа оксикарбоновых кислот, однако имеют меньшее количество атомов С и являются более сильными кислотами (рис.1.2, а.) [7].

Все гипотезы происхождения ГВ подтверждают механизм их образования в природе: сначала образуются высокомолекулярные вещества, затем происходит их окисление в низкомолекулярные аналоги, как итог, ГК постепенно переходит в ФК.



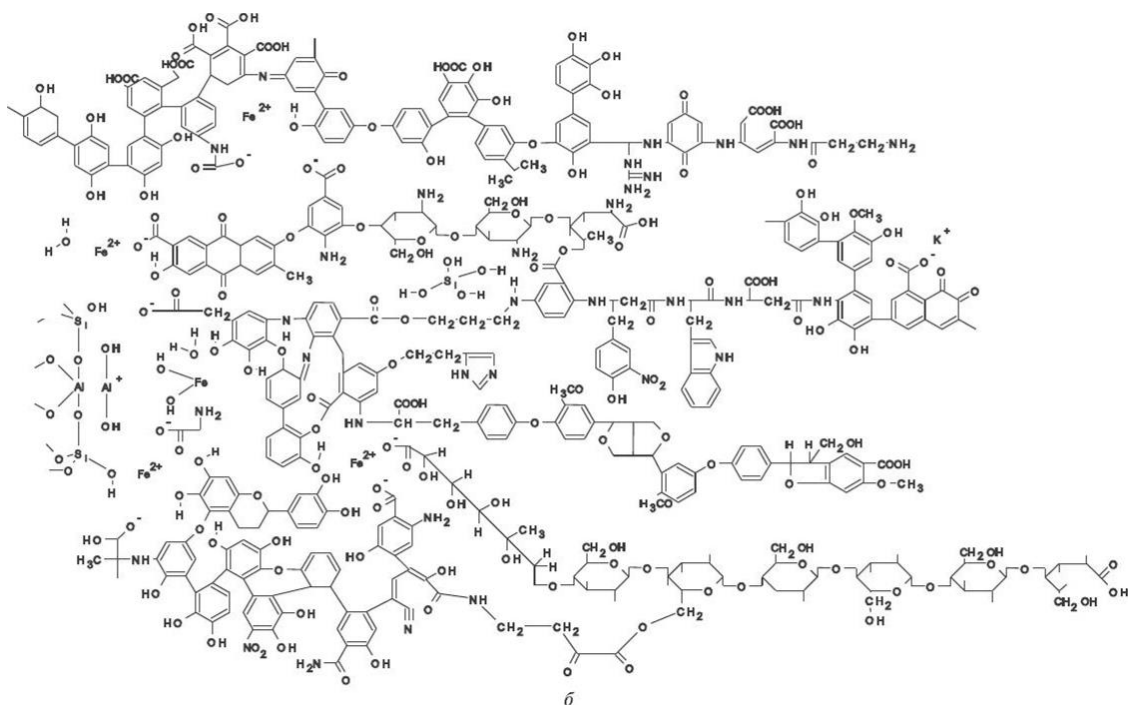


Рис. 1.2. Приблизительная структура фульвовых (а) и гуминовых (б) кислот

Основу элементного состава ГВ составляет С (40—60%), О (30-50%), азот (1-3%) и S (0,1—2%) (табл. 1.1). Молекулярную основу ГК и ФК составляют ароматические, а также алифатические фрагменты, которые ассоциированы со много функциональными группами, в т.ч. карбоксильными, фенольными, амидными и т.д. (табл. 1.2). Относительное содержание кислорода и, соответственно, кислородсодержащих ФГ в ФК выше, а углерода и азота — ниже по сравнению с ГК.

Таблица 1.1. Элементный состав ГВ [8].

Вещество	С	Н	Н	О
ФК водного объекта	46,2	5,9	2,6	45,3
ГК из озерного донного отложения	53,7	5,8	5,4	35,1
Почвенный гумин	56,7	6,1	5,1	32,1

Таблица 1.2. Функциональные группы, входящие в состав ГВ [8].

Вещество	-CHO	-ОН (фенольная)	-ОН (спиртовая)	-C=O	-OCH ₃	Другие группы
Гумусовые кислоты	34-50	7-14	1-8	15-30	2-4	5-29
Фульвокислоты	57-75	1-10	9-20	11-17	3-5	0-10

Молекулы ФК имеют более алифатичную структуру и меньшую молекулярную массу (300-2000 а.е. м.), в отличие от ГК, которые обладают молекулярной массой ГК (1000-100000 а.е.м.). В зависимости от источника ГВ и способа их выделения, они могут иметь различную молекулярную массу, функциональный и элементный составы.

Молекулы ГК и ФК преимущественно гидрофильны, однако из-за присутствия гидрофобных фрагментов и функциональных групп они проявляют свойства ПАВ, т.е. способны концентрироваться на границах раздела двух фаз [8].

Молекулярная масса фульвокислот, в зависимости от метода определения, колеблется в широком диапазоне: от 170 до 80000 а.е.м. [9,10].

Гуминовые кислоты имеют низкое значение рН, что является важным моментом при формировании химического состава природных вод, так называемого органического аниона. Гуминовые кислоты наряду с CO₂, придают воде свойства агрессивности и способность разрушать различные горные породы..

Гуминовые и фульвокислоты в достаточной мере влияют на цветность вод. Как приводится в литературных данных, цветность поверхностных вод на 80% определена присутствием ГК. Данный факт связывают с повышением степени ароматичности данных веществ, основное влияние на цветность вод оказывают вещества с более высокой ММ - ГК [11]. Гуминовые вещества также определяют вкусовые качества питьевой воды. В силу своей исключительной активности гуминовые вещества могут

вступать во взаимодействие с тяжелыми металлами и другими загрязняющими веществами техногенного происхождения, тем самым являясь естественными компонентами, способными снижать токсичность и провоцирующие водоемы к самоочищению [12].

Наиболее высоким содержанием органического вещества обладают водоемы с болотными питанием (реки и озера). Высокие концентрации ОВ могут быть и в подземных водах, связанных с нефтяными месторождениями, этот факт может подтверждать теорию природного происхождения нефти. Еще большая концентрация может быть в природных водах, загрязненных промышленными и бытовыми сточными водами. [1]. Однако, из-за антропогенной нагрузки и развития промышленности, доля техногенной составляющей ОВ может быть существенно увеличена [13].

1.3. Участие органического вещества во внутриводоемных процессах

Как уже говорилось ранее, высокое содержание ОВ связано с болотными питанием водоемов. А поскольку, ГК имеют низкое значение кислотности, то можно говорить об участии веществ во внутриводоемных процессах, таких как закисление. Значимость ГК в этом процессе двояка: с одной стороны, их наличие обуславливает понижение рН природных вод, с другой стороны – анионы гумусовых кислот (органические анионы) способны связывать поступающие извне протоны и тем самым способствовать увеличению буферной емкости [14].

Как известно, природные воды обладают определенной буферной способностью, в т.ч. и карбонатной, она имеет наибольшую значимость в составе. Поэтому логично сопоставлять силу ГК с силой угольной. Угольная кислота двухосновная и имеет две константы кислотности: $K_1 = 4.3 \cdot 10^{-7}$ ($pK_1 = 6.35$) и $K_2 = 4.7 \cdot 10^{-11}$ ($pK_2 = 10.3$) [15]. В состав гумусовых кислот входят

фенольные и другие гидроксильные группы, которые проявляют слабые кислотные свойства (чуть ниже, чем у угольной), однако в состав могут входить и органические кислоты, превосходящие ее силу, например, карбоксильные. Помимо этого, могут содержаться аминокислоты, атомы серы, другие гетероатомы, обладающие амфотерными свойствами.

Кислотность вод и почв увеличивается за счет способности органических кислот продуцировать протоны, если концентрация ОВ велика, тем самым, возрастает вероятность протекания реакций с образованием новых функциональных групп. Протеканию этих реакций может способствовать наличие в водах ионов минеральных кислот: нитриты, фосфаты и т.д. Высокомолекулярные ОВ способны диссоциировать с образованием свободного протона, а также вступать в реакции разложения и диспропорционирования и образовывать при этом низкомолекулярные фрагменты, обладающие кислотными свойствами [16].

Механизм антропогенного закисления может контролироваться рядом различных факторов, в том числе и сочетанием антропогенного и природного закисления, которые могут взаимно усиливать друг друга. Было выяснено, что совместное действие минеральных кислот и органических понижает уровень рН в водоемах. [17] в гумидных зонах распространены озера с высокими содержаниями гумусовых кислот (цветные воды), которые являются природноподкисленными. В таких озерах могут быть воды с $\text{pH} < 5$ при высокой цветности вод (более 100°Pt-Co). По содержанию ОВ и кислотности можно сделать вывод о механизме закисления вод, например, воды обладающие низкой рН и низкой цветностью – были антропогенно закислены, при этом в их составе будут преобладать анионы сильных минеральных кислот (сульфаты и нитраты) [18].

Важно сказать о еще одной роли гумусовых кислот – комплексообразовании. ГК – важнейшие природные комплексообразователи. Они присутствуют всюду, где происходят процессы биотрансформации органических остатков. Гумусовые кислоты

способны образовывать прочные соединения с ионами металлов. Этой способностью определяется их высокая геохимическая роль в процессах «жизнедеятельности» водоема и других объектов окружающей среды.

Гуминовые вещества - полифункциональны. Количество ФК достаточно велико, при этом они могут быть очень неравномерно распределены по молекулам. Согласно данным [19] ароматические и гетероциклические компоненты гуминовых кислот составляют 50–60 %, углеводные – 25–30 %, функциональные группы – 10–25 %.

Тяжелые металлы (ТМ) оказывают значительное воздействие на развитие и функционирование организмов различного происхождения [20, 21].

Органическое вещество природных вод способно связываться с поступающими тяжелыми металлами, тем самым снижая их токсичные свойства [22].

Комплексообразующая способность ГК зависит от ряда различных факторов:

- структурные особенности;
- мезомерные и индуктивные эффекты;
- кислотнo-основные характеристики и молекулярно-массовое распределение (ММР);
- соотношение между фульвокислотами и гуминовыми кислотами;
- общие физико-химические параметры системы и т.д. [23].

Комплексы металлов с растворенным органическим веществом поверхностных вод в большинстве случаев относятся к координационным соединениям хелатного типа (их особенностью является то, что они обладают низкой токсичностью или вовсе нетоксичны) [24]. Детоксикация тяжелых металлов связана с уменьшением биологической и химической активности металлов в комплексах с растворенным органическим веществом. При добавлении к природной воде, которая содержит

повышенное содержание ионов меди, гуминовых кислот, происходит снижение токсичности меди (II) при связывании ее в подобные комплексы [25].

Кроме гумусовых веществ в процессе комплексообразования участвуют и другие органические соединения. Так, например, большую роль играют экзометаболиты водных объектов (полифенолы, белки, углеводы) [26]. Данные вещества обладают высокой комплексообразующей способностью. Чем выше прочность связывания металла в комплексы с растворенным органическим веществом, тем больше вероятность снижения его токсичности для водных организмов. Выделяются ряды активности металлов, в соответствии с принципом ЖМКО, поскольку карбоксилаты и феноляты занимают промежуточное положение в этой иерархии, то они способны образовывать очень устойчивые комплексы [27, 28].

В работе Е.В. Веницианова, Ж.Н. Кудряшовой [29], а так же Т.И. Моисеенко, И.В. Родюшкина [30] рассматривались степени связывания ионов металлов с ГВ вод, и было выявлено, что наибольшим сродством обладают алюминий, свинец, медь (II), железо (III) и ртуть, наименьшим – марганец и стронций.

1.4. Методы определения органического вещества в природных водах

Органические вещества являются важным компонентом природных вод. При этом вещества, которые поступают в водоем извне и образуются во внутриводоемных процессах, существенно отличаются друг от друга. Они в значительной мере могут оказывать влияние, как на вкусовые качества воды, так и на ее пригодность в различных сферах. В связи с этим необходимо учитывать количество ОВ. Обычно эта информация представлена трех уровнях:

1. общее содержание органических веществ в воде;
2. содержание органических веществ по их классам;
3. содержание индивидуальных органических веществ.

Во многих случаях для оценки качества воды и пригодности ее для использования достаточно знать общее содержание органических веществ в воде, последние два пункта чаще всего относятся для наиболее распространенных токсикантов. Более чем на 50% органический углерод составляет массу ОВ, и его определение является наиболее частым.

Окисляемость и биологическое потребление кислорода являются наиболее важными показателями оценки Сорг, обычно оно измеряется в широких пределах: от 1 мг/л до 10-20 мг/л для чистых вод, а в загрязненных может достигать сотен мг/л.

Перманганатная окисляемость (ПО), или перманганатный индекс. Этот метод преимущественно используется для анализа питьевых вод и малозагрязненных вод с окисляемостью < 10 мгО/л.

Перманганат-ион более сильный окислитель, чем бихромат, но в более мягких условиях окисления перманганатом многие органические вещества совсем не подвергаются его воздействию.

Показатель, характеризующий суммарное содержание в воде органических веществ, называется *химическим потреблением кислорода* (ХПК). Поскольку это интегральный показатель, то он является наиболее информативным при определении антропогенной загрязненности водоемов.

Однако не все органические вещества в равной степени участвуют в реакции химического окисления. Так же, как и при биохимическом окислении, при химическом окислении можно выделить группы легко, нормально и тяжело окисляющихся органических веществ. Поэтому всегда существует разница между теоретически возможным и практически достигаемым значениями ХПК.

Таким образом, окисляемость, или ХПК, характеризует общее количество содержащихся в воде восстановителей (органических и

неорганических), реагирующих с сильными окислителями. В качестве таких окислителей обычно используют бихромат- и перманганат-анионы, и соответственно называются основные методы определения ХПК – бихроматный и перманганатный. Следует отметить, что результаты определения окисляемости одной и той же воды с помощью разных окислителей обычно неоднозначны из-за неодинаковой степени окисления веществ, присутствующих в воде. Результаты зависят также от свойств окислителя, его концентрации, температуры, рН, продолжительности окисления и др. Получаемые результаты сопоставимы только в том случае, когда точно соблюдены все условия проведения анализа [32].

В процессе биохимического окисления органических веществ в воде происходит уменьшение концентрации растворенного кислорода (РК), и эта убыль косвенно является мерой содержания в воде органических веществ. Соответствующий показатель качества воды, характеризующий суммарное содержание в воде органических веществ, называется *биохимическим потреблением кислорода* (БПК).

Определение БПК основано на измерении концентрации РК в пробе воды непосредственно после отбора, а также после инкубации пробы. Инкубацию пробы проводят без доступа воздуха в кислородной склянке (т.е. в той же посуде, где определяется значение РК) в течение времени, необходимого для протекания реакции биохимического окисления. Так как скорость биохимической реакции зависит от температуры, инкубацию проводят в режиме постоянной температуры $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, причем от точности поддержания значения температуры зависит точность выполнения анализа на БПК. Обычно определяют БПК за 5 суток инкубации (БПК_5)*, однако содержание некоторых соединений более информативно характеризуется величиной БПК за 10 суток или за период полного окисления (БПК_{10} или $\text{БПК}_{\text{полн}}$ соответственно). Погрешность в определении БПК может внести также освещение пробы, влияющее на жизнедеятельность микроорганизмов и способное в некоторых случаях

вызывать фотохимическое окисление. Поэтому инкубацию пробы проводят без доступа света (в темном месте).

Величина БПК увеличивается со временем, достигая некоторого максимального значения – БПК_{полн}, причем загрязнители различной природы могут повышать (понижать) значение БПК. Ориентировочно принимают, что БПК₅ составляет около 70% БПК_{полн}, но может составлять от 10 до 90% в зависимости от окисляющегося вещества.

В поверхностных водах величина БПК₅ колеблется в пределах от 0,5 до 5,0 мг/л; она подвержена сезонным и суточным изменениям, которые, в основном, зависят от изменения температуры и от физиологической и биохимической активности микроорганизмов. Весьма значительны изменения БПК₅ природных водоемов при загрязнении сточными водами.

Норматив на БПК_{полн} не должен превышать: для водоемов хозяйственно-питьевого водопользования – 3 мг/л, для водоемов культурно-бытового водопользования – 6 мг/л. Соответственно можно оценить предельно-допустимые значения БПК₅ для тех же водоемов, равные примерно 2 мг/л и 4 мг/л.

Величины ПО и БО выражают качественно различные фракции ОВ воды [33]. С помощью ПО может быть охарактеризовано количество окрашенных гумусовых веществ ГВ (гуминовых кислот и фульвокислот), поступающих в водоем в результате размывания почвы водосбора (в особенности, имеющего большую лесистость или заболоченность) [34]. Бихромат калия окисляет большое количество различных органических соединений, в том числе трудно разрушаемых. Обычно окисление $K_2Cr_2O_7$ проходит на 95–98 % (не подвергаются окислению пиррол, пиридин, пирролидин, пролин, никотиновая кислота, бензол и его гомологи) [33]. Поэтому показатель ПО/БО может быть успешно использован для качественной характеристики происхождения водных органических веществ

Цветность – естественное свойство природной воды, обусловленное присутствием гуминовых веществ и комплексных соединений железа. Цветность воды может определяться свойствами и структурой дна водоема, характером водной растительности, прилегающих к водоему почв, наличием в водосборном бассейне болот и торфяников и др.

Удовлетворительная цветность воды устраняет необходимость определения тех загрязнителей, ПДК которых установлены по цветности (лимитирующий показатель – органолептический). К таким загрязнителям относятся многие красители и соединения, образующие интенсивно окрашенные растворы и имеющие высокий коэффициент светопоглощения.

Цветность может являться косвенным показателем определения гумусовых компонентов в водных объектах, так как цветность воды тесно связана с количеством почвенных гуминовых соединений в ней (известно, что 1 мг ГВ увеличивает цветность на 5°) [35]

ЧАСТЬ 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Определение рН и УЭП методами прямой потенциометрии и кондуктометрии

Измерение кислотности среды проводилось согласно методике ПНД Ф 14.1:2:3:021-97 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерения рН в водах потенциометрическим методом»

Метод определения величины рН проб воды основан на измерении ЭДС электродной системы, состоящей из стеклянного электрода, потенциал которого определяется активностью водородных ионов, и вспомогательного электрода сравнения с известным потенциалом.

Анализируемую пробу объемом 30 см³ помещают в химический стакан вместимостью 50 см³. Электроды промывают дистиллированной водой, обмывают исследуемой водой, погружают в стакан с анализируемой пробой. При этом шарик стеклянного измерительного электрода необходимо полностью погрузить в раствор, а солевой контакт вспомогательного электрода должен быть погружен на глубину 5-6 мм. Одновременно в стакан погружают термокомпенсатор.

Отсчет величины рН по шкале прибора проводят, когда показания прибора не будут изменяться более чем на 0,2 единицы рН в течение одной минуты, через минуту измерение повторяют, если значения рН отличаются не более чем на 0,2, то за результат анализа принимают среднее арифметическое значение.

Методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

Диапазон измерений	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm\Delta$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R
От 1 до 14 вкл.	0,2	0,07	0,1

Измерение удельной электрической проводимости проводилось на основе методики РД 52.24.495-2005 «ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ И УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ВОД. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ»

Измерительную ячейку (датчик) ополаскивают дистиллированной водой, затем дважды анализируемой пробой воды и выполняют измерение удельной электрической проводимости в соответствии с инструкцией по эксплуатации используемого кондуктометра и ячейки. Если в приборе нет термокомпенсатора, ячейку с пробой воды выдерживают 10 мин в термостате при 25 °С или измеряют действительную температуру пробы и вводят температурную поправку в результат измерения удельной электрической проводимости. Для каждой пробы проводят не менее двух параллельных измерений.

При измерении удельной электрической проводимости вод, загрязненных склонными к адсорбции органическими соединениями (жиры, масла, синтетические поверхностно-активные вещества и т.п.), после каждого измерения электроды должны быть промыты органическим растворителем (ацетоном, хлороформом, спиртом) и дистиллированной водой.

Если проводят измерение удельной электрической проводимости окрашенных вод, содержащих значительные количества гумусовых веществ, целесообразно использовать гладкие платиновые (а не платинированные) электроды.

2.2. Определение катионного состава методом капиллярного электрофореза

Измерение концентрации катионов измеряются согласно методике ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций катионов калия, натрия, лития, магния, кальция, аммония, стронция, бария в пробах питьевых, природных, сточных вод методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза "Капель".

Метод капиллярного электрофореза для определения массовой концентрации катионов основан на их миграции и разделении под действием электрического поля вследствие их различной электрофоретической подвижности. Идентификацию и количественное определение анализируемых катионов проводят косвенным методом, регистрируя ультрафиолетовое поглощение при длине волны 254 нм (рабочая длина волны систем "Капель-103", "Капель-103РТ", "Капель-104Т", "Капель-104М") или 267 нм ("Капель-105", "Капель-105М").

Согласно методике диапазоны измерения массовой концентрации катионов представлены в таблице ниже:

Таблица 2.2. Диапазоны измерений массовой концентрации катионов

Наименование определяемого катиона	Диапазон измерений, мг/дм ³
Аммоний	От 0,5 до 5000 вкл.
Барий	От 0,05 до 5 вкл.
Калий	От 0,5 до 5000 вкл.
Кальций	От 0,5 до 5000 вкл.
Литий	От 0,015 до 2 вкл.
Магний	От 0,25 до 2500 вкл.
Натрий	От 0,5 до 5000 вкл.
Стронций	От 0,5 до 50 вкл.

2.3. Определение анионного состава методом ионной хроматографии

Определение выполняется на основе ПНД Ф 14.2:4.176-2000 «Количественный химический анализ вод. Методика определения содержания анионов (хлорид-, сульфат-, нитрат-, бромид- и йодид-ионов) в природных и питьевых водах методом ионной хроматографии» с использованием ионного хроматографа «Dionex ICS 2100».

Измерения концентраций анионов выполняют методом ионной хроматографии с использованием кондуктометрического детектора. Принцип ионохроматографического определения состоит в том, что многокомпонентная смесь ионов разделяется на колонках, заполненных сорбентами, в структуре которых содержатся ионогенные группы, специфичные по отношению к катионам и анионам. Для выделения полезного сигнала на высоком электрохимическом фоне в методике применена подавительная колонка. Градуировка

ионохроматографической системы осуществляется с помощью ГСО растворов соответствующих ионов.

Предметный алгоритм состоит в том, что содержание каждого компонента в анализируемой пробе определяют путем сравнения высоты (площади) пика аниона, содержащегося в градуировочном растворе с высотой (площадью) пика соответствующего аниона в анализируемой смеси и идентификацией по временам удерживания каждого аниона.

Диапазоны измерения массовых концентраций нитрат-, нитрит-, сульфат-, фосфат-, фторид- и хлорид-ионов значения показателя точности, повторяемости измерений приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Диапазоны измерения массовых концентраций, значения показателя точности, повторяемости измерений

Наименование катиона	Диапазон измерения	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r, \%$	Показатель точности (границы погрешности при вероятности $(P = 0,95) \pm \Delta, \%$
Нитрит-ионы	От 0,500 до 1000	10	15
Нитрат-ионы	От 1,60 до 1000	10	15
Хлорид-ионы	От 0,200 до 1000	10	15
Фторид-ионы	От 0,100 до 5,00	10	15
Сульфат-ионы	От 1,00 до 1000	10	15
Фосфат-ионы	От 1,00 до 1000	10	15

2.4. Определение содержания общего органического углерода

Общий органический углерод (Total organic carbon, TOC) – количество углерода, входящего в состав органических соединений, часто

используется как неспецифический показатель качества воды или ее чистоты.

Общий связанный азот (TN_b) характеризует содержание в воде соединений азота, причём входящих как в состав неорганических веществ, так и органических соединений. Характеризует качество воды, почв, свойства растений,

Принцип анализа.

Анализируемая проба инжeksiруется в печь прибора, где происходит окисление соединений углерода, находящихся в пробе воды, при температуре 850°C в присутствии кислородсодержащего газа (синтетического воздуха) и Pt-катализатора до диоксида углерода CO_2 . Количество, выделившегося диоксида углерода, определяется с помощью детектора инфракрасного излучения.

В режиме анализа ТС образец инжeksiруется прямо в трубку сжигания.

В режиме анализа ТИС/ТС, сначала в барботёр инжeksiруется кислота ($1\% \text{H}_3\text{PO}_4$), затем образец, содержащийся в образце ТИС освобождается в виде CO_2 и определяется на ИК-детекторе. Вторая аликвота образца инжeksiруется прямо в трубку сжигания и производится определение ТС. ТОС вычисляется по разности ТС-ТИС.

Для установления градуировочной характеристики, анализируются несколько градуировочных растворов в порядке возрастания массовых концентраций общего и неорганического углерода. Коэффициенты аппроксимации для всех калибровочных зависимостей $R^2=0,99$. Метрологические характеристики методики приводятся в табл. 2.4.

Таблица 2.4. Метрологические характеристики методики определения углерода

Диапазон измеряемой массовой концентрации общего органического углерода, мг/л	Показатель точности $\pm\Delta$, %
От 1 до 5	28
От 5 до 50	20
От 50 до 250	14
От 250 до 1000	8

2.5. Определение массовой концентрации гидрокарбонат-ионов

Определение выполняется на основе методики ГОСТ 31957-2012. «Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов».

В стакан вместимостью 150 см³ отбирают пипеткой объем анализируемой воды в соответствии с табл. 2.4. Если требуемая аликвота меньше 100 см³, доводят объем пробы до 100 см³ свободной от СО₂ дистиллированной водой. Стакан с пробой помещают на магнитную мешалку, опускают в раствор перемешивающий элемент и электроды и титруют при перемешивании раствором соляной кислоты 0,05 или 0,02 моль/дм³ эквивалента из микробюретки до рН 4,5.

Повторяют титрование и, если расхождение между параллельными титрованиями не более 0,02 см³ за результат принимают среднее значение объема раствора соляной кислоты. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

Таблица 2.5. Рекомендуемые объемы проб воды и концентрации раствора соляной кислоты в зависимости от концентрации гидрокарбонатов

Концентрация гидрокарбонатов, мг/дм ³	До 50	50 - 200	200 - 400	Больше 400
Рекомендуемый объем пробы, см ³	100	100	50	5
Концентрация титранта, моль/дм ³	0,02	0,05	0,05	0,05

Массовую концентрацию гидрокарбонатов в анализируемой пробе X , мг/дм³, находят по формуле:

$$X = \frac{1,1 \cdot 61,02 \cdot V_k \cdot C_k \cdot 1000}{V},$$

где C_k – концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм³ эквивалента;

V_k – объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, см³;

V – объем анализируемой пробы воды, взятой для определения, см³;

61,02 – молярная масса эквивалента HCO_3 , г/моль.

2.6. Определение перманганатной окисляемости

Измерение перманганатной окисляемости воды проводилось на основе методики ПНД Ф 14.1:2:4.154-99 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений перманганатной окисляемости в пробах питьевых, природных и сточных вод».

Данная методика устанавливает определение перманганатной окисляемости (перманганатного индекса) в питьевых, природных и сточных водах в диапазоне от 0,25 до 100 мгО/дм³. Пробы с

перманганатной окисляемостью более 4 мгО/дм³ перед анализом необходимо разбавлять.

Метод основан на окислении веществ, присутствующих в пробе воды, известным количеством перманганата калия в сернокислой среде при кипячении в течение 10 минут. Не вошедший в реакцию перманганат калия восстанавливают щавелевой кислотой. Избыток щавелевой кислоты оттитровывают раствором перманганата калия.

При определении перманганатной окисляемости после реакции должно оставаться не менее 40 % введенного перманганата калия, так как степень окисления зависит от его концентрации.

Методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в табл. 2.6.

Таблица 2.6. Диапазон измеряемых концентраций, относительные показатели повторяемости, воспроизводимости правильности и точности методики при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $s_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости) $S_R, \%$	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm \delta_c, \%$	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm \delta, \%$
от 0,25 до 2,0 вкл.	7	10	4	20
св. 2,0 до 100 вкл.	3	5	2	10

2.7. Определение массовой концентрации железа и марганца

Измерение массовой концентрации общего железа проводилось согласно методике ПНД Ф 14.1:2:4.50-96 «Количественный химический анализ вод. Методика измерения массовой концентрации железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой».

Методика устанавливает диапазон измерений от 0,05 до 10 мг/дм³ без разбавления и концентрирования пробы.

Если массовая концентрация железа общего в анализируемой пробе превышает 10,0 мг/дм³, необходимо разбавлять пробу таким образом, чтобы массовая концентрация железа общего соответствовала регламентированному диапазону.

Полученный раствор с концентрацией железа от 0,1 до 10,0 мг/дм³ фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 2,0 см³ аммония хлористого, 2,0 см³ сульфосалициловой кислоты, 2,0 см³ аммиака, рН раствора должен составлять 7 - 8 (по индикаторной бумаге). Доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают и оставляют на 5 минут до развития окраски. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при длине волны $\lambda = 425$ нм в кювете с длиной поглощающего слоя 50 или 10 мм по отношению к холостому раствору, проведенному с дистиллированной водой через весь ход анализа. По построенному заранее градуировочному графику находят содержание железа общего.

Измерение массовой концентрации марганца проводилось по методике ГОСТ 4974-2014. «Вода питьевая. Определение содержания марганца фотометрическими методами (метод А)».

Методика устанавливает определение содержания марганца в диапазоне массовых концентраций от 0,01 до 5,00 мг/дм³.

Сущность метода заключается в каталитическом окислении соединений марганца персульфатом калия или персульфатом натрия до перманганат-ионов с последующим измерением оптической плотности раствора и расчетом массовой концентрации марганца в пробе воды. При использовании прибора, снабженного монохроматором, устанавливают рабочую длину волны 525 нм, при использовании фильтровых приборов - выбирают светофильтр, имеющий максимум поглощения в области (530 ± 20) нм.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никаноров, А.М. Гидрохимия: Учебник. – 2-е изд., перераб. и доп. /А.М. Никаноров. – СПб: Гидрометеиздат, 2001. – 444с.
2. Бикбулатов Э.С., Скопинцев Б.А. Оценки методов определения содержания органического углерода в природных водах по светопоглощению в ультрафиолетовой области спектра // Вопросы методологии гидрохимических исследований в условиях антропогенного влияния. Матер. XXVII Всесоюз. Гидрохимического совещ. Л.: Гидрометеиздат, 1979. Ч.1. С.108-109.
3. Скопинцев Б.А., Гончарова И.А. Использование значений отношений различных показателей органического вещества природных вод для его качественной оценки // В кн.: Современные проблемы региональной и прикладной гидрохимии. – Л., 1987. – С. 95–117.
4. Зобкова М.В., Ефремова Т.А., Лозовик П.А., Сабылина А.В. ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И ЕГО КОМПОНЕНТЫ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ ГУМИДНОЙ ЗОНЫ // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 12. – С. 115-120;
5. Попов А. И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование/ Под ред. Е. И. Ермакова. — СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. — 248 с
6. Орлов, Д.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. / Д.С. Орлов, Л.К. Содовников, И.Н. Лазовская. М.: Высшая школа. 2002. – 100 с.
7. Орлов, Д.С. Биогеохимия./ Д.С. Орлов, О.С. Безуглова. – Р-н-Д.: Феникс, 2000. – 42 с.
8. Сапожников Ю.А. Радиоактивность окружающей среды [Электронный ресурс]: теория и практика / Ю.А. Сапожников, Р.А, Алиев, С.Н. Калмыков. – 2-е изд. (эл). – М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 289 с.

9. Пономарева, В.В. Теория подзолообразовательного процесса. /В.В. Пономарева. - М. 1964. - С. 59-90.
10. Вялых, Е.А. Гумусовые вещества: образование, строение, анализ / Е.А. Вялых, С.А. Иларионов // Вестник Пермского Университета. Серия Химия. - Пермь: ПГУ, 2011. - № 1.
11. Тюрин, И.В. Органическое вещество почв и его роль. /И.В. Тюрин. -М.: Мир. 1965. 320 с.
12. Перминова, И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Автореф. дис. . д-ра химич. наук. М.: Изд-во МГУ, 2000. 50 с.
13. Левшина, С.И. Содержание и динамика органического вещества поверхностных вод бассейна р. Амур и его геоэкологическое значение (на примере Среднеамурской низменности): Автореф. дис. ... к.г.н.: Спец. 25.00.36 – Хабаровск, 2006. – 138 с.
14. Oliver B.G., Thurmann E.M., Malcom R.L. The Contribution of Humic Substances to the Acidity of Natural Waters // Geochim. Cosmochim. Acta. 1983. P. 2031-2035.
15. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 2000, 290 с.
16. Моисеенко Т.И.. ФЕНОМЕН НАРАСТАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЗАКИСЛЕНИЕ ВОД. - Т. И. Моисеенко, М. И. Дину - ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, 2015, том 460, № 5, с. 574–578
17. Моисеенко Т.И. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕССЫ ЗАКИСЛЕНИЯ ВОД В ГУМИДНЫХ РЕГИОНАХ. Т. И. Моисеенко, Н. А. Гашкинаа, М. И. Дину, В. Ю. Хорошавин, Т. А. Кремлева – Геохимия, №1 – 2017. – С.41-56
18. Моисеенко Т.И. ОСОБЕННОСТИ ЗАКИСЛЕНИЯ ВОД НА ЕВРОПЕЙСКОЙ ТЕРРИТОРИИ РОССИИ И В ЗАПАДНОЙ СИБИРИ. Т. И.

Моисеенко, Н. А. Гашкина, М. И. Дину, Т. А. Кремлева ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, том 462, № 5. – 2015., с. 582–586

19. Мартынова, Н. А. Химия почв: органическое вещество почв: учеб.-метод. пособие / Н. А. Мартынова. – Иркутск : Изд-во ИГУ, 2011. – 255 с.

20. Мур, Дж. В. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния: пер. с англ. / Дж. В. Мур, С. Рамамурти. - М.: Мир, 1987. 286с.

21. Forstner, U., Wittmann, G. T. W. Metal Pollution in the Aquatic Environment, Berlin; New York: Springer-Verlag, 1979. 486 p.

22. Веницианов, Е.В. Тяжелые металлы в природных водах. /Е.В. Веницианов, А.Г. Кочарян. – М.: ИВП РАН, 1994. С. 299–326

23. Веницианов, Е.В. Тяжелые металлы в природных водах. /Е.В. Веницианов, А.Г. Кочарян. – М.: ИВП РАН, 1994. С. 299–326

24. Мартынова, Н. А. Химия почв: органическое вещество почв: учеб.-метод. пособие / Н. А. Мартынова. – Иркутск : Изд-во ИГУ, 2011. – 255 с

25. Попов, А.Н. Исследование трансформации соединений металлов в поверхностных водах /А.Н. Попов, О.В. Беззапонная // Водные ресурсы. – 2004. – Т. 31, № 1. – С. 46–50

26. Линник, П.Н. Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и детоксикации (на примере водохранилищ Днепра) /П.Н. Линник, Т.А. Васильчук // Гидробиол. журн. – 2001. – 37, № 5. – С. 98–112.

27. Пирсон, Р. Дж. Жесткие и мягкие кислоты и основания / Р. Дж. Пирсон //Успехи химии. 1971. т. 40. в. 7, С. 1259-82.,

28. Гарновский, А.Д. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. / А. Д. Гарновский, А.П. Садименко, О.А. Осипов, Г.В. Цинцадзе. Ростов-на-Дону: РГУ, 1986. - 272 с.

29. Моисеенко, Т.И. Формирование качества поверхностных вод и донных отложений в условиях антропогенных нагрузок на водосборы с арктического бассейна. / Т.И. Моисеенко, И.В. Родюшкин. Апатиты: Изд. Кольск. науч. центр, 1996. 345с.

30. Веницианов, Е.В. Математическая модель распространения в реке гетерофазных компонентов. / Е.В. Веницианов, Ж.Н. Кудряшова //Водные ресурсы. 1980. №2. С80-91
31. Дину, М.И. Влияние процессов комплексообразования гумусовых веществ на формы миграции металлов в природных водах зон северной тайги и лесостепи Тюменской области / М.И. Дину, Т.И. Моисеенко, Т.А. Кремлева // Вестник Тюменского государственного университета. 2012а. № 12. С. 71-79.
32. Муравьев А.Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. – СПб: Кристмас, 2004. – С.
33. Скопинцев Б. А., Гончарова И. А. Использование значений отношений различных показателей органического вещества природных вод для его качественной оценки // Современные проблемы региональной и прикладной гидрохимии. Л., 1987. С. 95–117
34. Лозовик П. А., Шкиперова О. Ф., Зобков М. Б., Платонов А. В. Геохимические особенности поверхностных вод Карелии и их классификация по химическим показателям // Тр.КарНЦ РАН. Вып. 9. Петрозаводск, 2006. С. 130–143
35. Варшал Г. М. О состоянии минеральных компонентов в поверхностных водах // Проблемы аналитической химии. Т. V. М., 1977. С. 94–107.
36. Ефремова, Т.А. Лабильные органические вещества (углеводы, липиды и белки) в Онежском озере / Т.А. Ефремова, А.В. Сабылина, П.А. Лозовик // Труды Карельского научного центра РАН. – 2013. – № 6 – С. 96–104
37. Папина, Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем: Аналитический обзор / Т.С. Папина. ГПНТБ СО РАН; ИВЭП СО РАН. – Новосибирск, 2001. – 58 с. – (Сер. Экология. Вып. 62).