

Наблюдение рек

Пособие для общественного экологического мониторинга

ПРИЛОЖЕНИЕ 5. Определение биогенных элементов

Биогенными элементами (биогенами) традиционно считаются элементы, входящие в значительных количествах в состав живых организмов (азот, фосфор, сера, железо, кальций, магний, калий и другие). Вопросы контроля качества воды и экологической оценки водоемов внесли в понятие биогенных элементов более определенный смысл: к ним относят соединения, которые, во-первых, являются продуктами жизнедеятельности различных организмов и, во-вторых, являются «строительным материалом» для живых организмов. В первую очередь к ним относятся соединения азота (нитраты, нитриты, органические и неорганические аммонийные соединения), а также фосфора (ортофосфаты, полифосфаты, органические эфиры фосфорной кислоты и др.).

§ 1. Нитраты

Соединения азота в водоемах, обусловленные внешними источниками, преобразуются из одной формы в другую. Например, в течение первых часов после попадания навоза в воду обнаруживается повышенное содержание катионов аммония, потом катионы аммония переходят в нитриты, и затем почти сразу – в нитраты. Таким образом, нитраты – это накопительная характеристика и ее определение наиболее просто для общественных исследователей. Нитраты являются солями азотной кислоты.

Метод определения нитрат-анионов в воде является унифицированным и основан на визуальном сравнении окраски пробы исследуемой воды с контрольной шкалой образцов окраски водных растворов с различным содержанием нитрат-анионов.

Самый простой метод определения нитратов в пробе воды возможен при использовании индикаторной бумаги (тест-полоски). Для этого необходимо отрезать рабочий участок индикаторной полоски размером около 5х5 мм, опустить рабочий участок в анализируемую воду на 5-10 с, не снимая защитной плёнки, через 3 мин сравните окраску участка с образцами контрольной шкалы. За результат анализа принимайте значение концентрации, соответствующее ближайшему по окраске образцу шкалы (при промежуточной окраске - соответствующий интервал концентраций). Результат анализа (концентрацию нитратов) получают в мг/л. В качестве примера подобной индикаторной бумаги и шкалы можно использовать тест-системы «Крисмас+»¹



Такую тест полоску можно заказать в ООО Крисмас+!

¹ <http://u-center.info/technology-work/technol-test-sistem/test-sistem-nitrat>

Качественные индикаторные тест-полоски производятся немецкой компанией Merck².

Более точное определение нитрат-анионов основано на предварительном восстановлении цинковой пылью нитрат-анионов до нитрит-анионов с последующим образованием азокрасителя в присутствии сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина по реакции, описанной при определении нитритов.

Диапазон определяемых концентраций нитрат-анионов в воде – от 0 до 50 мг/л. Объем пробы, необходимой для анализа, составляет 6 мл.

Продолжительность выполнения анализа – не более 25 мин.

Оборудование и реактивы:

Порошок цинкового восстановителя, раствор α -нафтиламина, раствор сульфаниловой кислоты.

Пипетка-капельница на 3 мл, пробирки, градуированные на 15 мл с пробкой (2 шт.), склянки для колориметрирования с меткой «10 мл» (2 шт.), флакон для приготовления реактива на нитрат-анионы, шпатель.

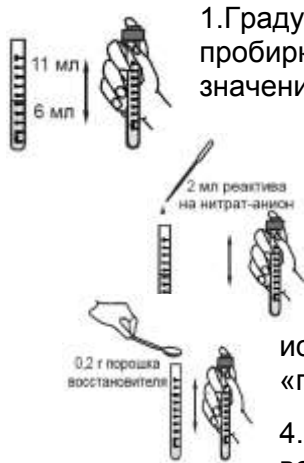
Контрольная шкала образцов окраски проб для визуального колориметрирования «Нитрат-анионы» (0–10–30–50 мг/л) из состава тест-комплекта.

Приготовление растворов и реактивов см ниже.

Подготовка к работе

Приготовление реактива на нитрат-анионы. С помощью градуированных пробирок отмеряются равные объемы растворов α -нафтиламина и сульфаниловой кислоты и смешиваются во флаконе для приготовления реактива на нитрат-анионы. Реактив готовится в количествах, необходимых для проведения анализа, и используется в день приготовления.

Выполнение анализа:



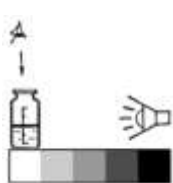
1. Градуированную пробирку ополосните несколько раз анализируемой водой. В пробирку отберите 6 мл анализируемой воды (пробы), прибавьте дистиллят до значения объема 11 мл и перемешайте.

2. К содержимому пробирки добавьте 2,0 мл свежеприготовленного реактива на нитрат-анионы, закройте пробирку пробкой и встряхните для перемешивания раствора.

3. Прибавьте в пробирку около 0,2 г порошка цинкового восстановителя, используя шпатель (0,2 г порошка заполняют шпатель на $\frac{1}{2}$ глубины, не образуя «горки»). Закройте пробирку пробкой и тщательно перемешайте.

4. Оставьте пробирку на 15 минут для полного протекания реакции, периодически встряхивая содержимое пробирки.

5. В склянку для колориметрирования перелейте раствор из пробирки до метки «10», стараясь не допустить попадания осадка в склянку.



6. Проведите визуальное колориметрирование пробы. Для этого склянку поместите на белое поле контрольной шкалы и, освещая склянку рассеянным белым светом достаточной интенсивности, определите ближайшее по окраске поле контрольной шкалы и соответствующее значение концентрации нитрат-анионов в мг/л.

Контроль точности анализа

Контроль точности при определении нитратов проводят с использованием эталонных растворов либо с использованием поверенного (образцового) нитратомера.

² <http://www.merck.ru/>

Итак, в результате проведения анализа по контрольной шкале вы получили значение концентрации нитрат-анионов в мг/л. Эта величина зачастую является индикатором загрязненности водоема.

Приготовление растворов и реактивов:

Приготовление основного раствора нитрат-аниона.

Взвешенную на аналитических весах навеску (1,6300 ±0,0010) г нитрата калия, предварительно высушенного до постоянной массы при 100– 105°С, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 мл, растворяют в 200–300 мл дистиллированной воды и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Полученный раствор содержит 1,00 мг/мл нитрат-аниона.

Раствор устойчив в течение 6 месяцев при условии хранения в холодильнике.

Приготовление стандартного раствора с концентрацией 0,05 мг/мл.

5,0 мл основного раствора с концентрацией 1,00 мг/мл пипеткой помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят раствор до метки дистиллированной водой.

Таблица 1.

Алгоритм приготовления шкалы эталонных растворов для определения растворов нитрат-аниона

Наименование раствора и порядок его использования	Количество раствора, мл					
	Номер стандартного раствора (пробы)					
	1	2	3	4	5	6
Стандартный раствор с концентрацией нитрат-анионов 0,05 мг/мл	–	1,2	2,4	3,6	4,8	6,0
Дистиллированная вода	6,0	4,8	3,6	2,4	1,2	–
Дистиллированная вода	По 5,0 мл в каждую пробу					
Реактив на нитрат-анионы	По 2 мл в каждую пробу					
Порошок цинкового восстановителя	По 0,2 г в каждую пробу					
–	Пробу переливают в склянку для колориметрирования до метки «10», не допуская попадания осадка					
Содержание нитрат-анионов в пробе, мг	0	0,06	0,12	0,18	0,24	0,30
Концентрация нитрат-анионов в пробе объемом 6,0 мл, мг/л	0	10	20	30	40	50

Эталонные растворы для определения нитрат-аниона стабильны в течение 3 месяцев при условии их хранения в герметично закрытых пробирках в затемненном прохладном месте.

Выводы.

Итак, в результате проведения анализа по контрольной шкале вы получили количество содержания нитратов в пробе воды исследуемого вами водоема. Следующий шаг – понять, о чем говорит ваш результат. Для этого, в первую очередь, необходимо проверить на соответствие существующим нормативам полученную величину. Если обнаруживается отклонение от нормы, то стоит начать поиск причины.

Повышенное содержание нитратов в воде может служить индикатором загрязнения водоема в результате распространения фекальных либо химических загрязнений (бытовых, сельскохозяйственных, промышленных). Многие минеральные удобрения содержат нитраты, которые при избыточном или нерациональном внесении в почву приводят к загрязнению

водоемов. Источниками загрязнения вод нитратами являются также поверхностные стоки с пастбищ, скотных дворов, молочных ферм и т.п. Нитраты стимулируют массовое развитие водной растительности (в первую очередь – сине-зеленых водорослей) и ускоряют эвтрофикацию водоемов.

§ 2. Соединения фосфора

Фосфор является необходимым элементом для жизни. Этот элемент участвует в круговороте веществ в водных экосистемах в естественных концентрациях.

Фосфор в природных водах существует в виде ортофосфатов, полифосфатов и органических соединений, причем преобладающей формой нахождения элемента в водной среде являются ортофосфаты. Наиболее простым является метод определения содержания ортофосфатов, результаты которого дает оценочную информацию, по которой можно делать выводы о состоянии водоема.

Определение ортофосфатов в питьевой и природной воде.

Определение является визуально-колориметрическим и основано на реакции ортофосфатов с молибдатом аммония в кислой среде. Образующийся при этом продукт далее под действием восстановителя превращается в фосфорномолибденовый комплекс, окрашенный в интенсивно синий цвет. Концентрацию ортофосфатов в анализируемой воде определяют по окраске пробы, визуально сравнивая ее с окраской образцов на контрольной шкале.

Диапазон определяемых концентраций ортофосфатов в воде при визуально-колориметрическом определении – от 0,2 до 7,0 мг/л. Определение визуально-колориметрическим методом возможно и при концентрации ортофосфатов более 7,0 мг/л после соответствующего разбавления пробы чистой водой.

Оборудование и реактивы:

Мерная склянка с делениями (5, 10, 20 мл) с пробкой, пипетка-капельница на 1 мл.

Раствор восстановителя, раствор для связывания нитритов, раствор молибдата.

Контрольная шкала образцов окраски для концентраций ортофосфатов (0; 0,2; 1,0; 3,5; 7,0 мг/л) из состава тест-комплекта или приготовленная самостоятельно.

Выполнение анализа:

1. Отберите в мерную склянку 20 мл профильтрованной или отстоянной анализируемой воды (пробы), предварительно ополоснув ее 2–3 раза той же водой.

Примечание. При ожидаемой концентрации ортофосфатов более 5 мг/л рекомендуется отбирать 5 мл пробы (склянкой) или 1 мл (шприцем-дозатором), доводя объем раствора в склянке до 20 мл чистой водой, не содержащей ортофосфатов.

2. Добавьте к пробе пипеткой-капельницей 10 капель раствора для связывания нитритов и затем шприцем-дозатором 1 мл раствора молибдата. Склянку закройте пробкой и встряхните для перемешивания раствора.

Раствор молибдата содержит серную кислоту. Соблюдайте осторожность при выполнении данной операции!

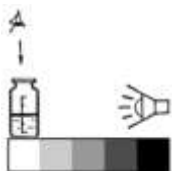
3. Оставьте пробу на 5 мин. для полного протекания реакции.

4. Добавьте к пробе пипеткой-капельницей 2–3 капли раствора восстановителя. Склянку закройте пробкой и встряхните для перемешивания раствора. При наличии в воде ортофосфатов раствор приобретает синюю окраску.

Раствор восстановителя содержит соляную кислоту. Соблюдайте осторожность при выполнении данной операции!

5. Оставьте пробу на 5 мин. для полного протекания реакции.

6. Проведите визуальное колориметрирование пробы. Для этого мерную склянку поместите на белое поле контрольной шкалы и, освещая склянку рассеянным белым светом достаточной интенсивности, определите ближайшее по окраске поле контрольной шкалы и соответствующее ему значение концентрации ортофосфатов в мг/л.



При получении результата анализа учтите разбавление пробы чистой водой, введя поправочный коэффициент (например, при разбавлении пробы в 4 раза, т.е. при отборе 5 мл анализируемой воды, полученное по шкале значение концентрации умножьте на 4). Для более точного определения концентрации ортофосфатов оптическая плотность пробы может быть измерена с помощью фотоколориметра.

Приготовление растворов и реактивов:

Раствор для связывания нитритов (10%-ный водный раствор сульфаминовой кислоты).

Взвешивают 10,0 г сульфаминовой кислоты, переносят в коническую колбу, добавляют 100 мл дистиллированной воды, тщательно перемешивают содержимое колбы. Раствор хранят в прохладном месте в склянке из темного стекла.

Раствор хлорида олова (восстановитель).

1,95 г кристаллического неветренного $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 50 мл 13,6%-ной соляной кислоты (к 18,4 мл 37%-ной концентрированной HCl добавляют 31,6 мл дистиллированной воды). Суспензию тщательно перемешивают, хранят в прохладном месте в склянке из темного стекла. Раствор устойчив в течение 1 года.

Раствор молибдата аммония.

25 г молибдата аммония 4-водного – аммония молибденовокислого $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$ – растворяют в термостойком мерном стакане на 1000 мл в 600 мл дистиллированной воды. К этому раствору осторожно, при охлаждении, добавляют 337 мл концентрированной 98%-ной серной кислоты. (Техника безопасности!) После охлаждения дополнить объем раствора до 1 л дистиллированной водой. Раствор хранят в бутылки из темного стекла с притертой пробкой. Пользоваться раствором можно через 48 часов после приготовления.

Выводы.

Итак, в результате проведения анализа по контрольной шкале вы получили количество содержания ортофосфатов в пробе воды исследуемого вами водоема.

Следующий шаг – понять, о чем говорит ваш результат. Для этого, в первую очередь, необходимо проверить на соответствие существующим нормативам полученную величину. Если обнаруживается отклонение от нормы, то стоит начать поиск причины, так как повышенное содержание ортофосфатов может говорить о неблагоприятном состоянии водоема за счет избыточного поступления в него фосфорсодержащих веществ.

Фосфаты могут поступать с водосбора в виде минеральных удобрений с поверхностным стоком полей (с гектара орошаемых земель может выносить 0,4–0,6 кг фосфора), со стоками ферм (0,01–0,05 кг/сут. на одно животное), с недоочищенными или неочищенными бытовыми сточными водами (0,003–0,006 кг/сут. на одного жителя), а также с некоторыми производственными расходами. Кроме этого, минеральные фосфаты поступают в природные воды в результате выветривания пород, содержащих ортофосфаты (апатиты и фосфориты).