

В. А. ПРИКЛОПСКИЙ
Ф. Ф. ЛАПТЕВ



ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
И
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ
ПОДЗЕМНЫХ ВОД



ГОСГЕОЛИЗДАТ
1949

557.491;58:54

п-75

В. А. ПРИКЛОНСКИЙ и Ф. Ф. ЛАПТЕВ

РУКОВОДСТВО
ПО ИЗУЧЕНИЮ
ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
И
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
ПОДЗЕМНЫХ ВОД

8338
7514



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МИНИСТЕРСТВА ГЕОЛОГИИ СССР
МОСКВА 1949 ЛЕНИНГРАД



АННОТАЦИЯ

В настоящем руководстве дается краткая характеристика главнейших физических свойств и химического состава подземных вод, а также инструктивные указания по отбору и консервированию проб воды. Оно содержит, кроме того, описание методов полевых гидрохимических анализов, способов обработки результатов этих анализов при гидрогеологических и инженерно-геологических исследованиях и методики составления гидрохимических карт. Попутно излагаются принципы оценки воды для хозяйственных и промышленных целей.

Книга предназначена для работников геологических, гидрогеологических и инженерно-геологических партий и других специалистов, которым приходится иметь дело с полевыми анализами вод и с оценкой пригодности воды для ее технического и хозяйственного использования.

Редактор *Ф. П. Харченко*

Технич. редактор *А. И. Красновская*

Сдано в набор 9/VIII-48 г.
Формат 60x92
Тираж 3000

Подписано к печати 11/XII-48 г.
А 11145
Заказ № 694

Печ. листов 13+5 вкл.
Уч. изд. листов 14,25

Типография Картфабрики Госгеолиздата

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее руководство представляет собой переработанную и значительно дополненную книгу В. А. Приклонского («Изучение физических свойств и химического состава подземных вод»), изданную в 1935 г. В соответствии с указаниями ученого совета ВСЕГИНГЕО, в книгу введены две новые главы, написанные Ф. Ф. Лаптевым: глава III — «Отбор и консервирование проб воды и полевые лаборатории», содержащая инструктивные указания по отбору и сохранению проб воды и краткое описание отечественных типов полевых гидрохимических лабораторий, разработанных в последние годы, и глава VII — «Методы анализа воды для полевых и полустационарных условий работы», кратко излагающая современные методы анализа воды, принятые в Советском Союзе.

В связи с указанными дополнениями и переработкой, характер и направление книги изменены. Если в книге В. А. Приклонского большое внимание было обращено на общие вопросы формирования химического состава подземных вод, то в настоящем руководстве этим вопросам уделено значительно меньшее внимание, причем изложены они, соответственно, очень кратко. За последние годы советскими гидрогеологами (Г. Н. Каменский, Н. К. Игнатович, А. М. Овчинников, Ф. А. Макаренко, А. И. Силин-Бекчурин, Н. А. Максимович и др.) проделана огромная работа, в частности по изучению процессов формирования химического состава подземных вод. По этим вопросам в СССР имеется сейчас весьма обширная литература, поставившая нашу страну в этой области впереди других стран. Однако при переработке соответствующих глав авторы не ставили себе задачей дать подробное изложение современных взглядов на формирование химического состава подземных вод, для чего потребовалось бы значительное увеличение объема книги. Назначение настоящего руководства более скромное: дать инженеру-гидро-

геологу и инженеру-геологу основные инструктивные указания по изучению и оценке подземных вод в различных случаях их практической деятельности, за исключением случаев использования подземных вод в лечебных целях и как промышленного сырья. По этим вопросам следует обращаться к соответствующей специальной литературе.

Авторы весьма признательны Н. Н. Славянову, взявшему на себя труд просмотреть рукопись и сделавшему много ценных указаний и дополнений, учтенных при окончательном редактировании книги, а также Н. И. Спицыну, советами и указаниями которого авторы воспользовались при описании методов анализа.

Работа по составлению настоящей книги распределялась между авторами следующим образом: В. А. Приклонским написаны главы I, II и V, а также частично глава VI (гл. VI, 2—5); Ф. Ф. Лаптевым — главы III, IV, VII и частично глава VI (гл. VI, 1 и 6).

ГЛАВА I

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

§ 1. Изучение физических свойств и химического состава подземных вод производится при гидрогеологических и инженерно-геологических исследованиях, а также при общегеологических исследованиях и разведке полезных ископаемых. В каждом из этих случаев количество и объем отбираемых проб воды и тип анализа должны строго отвечать характеру и цели исследований. Поэтому начальник партии должен отчетливо представлять себе задачи, которые предполагается разрешить путем определения физических свойств воды и ее химического состава.

В зависимости от выбранного типа анализа назначается необходимый объем каждой пробы и способ ее консервирования. При сдаче отобранных проб воды в лабораторию начальник партии обязан в сопроводительном письме подробно указать, какие именно определения и какими методами требуется выполнить. В виде исключения допускается замена указания на характер и методику анализа достаточно подробной характеристикой целевого назначения исследований и задач, подлежащих разрешению на основании данных анализа. В этом случае тип анализа и методы определения выбираются лабораторией, которая руководствуется при этом полученными от начальника партии сведениями. Последний должен отчетливо представлять себе, что отсутствие ясности в вопросе о целевом назначении анализа, а следовательно и о его типе, может или привести к излишним затратам в случае производства ненужных определений или, наоборот, к неполноте аналитических данных и к невозможности вследствие этого решить поставленные перед исследованиями задачи.

§ 2. В зависимости от целевого назначения исследований и характера воды могут применяться анализы следующих видов:

1. Физический анализ, заключающийся в определении физических свойств воды — температуры, прозрачности, цвета, запаха, вкуса, количества взвешенных веществ, а также электропроводности и радиоактивности.

2. Химический анализ веществ, присутствующих в воде в растворенном виде и образующих или истинные растворы или коллоидные растворы.

3. Химический анализ присутствующих в воде газов (газовый анализ).

4. Бактериологический анализ, заключающийся в определении присутствующих в воде бактерий, причем различают *количественный* бактериологический анализ *для определения общего числа* бактерий в определенном объеме воды и *качественный* бактериологический анализ, *устанавливающий, какие именно виды* бактерий присутствуют в воде.

5. Микробиологический или биологический анализ, имеющий целью определить присутствие в воде животных и растительных микроорганизмов, как свободно плавающих в воде (зоо-фитопланктон), так и живущих в прикрепленном состоянии (бентос).

При обычных гидрогеологических и инженерно-геологических исследованиях наиболее часто производятся анализы двух первых видов. Газовый анализ выполняется по специальному заданию для характеристики некоторых типов минеральных (лечебных) вод (CO_2 , H_2S , N_2 и др.) или агрессивной способности воды при инженерно-геологических исследованиях (свободная и агрессивная углекислота). Бактериологический анализ производится также по специальному заданию для санитарной оценки питьевых вод. Что касается микробиологического анализа, то его производят обычно только для характеристики поверхностных водоемов.

§ 3. При назначении типа анализа и определении числа проб следует руководствоваться общими соображениями, приведенными в § 4—9 инструкции, а также нормами оценки воды, данными в главе VI.

§ 4. При региональной комплексной геологической или общей гидрогеологической съемке, проводимой на значительной площади, основными задачами являются: получение общей гидрогеохимической характеристики района с выделением основных химических типов подземных вод и областей их распространения, установление зависимости химического состава и физических свойств подземных вод от естественно-исторических особенностей района, выяснение источников и причин

минерализации подземных вод, взаимоотношения подземных вод и вмещающих их горных пород, а также связи отдельных водоносных горизонтов между собой и с поверхностными водами.

В результате проведенных исследований составляются гидрогеохимические карты района с объяснительными записками. Основным типом анализа является в этом случае полевой анализ, выполняемый с помощью походных гидрогеологических лабораторий. Современные советские лаборатории этого рода позволяют получать в короткий срок и при небольших затратах достаточно точные массовые анализы воды для площадной гидрогеохимической характеристики района и выделения основных химических типов подземных вод (табл. 1, типы I и II).

Кроме массовых полевых анализов, для более точной количественной характеристики воды следует отобрать из каждого типа воды по 2—3 пробы и сдать их для более подробного анализа в химическую лабораторию стационарного характера (табл. 1, типы III и IV).

Таблица 1

Типы анализов

Тип анализа	Требуемые определения	Характеристика анализа
I	Физические свойства, жесткость в немецких градусах, Cl' , SO''_4 , HCO'_3 , pH, качественно $Fe'' + Fe'''$, NO'_2 *, NH_4 *.	Наиболее простой анализ, применяющийся при массовых определениях для предварительной характеристики подземных вод района. Производится в полевых условиях с помощью походной гидрохимической лаборатории. Не дает возможности произвести контроль анализа. Содержание щелочно-земельных элементов получается суммарно. Сумма щелочей вычисляется по разности
II	Физические свойства, Cl' , SO''_4 , HCO'_3 , Ca'' , Mg'' , pH, CO_2 (своб.) сухой остаток **, Fe'' , Fe''' , NO'_3 , NO'_2 *, NH_4 *; окисляемость по Жубелю*	Более точный анализ, применяющийся при массовых определениях для характеристики подземных вод района. Может производиться как в полевых условиях—на базе партии, так и более точными методами—в стационарных лабораториях. Не дает возможности произвести контроль анализа по сумме эквивалентов анионов и катионов. Сумма щелочей вычисляется по разности

Тип анализа	Требуемые определения	Характеристика анализа
III	Физические свойства, Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , R_2O_3 , NH_4^+ , SiO_2 , рН окисляемость, свободная и агрессивная CO_2 , H_2S ,*** сухой остаток	Полный анализ, применяющийся для подробной характеристики окончательно установленных типичных вод района на специально-отобранных пробах объемом не менее 2 л. Производится в стационарных лабораториях. Позволяет произвести контроль как по сухому остатку, так и по суммам миллиграмм-эквивалентоо катионов и анионов
IV (специальный)	Специальные определения по особому заданию в соответствии с целевым назначением исследований, в частности с нормами оценки воды в тех или иных целях	Специальные анализы, производимые для определения других (сверх перечисленных в предыдущих типах) и редко встречающихся элементов, или специальные сокращенные анализы с определением только некоторых, особо указываемых элементов в соответствии с целевым назначением исследований. Специальные анализы производятся: 1) на основании данных обычных полных анализов, если сумма катионов сильно отличается от суммы анионов, что указывает на присутствие в воде других, не определенных обычным анализом, элементов (например, тяжелых металлов в рудничных водах), и 2) в соответствии с характером изысканий по специальному заданию

* Определяются в случае необходимости дать оценку воде как питьевой.

** Определяется, если позволяет оборудование лаборатории (имеются аналитические весы, нагревательные приборы и т. д.).

*** Определяется количественно в случае обнаружения его по запаху.

§ 5. Если геологическая съемка производится в районе рудных месторождений и имеет целью выяснение закономерности оруденения и поиски новых промышленных месторождений руд, изучение химического состава воды может явиться дополнительным поисковым признаком. В этом случае, кроме обычных анализов, производятся специальные

химические анализы проб воды с определением в них тех или иных тяжелых металлов или редких элементов в соответствии с характером оруденения района. При поисках радиоактивных руд определяют радиоактивность подземных вод.

§ 6. При специальных гидрогеологических работах, проводимых с целью использования подземных вод как источника водоснабжения питьевой, технической или оросительной водой, производятся специальные анализы с определением тех составляющих, которые вредны с точки зрения использования воды в тех или иных целях и входят в соответственные нормы оценки качества воды (глава VI). При оценке воды для питьевого водоснабжения особое значение приобретает вопрос о загрязнении ее органическими соединениями (см. § 61).

§ 7. При специальных гидрогеологических работах, проводимых с целью использования подземных вод в качестве источника промышленного сырья (например, рассолов для добычи поваренной соли или калийных солей, иодо-бромных вод и т. п.), производятся специальные анализы с точным определением содержания тех элементов, которые предполагается добывать из подземной воды. Данные анализов используются в этом случае для подсчета запасов намеченного к добыче элемента.

§ 8. При гидрогеологических исследованиях, проводимых для оценки подземных вод с лечебной точки зрения (так называемых минеральных вод), производятся специальные анализы с определением, кроме обычных, также и редко встречающихся в подземных водах элементов и газов, которые хотя и присутствуют в них в небольших количествах, но оказывают то или иное лечебное действие (например, соли лития, иода, брома, углекислота, сероводород и т. п.). Особое значение при изучении минеральных вод имеют термометрические наблюдения и газовый анализ.

§ 9. При инженерно-геологических исследованиях химические анализы, кроме общей характеристики и оценки гидрохимических условий района, производятся в целях оценки возможности агрессивного воздействия воды на бетонные, а иногда также и на металлические части сооружений (глава VI). В связи с этим особое значение приобретает определение величин рН и содержания в воде свободной и агрессивной углекислоты. В других случаях приходится оценивать возможность закупорки дренажных сооружений, главным образом за счет выделения окислов железа и травертина.

Наконец, специальные химические анализы производятся иногда для прогноза изменения свойств глинистых и других пород под влиянием изменения физико-химических условий.

Они часто сопровождаются изучением емкости обмена и состава поглощенных катионов в глинах и более подробно рассматриваются в руководствах по грунтоведению.

§ 10. Химический состав подземных вод испытывает изменения во времени. Для качественной и количественной оценки этих изменений следует отбирать пробы воды из одного и того же пункта последовательно через определенные промежутки времени по крайней мере в течение года. При назначении сроков отбора проб следует исходить из общего режима подземных вод, и прежде всего из колебания их уровня или дебита источников, с таким расчетом, чтобы охарактеризовать все типичные точки кривой режима (например, высокое, среднее и низкое стояние грунтовых вод, максимальный, средний и минимальный дебит источника и т. п.). Изучение изменений химического состава подземных вод должно, таким образом, сопровождаться систематическими наблюдениями за другими элементами режима (за колебанием уровня воды в скважинах, дебитом источников, расходом откачиваемой воды из эксплуатационных скважин и т. п.). Следует помнить, что правильно истолковать результаты химического анализа последовательно отобранных из одного и того же пункта проб воды можно только в том случае, если известны не только геологическое строение района и условия залегания подземных вод, но также условия их питания и режим. Следует также учитывать, что изменения химического состава подземных вод во времени могут обуславливаться не только естественными, но и искусственными факторами. Так, известны случаи осолонения воды при усиленной откачке ее из скважины в условиях залегания пресной воды поверх соленой (морские острова и побережья); резкие изменения химического состава воды наблюдаются также на участках искусственного закрепления плавучих грунтов химическими способами, в местах сброса отработанных технических или нефтяных промышленных вод и т. п.

ГЛАВА II

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ И ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

§ 11. Растворяющая способность воды очень велика. Поэтому природные воды всегда содержат те или иные примеси, представляя собой природные растворы. Даже наиболее чистая дождевая вода содержит в растворе некоторые вещества, захваченные ею из воздуха (углекислоту, кислород). Растворенные в воде вещества (особенно газы) часто усиливают растворяющую и разлагающую способность природных вод.

§ 12. Среди веществ, присутствующих в подземных водах, можно выделить следующие основные группы:

1) газы, выделяющиеся в виде пузырьков при изменении физико-химических условий среды;

2) вещества, находящиеся в воде в виде ионов, образующие истинные растворы;

3) вещества, находящиеся в воде в виде коллоидных частиц и образующие неустойчивые коллоидные растворы (золи), которые легко выделяют коллоидно-растворенное вещество в виде геля;

4) твердые вещества, не растворимые в воде в данных условиях и находящиеся во взвешенном состоянии в той или иной степени раздробления (суспензии и механические взвеси);

5) микроорганизмы, растительные и животные, среди которых особое значение имеют бактерии и некоторые водоросли, обычно свидетельствующие о загрязненности воды органическими веществами и о непригодности ее для использования в целях водоснабжения.

§ 13. Протекая в земной коре по порам и трещинам горных пород в разнообразных термодинамических и геохимических условиях и взаимодействуя с окружающей их средой, подземные воды изменяют свой состав и свойства — метаморфизуются. Поэтому состав и свойства подземных вод могут быть весьма изменчивы как в пространстве (в горизонтальном и вертикальном направлениях), так и во времени.

§ 14. Процессы метаморфизации изменяют первоначальный состав подземных вод. Направление изменения зависит от начального состава воды, обусловленного ее происхождением, и от характера метаморфизующих процессов. Это направление будет различным для разных генетических типов вод. Так, для вод морского происхождения (так называемых погребенных вод) основным процессом метаморфизации обычно является процесс постепенного разбавления и вытеснения их пресными инфильтрационными водами, сопровождающийся часто катионным обменом между водой и поглощающими породами (вытеснение натрия кальцием с переходом первого в воду), в результате чего появляются щелочные воды.

Для вод атмосферного происхождения характерным процессом является выщелачивание пород с постепенным увеличением общей минерализации воды.

Многие из переносимых водой продуктов химического выветривания в значительной степени задерживаются на суше. Так, из общего количества образующегося в процессах выветривания калия только 0,002% его, несмотря на хорошую растворимость в воде калийных солей, достигает моря. Среди катионов в пресных водах суши господствует кальций, но миграция последнего ограничивается слабой растворимостью его главнейших солей (CaCO_3 , $(\text{CaMg})\text{CO}_3$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Достигая моря, кальций энергично вовлекается в биохимические и коллоидные процессы и, выделяясь из воды, уступает свое место натрию и магнию.

§ 15. В каждый данный момент и в данном месте подземная вода находится в определенном взаимодействии с вмещающей ее породой. Это взаимодействие может выражаться:

1) в увеличении содержания в воде различных веществ с постепенным возрастанием ее общей минерализации, (§ 16),

2) в выделении из воды содержащихся в ней веществ, причем общая минерализация может или уменьшаться или оставаться постоянной (§ 17),

3) в качественном изменении состава растворенных в воде веществ (§ 18).

§ 16. Увеличение содержания в подземной воде различных веществ происходит главным образом за счет выщела-

чивания вмещающих ее горных пород, растворения газов, а также испарения воды. Выщелачивание пород происходит или путем прямого растворения в воде тех или иных минералов или путем гидролитического разложения минералов, прямо не растворимых в воде. Первую группу, т. е. группу растворимых в воде минералов, составляют так называемые простые соли, являющиеся, по преимуществу, вторичными минералами — продуктами выветривания первичных минералов изверженных пород. По своему составу вторичные растворимые в воде минералы являются главным образом щелочными (Na, K) и щелочно-земельными (Ca, Mg) солями соляной, серной и угольной кислот. Сюда относятся, например, галит NaCl, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а также менее растворимые соли — кальцит CaCO_3 , доломит $(\text{Ca, Mg})\text{CO}_3$ и др. Растворимость их, как это видно из табл. 2, 3, 4 и 5,

Таблица 2

Растворимость главнейших солей в чистой воде при 18° С

Окислы	NaCl	Na_2SO_4	Na_2CO_3	KCl	K_2SO_4	K_2CO_3	MgCl_2	MgSO_4	CaCl_2	CaSO_4
В г/л	328,6	168,3	193,9	329,5	111,1	1080,0	558,1	354,3	731,9	2,0
В молях в 1 л	5,42	1,15	1,8	3,9	0,62	5,9	5,1	2,8	5,4	0,015

Таблица 3

Растворимость гипса в растворах NaCl

Автор	Содержание NaCl в 1 л		Растворимость CaSO_4 в 1 л	
	мг-экв	г	мг-экв	г
	Орлов	85,5	4,95	47,5
"	171,0	9,92	49,5	3,37
"	342,0	19,84	62,7	4,25
"	513,0	29,75	67,2	4,57
"	684,0	39,67	77,6	5,28
"	850,0	49,30	82,0	5,58
"	1710,0	99,18	96,2	6,54
"	2565,0	148,77	94,4	6,42
"	3420,0	198,36	83,8	5,90
Ландольт	0	0	29,6	2,01
Вант-Гофф	4510,0	261,58	69,9	4,75

Растворимость CaCO_3

Содержание CO_2 в воздухе по объему %	Давление CO_2 ат	Содержание других солей в во- де		Температу- ра $^{\circ}\text{C}$	Раствори- мость CaCO_3		Примечание
		г/л	мг- экв/л		г/мгд-экв/л		
1. В воде, не содержащей солей							
0,00	—	—	—	16	0,0131 0,26		Воздух, лишенный CO_2
0,03	—	—	—	0	0,080 1,60		
0,03	—	—	—	16	0,0334 1,25		Среднее содержание CO_2 в атмосфере
0,03	—	—	—	30	0,0525 1,05		
0,30	—	—	—	16	0,1334 2,6		Среднее содержание CO_2 в почвенном воздухе
1,00	—	—	—	16	0,2029 4,05		Высокое содержание CO_2 в почвенном воздухе
10,00	—	—	—	16	0,4700 9,3		Раствор, насыщенный CO_2 при атмосферном давлении
100,00	1,0	—	—	16	1,0986 21,0		
—	10,0	—	—	18	2,56 51,0		
—	25,0	—	—	18	3,42 68,3		
—	35,0	—	—	18	3,80 75,9		
—	56,0	—	—	18	3,93 78,5		
—	56,0	—	—	55	2,50 50,0		
—	56,0	—	—	55	2,50 50,0		
2. В растворе NaCl							
0,03	—	50,6	835	16	2,93 56,0		Максимальная растворимость
0,03	—	465,0	4530	16	0,0634 1,25		
3. В растворе Na_2SO_4							
0,03	—	140,0	1970	25	6,50 130		

различная и зависит от температуры и присутствия других веществ. Растворимость той или иной соли обычно падает в присутствии другой соли, содержащей общий с первой ион, и повышается в присутствии другой соли, не имеющей ионов, общих с первой солью.

Таблица 5

Растворимость $MgCO_3$ в зависимости от температуры в 1 л воды, насыщенной CO_2

Температура °С	Давление мм	Растворимость $MgCO_3$ г/л	Температура °С	Давление мм	Растворимость $MgCO_3$ г/л
13,4	751	28,45	70,0	765	8,1
19,5	763	25,79	82,0	765	4,9
29,3	762	21,94	90,0	765	2,4
46,0	764	15,7	100,0	765	0,0

Количество растворенных в подземных водах газов также очень изменчиво и зависит от температуры, давления и насыщенности воды другими растворенными в ней веществами.

С повышением температуры (табл. 6), уменьшением давления или увеличением содержания других солей растворимость

Таблица 6

Растворимость кислорода и углекислоты в воде при нормальном атмосферном давлении

Температура °С	Кислород (O)		Углекислота (CO_2)	
	мг/л	см ³ /л	мг/л	см ³ /л
0	14,56	10,19	3 343	1 713
10	11,25	7,87	2 316	1 194
15	10,05	7,04	1 939	1 019
20	9,09	6,36	1 689	878

газа падает и он выделяется из раствора. Так, растворимость кислорода в морской воде с содержанием солей 35 г/л снижается, примерно, на 20% по сравнению с растворимостью его в пресной воде.

Среди нерастворимых, но гидролитически разлагаемых водой минералов наибольшее значение имеют разнообразные силикаты, алюмосиликаты и феррисиликаты, составляющие около 75% всех минералов земной коры. При выветривании в присутствии воды и углекислоты они, в первую очередь, отдают заключающиеся в них основания (Na, K, Ca, Mg), заменяя их водородом, всегда присутствующим в воде. Переходя в раствор, основания или соединяются с CO_2 , образуя

углекислые и двууглекислые соли, или при соответствующих условиях дают серноокислые и хлористые соли. При пересыщении раствора эти соли выделяются в твердом виде. Кроме оснований, разлагающиеся при гидролизе породы отдают воде часть содержащихся в них Si, Al, Fe, переходящих в раствор главным образом в виде коллоидов.

§ 17. Обогащение породы за счет выделения из воды растворенных в ней веществ совершается прежде всего в отношении труднорастворимых в воде простых солей, в первую очередь CaCO_3 и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также коллоидных составляющих, главным образом окислов Si, Fe и Al. При известных условиях из воды могут выделиться и другие минералы, многие из которых образуют рудные месторождения.

Главнейшими причинами выпадения из воды присутствующих в ней растворенных веществ являются:

1) увеличение общей минерализации воды благодаря, например, процессу испарения при неглубоком залегании грунтовых вод в условиях засушливого климата, когда некоторые труднорастворимые соли образуют насыщенные в данных условиях растворы и, выделяясь из этих растворов, дают начало разнообразным засоленным породам и почвам;

2) взаимодействие вод разного состава при их смешивании;

3) полное или частичное удаление присутствующих в воде газов, удерживавших в растворе те или иные соединения, например, выпадение CaCO_3 при уменьшении содержания в воде CO_2 (табл. 4);

4) изменение реакции воды, обуславливающее, например, последовательное выделение из раствора гидроокисей металлов (табл. 7 и 8);

Таблица 7

Значение pH при осаждении гидроокисей металлов из разбавленных растворов

Гидроокиси металлов	Значение pH	Гидроокиси металлов	Значение pH
Железо (Fe^{+++})	Около 2,0	Свинец	6,0
Алюминий	4,1	Никель	6,7
Цинк	5,2	Кобальт	6,8
Хром	5,3	Марганец (Mn^{++})	Около 8,7
Медь	5,3	Магний	10,5
Железо (Fe^{++})	5,5		

Таблица 8

Значение рН при осаждении гидроокисей железа и алюминия из различных растворов

Анион, с которым связан ион Al^{+++} или Fe^{+++}	Значение рН, при котором Al^{+++} и Fe^{+++} нацело выпадают из раствора в виде гидроокисей	
	Al^{+++}	Fe^{+++}
$PO_4^{''''}$	3,2	—
$SO_4^{''}$	4,8	3,8
Cl'	5,8	5,5
NO_3'	6,0	5,4

5) изменение содержания в воде кислорода (окислительно-восстановительного потенциала), переводящего некоторые элементы из одной степени окисления в другую, характеризующуюся меньшей растворимостью (например, окисление закисных соединений железа или марганца, с выделением из воды труднорастворимых гидратов окисей);

6) изменение температуры воды, влияющее на растворимость многих минералов и газов;

7) обменные реакции между водой и породой, сопровождающиеся появлением в растворе новых труднорастворимых соединений с последующим выпадением их из раствора;

8) явления коагуляции коллоидно растворенных веществ;

9) биохимические реакции.

§ 18. Качественное изменение состава растворенных в воде соединений без заметного изменения общей минерализации происходит чаще всего в отношении катионов щелочей (Na, K) и щелочных земель (Ca, Mg), вступающих в обменные реакции с катионами поглощающего комплекса глинистых пород. Сюда же можно отнести биохимический процесс восстановления сульфатов органическим веществом (битумами), обуславливающий образование хлоридно-натриево-кальциевых вод, характерных для нефтяных месторождений и часто называемых хлоркальциевыми водами.

§ 19. При общей гидрогеохимической характеристике района одной из важнейших задач является выяснение характера взаимодействия подземных вод с вмещающими их породами. Так как характер этого взаимодействия может меняться во времени в связи с изменением общих физико-геологических и геохимических условий района, то следует, по возможности, стремиться к выяснению изменения взаимодействия воды с породой в прошлые геологические эпохи (палеогидрогеохимические исследования).

§ 20. Можно думать, что в природных водах вообще присутствуют все известные химические элементы. Однако большинство из этих элементов содержится в подземных водах в столь ничтожных количествах, что практически никакого значения не имеет. Этим объясняется то, что при обычных химических анализах подземных вод возможно ограничиваться определением только немногих элементов, присутствующих в подземных водах в более или менее значительных количествах. К таким составляющим относятся в первую очередь Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Cl^- , SO_4^{--} и HCO_3^- , а из газов — CO_2 .

§ 21. Общее содержание растворенных в подземных водах веществ или так называемая общая минерализация воды, будучи обусловлена целым рядом переменных факторов, колеблется в чрезвычайно широких пределах — от нескольких десятков миллиграммов до нескольких сотен граммов на 1 л воды. Практически при общей минерализации более 2—3 г на 1 л вода становится непригодной для использования в целях водоснабжения.

§ 22. С точки зрения общей минерализации подземные воды подразделяются, по Вернадскому, на следующие виды:

1) пресные (слабо минерализованные), с общей минерализацией менее 1 г на 1 л;

2) соленые (значительно и сильно минерализованные), с общей минерализацией от 1 до 50 г на 1 л, и

3) рассолы (очень сильно минерализованные воды), с общей минерализацией > 50 г на 1 л.

§ 23. Подземные воды, обладающие лечебными свойствами, называются минеральными водами, хотя они часто имеют весьма небольшую общую минерализацию (менее 1—2 г на 1 л). Лечебное действие минеральных вод обуславливается присутствием в них более или менее значительных количеств некоторых составных частей, не встречающихся или встречающихся в ничтожных количествах в обычных подземных водах (например, CO_2 в нарзанах, H_2S в сероводородных источниках, железо и мышьяк в соответствующих железистых и мышьяковистых источниках и т. д.).

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

§ 24. К физическим свойствам подземных вод, определяемым при гидрогеологических и инженерно-геологических исследованиях, относятся: температура, прозрачность, цвет, запах, вкус, иногда также электропроводность и радиоактивность.

§ 25. Температура подземных вод колеблется в широких пределах (более 100°C) в зависимости от условий питания и

термодинамических и физико-геологических условий, в которых происходит циркуляция их на различных глубинах.

Наиболее низкие температуры наблюдаются у подземных вод в районах вечной мерзлоты и на высоких горных цепях в области вечных снегов. Наиболее высокой температурой обладают подземные воды, поднимающиеся с значительных глубин или циркулирующие в молодых вулканических областях. Иногда подземные воды бывают переохлаждены (с температурой ниже 0°C), например, в районах вечной мерзлоты, или, наоборот, перегреты (свыше 100°C), например, в исландских и японских гейзерах.

Обычно температура неглубоких подземных вод средних широт колеблется в зависимости от климатических и геологических условий в пределах от 5 до 20°C .

Температура подземных вод изменяется во времени. Периодические колебания температуры в течение года наблюдаются у неглубоких подземных вод, залегающих в зоне суточных и годовых колебаний температуры. Ниже слоя постоянной годовой температуры температура подземных вод для каждого горизонта в отдельности постоянна во времени и повышается с глубиной.

§ 26. Прозрачность подземных вод зависит от примеси взвешенных веществ (минерального и органического происхождения) и коллоидов (например, гидрата окиси железа). Тонкая муль обуславливает опалесценцию воды, придавая ей опаловый оттенок. Подземные воды в большинстве случаев прозрачны, чем они отличаются от поверхностных, особенно текущих вод.

Прозрачность воды в зависимости от условий питания и циркуляции может меняться во времени (например, при циркуляции воды по трещинам, в карстовых областях и т. п.).

§ 27. Цвет подземных вод зависит от химического состава и иногда может сильно отличаться от небесно-голубого цвета химически чистой воды. Так, болотные воды часто окрашены в желтый цвет от присутствия органических гуминовых соединений; жесткие воды имеют голубоватый оттенок, закисные соли железа сообщают воде зеленовато-голубую окраску; свободная сера, получающаяся при окислении сероводорода, придает воде голубой цвет. В большинстве же случаев подземные воды бесцветны.

§ 28. Некоторые подземные воды обладают характерным запахом. Так, болотные воды, богатые гуминовыми веществами, обладают особым болотным запахом; тухлый запах сообщает воде присутствующий в ней сероводород; вода в

старых нечищенных колодцах с деревянными гниющими срубами имеет неприятный затхлый запах и т. д.

В большинстве же случаев подземные воды лишены запаха.

§ 29. Вкус подземным водам придают присутствующие в них посторонние примеси и растворенные соединения. Особенно разнообразие вкусовых свойств обладают сильно минерализованные грунтовые воды засушливых областей, подземные воды соленосных отложений и минеральные воды с лечебными свойствами, характеризующиеся присутствием специфических ингредиентов.

Вкусовые ощущения зависят от чувствительности вкусовых нервов человека, температуры воды (при повышении температуры влияние присутствующих в воде солей на ее вкус усиливается) и от качества и количества растворенных в воде веществ. Вкус воды может быть приятный (например, от небольшого содержания солей кальция и магния, углекислоты и пр.) или неприятный, а в зависимости от концентрации растворенных веществ — неопределенный, едва ощущаемый (граница ощущения), ясно воспринимаемый, но не вполне определенный (граница восприятия) и вполне определенный, хорошо распознаваемый (граница вкусовой оценки пригодности воды).

Различные соединения вызывают неодинаковые вкусовые ощущения и различимы при разных концентрациях. Так, сладковатым вкусом обладают воды с большим содержанием органических веществ; соленый вкус вызывает хлористый натрий, горьким вкусом воды обязаны наличию в растворе сульфатов магния и натрия; кислый вкус имеют воды, циркулирующие в породах с присутствием квасцов; ржавый или чернильный вкус обуславливают соли железа; мягкие воды имеют вялый неприятный вкус.

По способности вызывать вкусовые ощущения анионы располагаются в следующем (убывающем) порядке: гидроксильный ион, нитратный ион, хлор-ион, гидро-карбонатный ион, сульфат-ион. Из катионов наименьшей способностью вызывать вкусовые ощущения обладает ион аммония; натрий ощущается сильнее калия; магний сильнее кальция; железо сильнее марганца. Свободная углекислота в количестве, превышающем 100 мг/л, сильно понижает способность солей вызывать вкусовые ощущения.

Лишенная растворимых соединений вода менее приятна на вкус, чем с небольшим их содержанием.

§ 30. Электропроводность подземных вод обусловлена содержанием в них электролитов. Так как при этом род

солей, обычно присутствующих в подземной воде, особой роли не играет, определение электропроводности воды дает возможность приблизительно судить об общем содержании солей, позволяя быстро и легко регистрировать незначительные колебания общей минерализации во времени посредством особых регистрирующих приборов.

Для пресных вод величина электропроводности колеблется в пределах от 33×10^{-5} до $1,3 \times 10^{-3}$ ом на 1 см³.

§ 31. Радиоактивность подземных вод обуславливается присутствием в них газообразной эманации, наряду с которой иногда присутствует также и незначительное количество радиевых солей.

За редкими исключениями все подземные воды в той или иной степени радиоактивны.

Радиоактивная сила подземных вод сильно меняется во времени в зависимости, в частности, от метеорологических условий. Газообразная эманация удаляется при движении воды или при взбалтывании. В обычной воде содержание радиоактивных веществ очень не велико и практического значения не имеет.

Радиоактивная сила воды выражается в единицах Махе (М. Е.) или в эманах. Единица Махе — это такая концентрация эманации радия в 1 л, которая дает ток насыщения в 0,001 электростатической единицы. Единица Махе равна приблизительно 3,6 эмана, или 10^{-3} электростатическим единицам. Считается, что при 3,5 М. Е. уже получается лечебный эффект.

В настоящее время применяют искусственные радиоактивные воды с радиоактивностью до 200 М. Е.

3. РАСТВОРЕННЫЕ В ВОДЕ ГАЗЫ

§ 32. Присутствующие в подземных водах газы имеют большое значение: в геохимическом отношении — изменяя свойства воды как растворителя горных пород, в лечебном отношении — действуя на человеческий организм, и в техническом отношении — часто оказывая разрушающее действие на строительные материалы и сооружения.

§ 33. Среди газов, присутствующих в подземных водах, главнейшими являются: углекислота (CO₂), кислород (O₂), азот (N₂), метан (CH₄), пары воды (H₂O), сероводород (H₂S), водород (H₂).

Практически при обычных гидрогеологических и инженерно-геологических исследованиях из этих газов определяются только углекислота, кислород и сероводород. Воды, содержащие значительное количество углекислоты, большей

частью имеют кислую реакцию; воды, содержащие кислород, действуют окисляюще, а содержащие сероводород — восстанавливающе.

Н. Н. Славянов приводит следующую краткую характеристику газового состава природных вод:

«Поверхностные слои морской воды характеризуются углекисло-азотно-кислородным газовым составом. В замкнутых глубоких морях при отсутствии правильной циркуляции глубокие зоны пересыщены углекислотой, а иногда газированы сероводородом (Черное море, норвежские фиорды). Реки и озера — углекисло-азотно-кислородные. Воды луж и некоторых пресных бассейнов иногда имеют неустойчивый кислородно-азотный характер (бедны углекислотой). Почвенная влага имеет обычно углекисло-азотно-кислородный характер. Близкие к поверхности грунтовые воды того же типа. Впрочем, в них иногда присутствует сероводород; он является признаком заражения воды органическими остатками, представляет временную неустойчивую составную часть и быстро окисляется.

С глубиной в подземных водах количество кислорода уменьшается. Таким образом, кислород — функция глубины, и существует определенная кислородная граница, ниже которой, в подземной воде растворенного кислорода нет. Иногда в некоторых артезианских водах присутствует в небольшом количестве сероводород (например, водопроводная вода из сеноманских песков в Харькове); здесь он, конечно, не является компрометирующей составной частью, но во всяком случае неприятной, от которой, впрочем, технически легко освободиться.

«Пары воды являются составной частью гейзеров и кипящих вулканических вод. Метаном газированы воды, связанные с нефтяными месторождениями и грязевыми сопками, а также соленые источники, связанные с битуминозными глинами. Для вод вулканических районов характерен сероводород (источники, связанные с сернистыми фумаролами) и углекислота (источники, связанные с углекислыми фумаролами или мофеттами). Глубинные минеральные воды имеют различный газовый состав: иногда они характеризуются большим содержанием углекислоты (нарзаны, аршаны и др.); иногда газированы преимущественно сероводородом, который является характерным продуктом глубинных реакций магматической зоны земной коры и образуется в метаморфической зоне при распадении неустойчивых сульфатов; иногда газированы азотом; иногда имеют значительное содержание водорода. Минеральные воды, содержащие сероводород этого происхождения, так же как и углекислые источники,

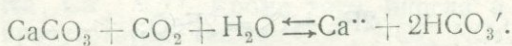
находятся на тех участках земной коры, где развиты крупные тектонические нарушения и трещины не успели еще инкрустироваться, т. е. в областях новейших дислокаций, где сосредоточены вулканы, сопки, термы (альпийская дислокация). Сероводород бывает гораздо чаще совершенно другого происхождения, образуясь в зоне выветривания от разложения сернистых щелочей, сернистых щелочных земель и сернистых металлов, или от взаимодействия битуминозных глин, торфа или углей на сульфатные воды.

«Азот характерен для глубинных минеральных источников. Вместе с ним заключаются аргон, неон и гелий. Гелий встречен в небольшом количестве и в водах, газированных метаном. Водород встречается тоже в газах источников глубинного происхождения».

§ 34. Углекислота, присутствующая в воде в виде растворенного углекислого газа (CO_2) носит название свободной углекислоты. Поверхностные воды поглощают углекислоту из воздуха. Инфильтруясь в грунт, вода обогащается углекислотой, образующейся как продукт разложения органических соединений при участии микроорганизмов. Растворимость углекислоты в воде зависит от температуры и давления; она вообще большая.

В обычных подземных водах содержание свободной углекислоты колеблется в пределах 15—40 мг на 1 л и не превосходит 150 мг на 1 л. В большом количестве свободная углекислота содержится в некоторых минеральных источниках, например в кисловодском нарзане.

Содержание в воде углекислоты сильно влияет на растворяющую способность воды, в особенности по отношению к практически нерастворимому в чистой воде карбонату кальция. Углекислота переводит его в растворимый бикарбонат:



Однако эта реакция обратима и до конца не доходит, т. е. часть имеющейся в воде углекислоты остается свободной. Эту часть углекислоты называют углекислотой равновесия. Определенным содержанием ионов Ca^{++} и HCO_3^- в воде, находящейся в равновесии с твердым CaCO_3 , отвечает строго определенное содержание углекислоты равновесия.

Если содержание свободной углекислоты в воде больше, чем нужно для равновесия, то при соприкосновении такой воды с твердым CaCO_3 растворение углекислого кальция будет происходить до тех пор, пока не наступит равновесие. Ту часть свободной углекислоты, которая при этом реаги-

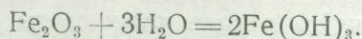
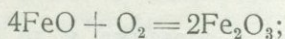
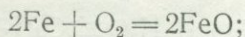
рует с углекислым кальцием, называют агрессивной углекислотой (подробнее об агрессивной углекислоте см. в § 163).

Агрессивная углекислота может разрушающим образом действовать на бетон и металлы. Особенно сильное разъедание железных труб наблюдается при одновременном присутствии агрессивной углекислоты и кислорода. Свободная углекислота сообщает приятный вкус воде и в гигиеническом отношении безвредна. Определение ее важно для технической оценки, главным образом в отношении агрессивной углекислоты.

§ 35. Кислород (O_2) содержится в грунтовых и неглубоких подземных водах в довольно значительных количествах, хотя растворимость его в воде значительно меньше, чем растворимость CO_2 (см. табл. 6). Часто вода бывает пересыщена кислородом ввиду жизнедеятельности некоторых видов бактерий, содержащих хлорофилл, в результате чего из углекислоты выделяется кислород. С глубиной количество растворенного кислорода уменьшается, причем ниже определенной границы подземные воды растворенного кислорода уже не содержат (кислородная граница). Содержание активного кислорода в воде получило название окислительно-восстановительного потенциала. Величина этого потенциала является важнейшим фактором, определяющим миграцию элементов в коре выветривания.

Кислород, являясь сильным окислителем, расходуется на окисление различных веществ, в частности органических веществ, загрязняющих воду. Поэтому по «дефициту насыщения» кислорода против растворимости его в данных условиях можно судить о степени загрязнения воды и пригодности ее в качестве питьевой.

Кислород образует ржавчину в водопроводных трубах по следующим схемам:



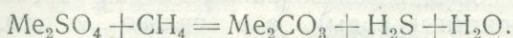
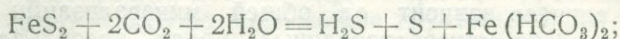
При совместном присутствии кислорода с углекислотой корродирующее действие первого повышается.

Определение кислорода важно с точки зрения агрессивных свойств воды.

§ 36. Сероводород образуется в подземных водах различными путями и придает воде неприятный запах.

Сероводород образуется от разложения сернистых металлов или от взаимодействия битуминозных глин, торфа, углей

и нефти с водами, содержащими сернокислые соединения. Реакции протекают при этом приблизительно по следующим схемам:



Нефтяные воды поэтому обычно очень бедны сернокислыми солями или даже бессульфатны и содержат сероводород.

Сероводород может образоваться также от разлагающихся органических веществ при жизнедеятельности особых бактерий без доступа воздуха. В этом случае он может иногда являться показателем загрязнения воды, что требует производства бактериологического анализа (например, при исследовании под водоснабжение).

Сероводород присутствует также в некоторых минеральных источниках (например, в Пятигорске).

Растворенный в воде сероводород легко удаляется аэрированием. Освобожденная от сероводорода вода пригодна для питья, если удовлетворяет санитарным требованиям по остальным показателям.

При питании котлов водой, содержащей сероводород, стенки котла разрушаются. Попутно в присутствии кальция может образоваться гипс, дающий на стенках котла твердый котельный камень. Таким образом, в воде для технических надобностей присутствие сероводорода недопустимо.

4. ВЕЩЕСТВА, ОБРАЗУЮЩИЕ ИСТИННЫЕ РАСТВОРЫ

§ 37. Среди ионов, образующих истинные растворы, пользуются наибольшим распространением следующие шесть: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Кроме того, иногда в заметных количествах присутствуют также CO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , OH^- , K^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ и H^+ . В щелочных водах в виде ионов может присутствовать также кремнекислота, а в кислых (рудничных) — Fe^{3+} , Al^{3+} и другие металлы.

Входя в соприкосновение с поглощающим комплексом глинистых пород, катионы могут вступать с ним в обменные реакции. Анионы в обычных природных условиях к таким реакциям не способны. Поэтому содержание и состав катионов характеризуется значительно большей изменчивостью и пестротой, чем состав анионов. Магний и калий, кроме того, входят в состав некоторых вторичных минералов (монтмориллонит, серицит и др.), а калий усваивается также в больших количествах растениями. Поэтому содержание в подзем-

ных водах магния и особенно калия обычно меньше, чем натрия и кальция.

Содержание каждого из трех основных анионов в большинстве случаев зависит от общей минерализации воды. Обычно в слабо минерализованных водах преобладает ион HCO_3^- (карбонатные воды), а в сильно минерализованных водах — Cl^- (хлоридные воды). Ион SO_4^{2-} (сульфатные воды) может присутствовать в водах различной минерализации, сопутствуя иону Ca^{2+} в гипсовых водах, или иону Na^+ в водах глауберовой соли.

Зависимость содержания анионов от общей минерализации объясняется различной растворимостью их солей, растворенных в подземных водах. Согласно табл. 2 и 4 наименьшей растворимостью обладает кальцит (CaCO_3); гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) характеризуется средней растворимостью; хлористые соли все хорошо растворимы.

§ 38. Cl^- (ион хлора) пользуется широким распространением в подземных водах. Обычно он сопутствует ионам щелочей, в первую очередь иону Na^+ (поваренная соль). Иногда наряду с высоким содержанием в подземных водах иона Na^+ , в них присутствует в значительном количестве также ион Ca^{2+} , образуя хлоридно-натриево-кальциевые воды. Происхождение их в некоторых случаях можно связывать с восстановлением сульфатов при воздействии на них органических веществ (нефтяные воды). По мере удаления образующегося при этом H_2S раствор обогащается ионом хлора.

Содержание хлористых солей благодаря их хорошей растворимости может достигать десятков и сотен граммов на 1 л, составляя свыше 90% всего содержания солей в растворе (высоко минерализованные хлоридные воды засушливых областей и районов соляных месторождений). Ввиду высокой растворимости хлористых солей ион хлора уносится подземными и поверхностными водами вниз по течению, накапливаясь в бессточных грунтовых бассейнах засушливых областей, где он вызывает хлоридное засоление почв, или в морях и океанах, где он составляет свыше 55% всей солевой массы.

§ 39. Происхождение иона хлора может быть как неорганическое, так и органическое.

Первоначальным источником неорганического происхождения иона Cl^- являются магматические горные породы, теряющие присутствующий в них хлор уже на первых стадиях выветривания. Кроме того, хлор выносится на поверхность земли при вулканических извержениях. Значительно более важным источником неорганического поступления иона Cl^- в подземные воды являются отложения каменной соли, место-

рождения калийных солей и засоленные хлористым натром (преимущественно глинистые) породы.

Органическим путем ион хлора поступает в подземные, обычно неглубоко залегающие грунтовые воды вместе с сбросными хозяйственными и промышленными водами. В этом случае присутствие его указывает на возможность бактериального загрязнения воды и ее недоброкачественность с санитарно-гигиенической точки зрения.

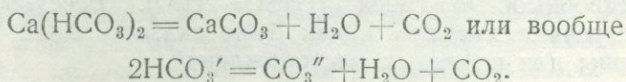
§ 40. $\text{SO}_4^{''}$ (сульфатный ион) обычно также содержится в подземных водах. Он сопутствует прежде всего иону $\text{Ca}^{''}$, затем $\text{Mg}^{''}$, реже — Na^{\cdot} и еще реже — Fe^{\cdot} . Содержание сульфат-иона, когда он сопутствует ионам, образующим с ним хорошо растворимые соединения (например, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), может достигать нескольких десятков граммов на 1 л. Когда же вместе с ним в значительном количестве присутствует ион $\text{Ca}^{''}$, содержание его ограничивается сравнительно слабой растворимостью гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Бессульфатные воды встречаются редко и, как было сказано выше (§ 38), характерны для нефтяных месторождений.

§ 41. Образуется сульфатный ион при окислении сульфидов металлов, например пирита (FeS_2). Образующаяся при этом серная кислота тотчас же реагирует с окружающей породой и прежде всего с CaCO_3 , давая гипс и углекислый газ. Большую роль в качестве источников поступления сульфат-иона в подземные воды имеют также отложения гипса и ангидрита. Миграция сульфат-иона в подземных водах ограничивается сравнительно слабой растворимостью его широко распространенной соли-гипса, а также восстановительными биохимическими процессами при взаимодействии с органическим веществом. Образующийся при этом H_2S может далее вновь окислиться с выделением серы.

§ 42. HCO_3^{\cdot} и $\text{CO}_3^{''}$ (гидрокарбонатный и карбонатный ионы) в подземных водах чаще всего сопутствуют ионам кальция и магния, образуя широко распространенные гидрокарбонатные воды. Ввиду небольшой растворимости бикарбоната, а тем более карбоната кальция, абсолютное содержание бикарбонатного иона в гидрокарбонатных водах, как правило не велико, а карбонатный ион обычно практически отсутствует. Этим и объясняется весьма слабая минерализация гидрокарбонатных вод. Только в присутствии натрия бикарбонатный и карбонатный ионы могут обусловить повышенную минерализацию воды, образуя сравнительно редко встречающиеся содовые воды с щелочной реакцией. Появление в подземных водах соды можно связывать или с интенсивным выветриванием изверженных пород, содержащих

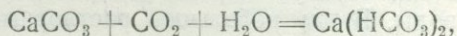
натриевые минералы (например, альбит или нефелин), или же с обменными реакциями между углекислокальциевыми водами и глинами, содержащими поглощенный натрий. В последнем случае могут образоваться щелочные воды, а среди почв содовые солончаки. Сода содержится также в водах солонцов, находясь в равновесии с их натровым поглощающим комплексом. Известны также щелочные содовые воды и среди минеральных источников. Сода является одной из самых опасных солей в ирригационных водах, вредно влияя на корневую систему растений и ухудшая свойства почвы.

Углекислоту, находящуюся в воде в виде ионов HCO_3' и CO_3'' , иногда подразделяют на связанную и полусвязанную. Такое деление условно и основано на том, что кислые углекислые соли (бикарбонаты) легко переходят в средние (например, при нагревании), и при этом половина углекислоты освобождается:



Ввиду этого только половину углекислоты бикарбонатов считают связанной, другую же половину — полусвязанной. Углекислоту, находящуюся в виде ионов CO_3'' (углекислоту карбонатов), всю считают связанной. Таким образом, общее количество связанной углекислоты равно углекислоте карбонатов плюс половина углекислоты бикарбонатов. В обычных природных водах, не содержащих практически ионов CO_3'' (карбонатов), а только ионы HCO_3' (бикарбонаты), количества связанной углекислоты и полусвязанной равны. Для вычисления связанной углекислоты по количеству ионов HCO_3' нужно число миллиграммов HCO_3' умножить на 0,3606.

Происхождение гидрокарбонатного иона в подземных водах связано с растворением карбонатных пород (известняков, доломитов) в присутствии углекислоты:



а также с разложением и окислением органических веществ, когда образующаяся углекислота связывается катионами (в первую очередь катионом кальция).

§ 43. NO_3' (нитратный ион) присутствует в подземных водах обычно в очень незначительных количествах, часто в виде следов. Происхождение его или неорганическое — за счет выщелачивания азотсодержащих минералов (например селитры), — или органическое, когда он является конечным продуктом минерализации органических веществ. В последнем

случае присутствие нитратного иона указывает на прежнее загрязнение воды органическими отбросами, а при совместном присутствии с ионом азотистой кислоты и аммиака — на загрязнение, существующее в настоящее время. В случае необходимости использования такой воды для питьевых нужд требуется производство бактериологического анализа.

§ 44. NO_2^- (нитритный ион) присутствует в подземных водах обычно в ничтожных количествах или отсутствует совершенно. Практически значение его заключается в том, что он почти безошибочно указывает на существующее загрязнение воды органическими веществами. Вода, содержащая нитритный ион, не пригодна к использованию в питьевых целях.

§ 45. Na^+ (ион натрия) подобно иону Cl^- широко распространен в подземных водах, сопутствуя прежде всего и главным образом иону Cl^- в хлоридно-натриевых водах. Реже — ион натрия сопутствует иону SO_4^{2-} (воды глауберовой соли) и еще реже — HCO_3^- (содовые воды). Если в воде присутствует CO_3^{2-} , то ему всегда сопутствует Na^+ . Все соли натрия хорошо растворимы, и миграция его в подземных водах ограничивается только обменными реакциями с поглощающим комплексом глинистых пород. Вместе с ионом Cl^- ион натрия сносится поверхностными и подземными водами вниз по течению и накапливается в бессточных грунтовых бассейнах или в морях и океанах, где его содержание достигает 30% от солевой массы. Высокое содержание солей натрия в неглубоких грунтовых водах в условиях засушливого климата вызывает образование засоленных почв — натриевых солончаков. При рассолении их образуются солонцы.

§ 46. Происхождение иона натрия в подземных водах связано с гидrolитическим разложением первичных минералов (альбит, нефелин) при выветривании изверженных пород или с выщелачиванием отложений каменной соли и вообще засоленных натриевыми солями осадочных пород. Кроме того, ион натрия может поступать в подземные воды при обменных реакциях, вытесняемый из поглощающего комплекса глинистых пород другими катионами раствора, в первую очередь кальцием.

§ 47. K^+ (ион калия). Несмотря на приблизительно одинаковое содержание ионов K^+ и Na^+ в литосфере и одинаковую хорошую растворимость их солей в воде, содержание иона калия в подземных водах очень не велико и далеко уступает содержанию натрия. Неизмеримо меньше содержание иона K^+ и в морской воде. Отличное от иона Na^+ поведение иона K^+ в зоне выветривания объясняется тем, что он участвует в образовании вторичных нерастворимых в воде минералов

(гидрослюды), а также в значительном количестве извлекается организмами (главным образом наземной растительностью).

§ 48. Происхождение иона K^+ в подземных водах в большинстве случаев аналогично происхождению иона Na^+ . В отдельных случаях ион K^+ может поступать в подземную воду также и органическим путем, указывая тогда на возможность бактериального загрязнения воды.

§ 49. Вследствие незначительного содержания иона K^+ в подземных водах и трудности отделения его от иона Na^+ при анализе определяется обычно так называемая «сумма щелочей» ($Na^+ + K^+$), где преобладающую роль играет Na^+ .

§ 50. Ca^+ (ион кальция), подобно иону Na^+ , широко распространен в подземных водах, но абсолютное содержание его в этих водах никогда не достигает больших величин. Это объясняется слабой растворимостью главнейших простых солей кальция ($CaCO_3$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Вследствие этого освобождающийся при выветривании изверженных пород ион Ca^+ легко задерживается среди твердых продуктов выветривания, обуславливая известковистость и загипсованность пород. Большие количества Ca^+ связываются при образовании известняков, доломитов и мергелей.

В пресных поверхностных и подземных водах весьма часто гидрокарбонат кальция является преобладающей составной частью растворенных солей, образуя чрезвычайно широко распространенный тип гидрокарбонатно-кальциевых вод. Реже он сопутствует иону SO_4^{--} , образуя гипсовые воды, и еще реже иону Cl^- , обуславливая в этом случае появление хлоридно-натриево-кальциевых вод (см. § 38).

Обладая большой энергией обмена ион Ca^+ легко входит в поглощающий комплекс, вытесняя из него другие ионы, в частности Na^+ , как это наблюдается, например, при вытеснении морских вод пресными водами атмосферного происхождения.

§ 51. Происхождение иона Ca^+ , так же как и ионов K^+ и Na^+ , неорганическое за счет выветривания изверженных пород или растворения вторичных солей: известняков, доломитов и гипса.

Разложение кальциевых первичных алюмосиликатов (анортита и др.) происходит легче и быстрее разложения щелочных алюмосиликатов, почему кальций скорее переходит в раствор, чем Na^+ или K^+ .

§ 52. Mg^{++} . Распространенность иона магния в подземных водах обычно меньше, чем распространенность иона кальция. В морской же воде содержание Mg^{++} в 3—4 раза больше содержания иона Ca^{++} . Миграция иона Mg^{++} в растворах коры выветривания, подобно миграции иона K^+ , ограничивается

вхождением его в состав некоторых вторичных минералов, не растворимых в воде, но широко распространенных в зоне выветривания (группа монтмориллонита и др.), а также отчасти тем, что он играет большую роль в растительных тканях, часто избирательно поглощаясь наземной растительностью. Кроме того, значительное количество магния связывается при образовании доломитов и магнезитов. При концентрации воды путем испарения Mg^{++} остается в рассолах в виде хлористых и сернокислых солей. Вступая в обменные реакции с выпавшим в осадок $CaCO_3$, он образует доломит. Относительное содержание иона Mg^{++} в подземных водах, как правило, меньше содержания других катионов и отличается большим постоянством, не превышая обычно 10—12 процент-эквивалентов. Поэтому магниевые воды с преобладанием среди катионов иона Mg^{++} встречаются весьма редко.

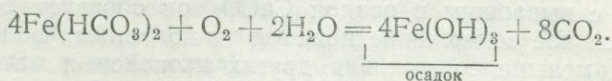
Происхождение иона магния в подземных водах неорганическое. Оно связано, как и происхождение других катионов, или с разложением первичных магниезных минералов при выветривании основных изверженных пород (биотит и другие цветные составляющие), или же с выщелачиванием доломитов.

§ 53. Жесткость воды. С наличием в воде ионов Ca^{++} и Mg^{++} связан ряд свойств воды, характеризующихся термином «жесткость». Жесткие воды дают большую накипь в котлах, вызывают повышенный расход мыла при стирке и т. д. Количественно жесткость принято выражать в немецких градусах. Один немецкий градус жесткости отвечает содержанию 10 мг CaO в 1 л воды (или соответственно 7,147 мг Ca^{++}). При вычислении жесткости магний пересчитывается на эквивалентное количество кальция (1 мг Mg^{++} отвечает 2,306 мг CaO или 1 мг MgO отвечает 1,391 мг CaO). Жесткость воды обуславливают также ионы железа, алюминия, марганца, бария и стронция, но содержание их обычно ничтожно, а поэтому они не учитываются при вычислении жесткости.

Помимо общей жесткости, обусловленной общим содержанием указанных ионов, различают еще жесткость устранимую, постоянную и карбонатную. Под жесткостью устранимой понимают ту часть жесткости, которая устраняется при кипячении воды. Жесткость, не устраняющуюся при кипячении (разность между общей жесткостью и устранимой), называют постоянной жесткостью. Под термином карбонатная жесткость подразумевают жесткость, соответствующую количеству CaO , эквивалентному количеству ионов HCO_3^- , содержащихся в данной воде.

§ 54. Mn^{++} и Fe^{++} (ионы марганца и закиси железа) обычно присутствуют в подземных водах в незначительных коли-

чествах, сопутствуя, главным образом ионам $\text{SO}_4^{''}$ и HCO_3' . Появление в растворе солей железа создает благоприятные условия для жизнедеятельности железистых бактерий и водорослей, обилие которых может повести к закупорке труб. Соединения закиси железа не стойки и легко выделяются из воды при изменении физико-химической обстановки. В присутствии кислорода они легко окисляются и переходят соответственно в коллоидальную окись железа с выпадением в осадок бурых хлопьев нерастворимого гидрата окиси железа:



§ 55. NH_4' (ион аммония) содержится в подземных водах не всегда и в очень незначительных количествах, но, подобно иону азотистой кислоты, является хорошим показателем органического загрязнения воды. Иногда ион аммония может образоваться и неорганическим путем. В последнем случае наличие его не может служить критерием для оценки воды с санитарно-гигиенической точки зрения. В болотных водах ион аммония образуется за счет восстановления нитратов гумусовыми соединениями. В грунтовых водах он может образоваться при разложении пирита в присутствии азотной кислоты с образованием сероводорода и углекислого железа. Углекислый аммоний образуется также в процессе разложения органического вещества на стадии раннего диагенеза осадков, обогащенных органическими соединениями. Определение NH_4' , как и других азотсодержащих соединений, производится только в случае оценки воды как питьевой.

§ 56. Н. Вследствие диссоциации воды в ней всегда присутствуют ионы водорода (H') и гидроксильные ионы (OH'). Произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов, называемое ионным произведением воды, является при данной температуре практически постоянной величиной. При 18°C произведение молярных концентраций этих ионов $[\text{H}'] [\text{OH}'] \approx 10^{-14}$. В нейтральной воде $[\text{H}'] = [\text{OH}'] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$. В кислой воде $[\text{H}'] > 10^{-7} > [\text{OH}']$, в щелочной $[\text{H}'] < 10^{-7} < [\text{OH}']$. Реакцию воды принято выражать величиной рН, являющейся десятичным логарифмом концентрации (точнее активности) ионов водорода, взятым с обратным знаком. Для нейтральной воды $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$, для кислой воды $\text{pH} < 7$, для щелочной $\text{pH} > 7$. Повышенная кислотность воды может обуславливаться высоким содержанием свободной углекислоты, наличием органических кислот (болотные воды) или гидролизом солей тяжелых металлов (кислые воды рудных месторождений).

Ионы H^+ действуют агрессивно на металл и бетон, разрушая их. Меняя реакцию воды, ионы H^+ могут изменить характер ионного обмена между подземной водой и поглощающим комплексом глинистых пород в случае наличия в них минералов с амфотерными свойствами (амфолитоидов); причем в кислых водах может происходить анионный обмен.

Щелочные воды с пониженным содержанием водородных ионов ($pH > 7$) характерны для районов развития изверженных и солонцеватых разностей осадочных пород и почв, для некоторых типов нефтяных вод, а также для морских вод при вытеснении их пресными водами атмосферного происхождения.

Щелочной реакцией обладают также сильно минерализованные подземные и поверхностные воды, в частности морские и грунтовые воды засушливых областей, где значение pH может достигать 9—10.

В щелочных водах отсутствуют тяжелые металлы, но может присутствовать в виде иона кремнекислота.

5. ВЕЩЕСТВА, НАХОДЯЩИЕСЯ В КОЛЛОИДАЛЬНОМ СОСТОЯНИИ

§ 57. Чаще всего в подземных водах в коллоидальном виде присутствуют гидраты окислов железа $[Fe(OH)_3]$ и алюминия $[Al(OH)_3]$, кремнекислота (SiO_2) и органические соединения. Наибольшее практическое значение при хозяйственной оценке воды из них имеют железо и органические вещества.

§ 58. **Fe.** При существующих обычно в подземных водах значениях pH (около 7) железо мало подвижно. Окисляясь под действием кислорода, оно легко выделяется в осадок, окрашивая породы в бурые и красноватые тона. Происхождение его связано с выветриванием основных изверженных пород, богатых первичными железистыми минералами, а также с окислением пирита, присутствующего во многих осадочных глинистых породах. В кислых водах железо легко переходит в раствор и выносится из породы (подзолистый тип выветривания). Большое содержание железа сообщает воде неприятный чернильный вкус.

Железистые источники часто имеют лечебное значение.

§ 59. **Al (алюминий)**, освобождаясь при выветривании алюмосиликатов в качестве конечного продукта, образует, подобно железу, неустойчивый коллоидальный раствор.

В коре выветривания он легко выделяется в осадок, образуя вторичные минералы (гидраргиллит, пирофиллит). Поэтому содержание алюминия в подземных водах, как и железа, весьма невелико. Алюминий часто определяется вместе с железом в виде так называемой суммы полуторных окислов (R_2O_3).

§ 60. Si. Освобождающийся при выветривании изверженных пород кремнезем, подобно Fe^{2+} и Al^{3+} , обычно быстро переходит в коллоидальную форму. В щелочных водах он может присутствовать и в форме солей — чаще всего в виде Na_2SiO_3 . Содержание Si в подземных водах довольно значительно, но он не имеет практического значения при оценке воды и при обычных анализах, как правило, не определяется.

§ 61. Органические соединения могут быть двоякого происхождения.

а) В грунтовых водах болотистых местностей и в неглубоких водах лесов и лугов органические вещества попадают в воду в виде продуктов распада растительных и отчасти животных остатков (перегнойные вещества). Эти вещества представляют собой неустойчивые химические соединения сложного состава (ульмин, ульминовая кислота, гумин, гуминовая кислота и др.). Значительное содержание перегнойных веществ сообщает воде характерные свойства: цвет желтоватый, до желто-коричневого; запах затхлый, болотный; вкус своеобразный, безвкусный или сладковатый; реакция (на лакмус) от слабой до отчетливо кислой.

Перегнойные вещества не ядовиты и с гигиенической точки зрения безвредны. Для хозяйственного и промышленного использования воды с большим содержанием перегнойных веществ не пригодны (при стирке они придают белью желтую окраску и затхлый запах, разрушительно действуют на стенки паровых котлов, ухудшают качество продукции в бумажной промышленности и т. д.). Процесс обесцвечивания болотных вод технически сложен (в качестве реактивов применяют, например, сернистый алюминий, соли окиси железа, марганцевокислый калий и др.).

б) Органические соединения могут являться также продуктами разложения различного рода отходов, попадающих в воду вместе со сточными водами (из конюшен, хлевов, выгребных ям, с улиц и т. п.). Эти органические вещества представляют собой благоприятную среду для развития различных бактерий, в том числе болезнетворных, вызывающих эпидемические заболевания; с санитарной точки зрения они представляют большую опасность и в питьевых водах недопустимы. Для промышленно-хозяйственного использования эти воды также не пригодны.

Показателем загрязнения воды служит присутствие в ней азотных и азотистых соединений и аммиака, повышенная окисляемость воды, а также иногда наличие в ней сероводорода и фосфорной кислоты. В некоторых случаях на загрязнение воды может указывать повышенное содержание в ней хлора.

Г Л А В А Ш

ОТБОР И КОНСЕРВИРОВАНИЕ ПРОБ ВОДЫ И ПОЛЕВЫЕ ЛАБОРАТОРИИ

1. ОТБОР ПРОБ ВОДЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

§ 62. Химический анализ, для которого отбирается проба воды, может преследовать самые различные цели. В одном случае нужно получить общую характеристику воды в отношении основных компонентов минерализации воды, в другом — данный анализ является одним из серий анализов, целью которых является выяснение вопроса об изменении во времени тех или иных компонентов, в третьем случае результаты анализа нужны для решения вопроса о пригодности воды для той или иной цели и т. д.

В связи с целевым названием анализа определяется перечень компонентов, содержание которых нужно установить. От этого перечня в значительной мере зависит объем необходимой для анализа пробы и условия ее отбора.

Помимо условий, которые определяются характером будущего анализа, при отборе пробы необходимо учитывать также и целый ряд других моментов. Прежде всего не следует забывать, что в природе не существует водоисточников с неизменным во времени составом воды; различие в этом отношении между отдельными водоисточниками заключается только в том, что в одних случаях колебание состава воды незначительно, в других же оно значительно больше. Состав подземных вод обычно колеблется меньше, чем состав поверхностных, но и в первом случае колебание бывает весьма значительным. Наиболее резкое колебание состава вод обычно наблюдается по временам года; изменение среднего годового состава, как правило, менее значительно.

Отдельная проба воды может характеризовать, строго говоря, только состав воды в момент отбора данной пробы. Однако эта истина очень часто не учитывается. Очевидно, что для получения, например, среднего годового состава воды того или другого водоисточника нельзя ограничиться анализом одной пробы и необходимы анализы нескольких проб, взятых в различное время года, с учетом гидрологических и гидрогеологических особенностей района водоисточника. Вторым очень важным моментом является непостоянство в пространстве состава воды одного и того же водоисточника. Например, проба речной воды, взятая у берега, и проба, взятая вдали от него, могут весьма сильно отличаться по составу друг от друга, если в данном месте рекой дренируются грунтовые воды или вливаются сточные. Конечно, далеко не всегда указанные моменты могут иметь большое значение для той или иной целевой характеристики воды, но во всяком случае они не должны выпадать из поля зрения при отборе проб воды на анализ.

§ 63. В отношении общих технических условий отбора проб воды следует отметить следующие моменты. Условия отбора должны обеспечить отсутствие элементов случайности в отношении отобранной пробы: случайные загрязнения в воде поверхностного водоисточника, вода, застаивавшаяся в буровой скважине, и т. д.

Склянки, предназначенные для проб, должны быть тщательно вымыты сначала хлорной известью или теплым мыльным раствором, а затем водой, и, наконец, сполоснуты дистиллированной водой и высушены. Если предполагается длительное хранение пробы, причем в пробе будут определяться щелочи, склянку следует покрыть изнутри тонким слоем расплавленного парафина, чтобы устранить соприкосновение воды со стеклом и избежать выщелачивания последнего.

Перед заполнением склянки нужно ее сполоснуть набираемой водой. Желательно, если позволяют условия отбора пробы, пропустить через склянку несколько объемов отбираемой воды при помощи трубки, опущенной до дна склянки. Последнее условие обязательно, если в пробе предполагается определение газов.

Желательно, чтобы склянки были со стеклянными пришлифованными пробками; в случае отсутствия пришлифованных пробок можно применять для закупорки склянок пропарафинированные или обернутые пергаментной бумагой корковые пробки или же тщательно прокипяченные резиновые пробки. После закупорки пробки заливаются сургучом или менделеевской замазкой. Под пробкой приходится оставлять

немного воздуха, так как иначе при нагревании вода выдавит пробку.

Рекомендуют также следующий метод укупорки, при котором оставлять воздух в склянке не требуется [3]: склянка наполняется водой до верха, закрывается резиновой пробкой с плотно вставленной короткой стеклянной трубкой, на которую насаживается резиновая трубка длиной в 10—15 см; по заполнении склянки водой воздух, заполняющий трубку, всасывается ртом, после чего конец трубки затыкается кусочком плотно входящей в нее стеклянной палочки; при таком способе обеспечивается возможность свободного расширения воды за счет резиновой трубки.

§ 64. При отборе проб воды из источников, из открытых водоемов вблизи поверхности их пробу можно брать без каких-либо приспособлений непосредственно в склянку. Если же пробу нужно взять с определенной глубины водоема, буровой скважины и т. д., то пользуются теми или иными приспособлениями или специально сконструированными приборами — батометрами. При отборе проб из открытых водоемов и вообще в тех случаях, когда уровень воды (в колодце, в буровой скважине) находится недалеко от поверхности, удобно пользоваться «псевдобатометром», предложенным Верещагиным [10].

Псевдобатометр (рис. 1) представляет собой трехгорлую склянку. Все три ее горла плотно закрываются резиновыми пробками. Через пробку среднего горла пропущен в склянку термометр; в одно крайнее горло проходит короткая стеклянная трубка *Б*, загнутая под прямым углом. На верхний конец этой трубки надет кусок каучуковой трубки с зажимом *б*. Во второе крайнее горло проходит стеклянная трубка *А*, доходящая до дна склянки. Верхний конец этой трубки загнут книзу и на него надета длинная резиновая трубка с зажимом *а*. К концу этой резиновой трубки прикреплен небольшой (100—150 г) груз *С*. Трубка размечена, но так, чтобы отметки соответствовали растянутому состоянию трубки при опускании ее с грузом в воду. Пробу воды берут следующим обра-

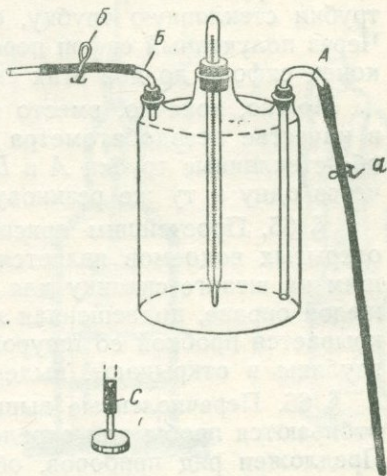


Рис. 1. Псевдобатометр

зом: опускают конец резиновой трубки с грузом на нужную глубину, затем открывают зажимы и всасывают специальным насосом воздух через короткую трубку. Если батометр находится не более чем на 0,5 м выше уровня воды, то его можно наполнять, высасывая воздух ртом. Вода через длинную трубку начинает заполнять склянку; когда наберется нужное количество воды, закрывают зажим. Первыми двумя порциями воды ополаскивают склянку. После этого набирают полную склянку. Полученную пробу воды разливают по склянкам следующим образом: снимают длинную резиновую трубку и к трубке А присоединяют при помощи куска резиновой трубки стеклянную трубку, более длинную, чем трубка А. Через полученный сифон переливают воду в склянки, опуская конец сифона до дна этих склянок.

Можно, конечно, вместо трехгорлой склянки пользоваться в качестве псевдобатометра одnogорлой склянкой, пропустив обе стеклянные трубки А и В, а если нужно, то и термометр, через одну и ту же резиновую пробку.

§ 65. Простейшим приспособлением для отбора проб из открытых водоемов является штанга с зажимом, закрепляющим на штанге склянку для пробы, или просто склянка в тяжелой оправе, подвешенная на шнуре или тросе. Склянка закрывается пробкой со шнуром. Склянку опускают до нужной глубины и открывают, выдергивая пробку за шнур.

§ 66. Перечисленные выше методы не применимы, если отбираются пробы для определения содержания в воде газов. Предложен ряд приборов, обеспечивающих правильность отбора таких проб [30, 76, 92, 14]. Эти приборы построены на том принципе, что вода, поступающая в склянку, несколько раз обменивается на новые порции, не соприкасавшиеся с воздухом.

В простейшем случае применим такой прием: трубку, по которой поступает отбираемая вода, например, из крана напорной трубы насоса, опускают до дна склянки и, наполнив склянку водой, дают воде выливаться через край, пока вода в склянке не сменится несколько раз. При отборе проб из открытых водоемов пользуются двумя или несколькими соединенными склянками, обычно одной большой, которая предназначена для пробы на общий анализ, и одной (или несколькими) гораздо меньшей емкости — для проб на содержание газов. При наполнении большой склянки вода сначала проходит через меньшую склянку, а уже затем попадает в большую; воздух из большой склянки выходит при этом на поверхность по специальной трубке, и, таким образом, пока наполнится большая склянка, в маленькой склянке вода

обменивается несколько больше. Получить пробу, пригодную для определения газов, можно также и при помощи описанного выше псевдобатометра. Для этого нужно еще дополнительно к псевдобатометру иметь небольшую склянку, закрытую пробкой с пропущенными через нее короткой стеклянной трубкой и трубкой, проходящей до дна склянки; длинную резиновую трубку, по которой поступает вода, нужно присоединить к длинной трубке этой дополнительной склянки, а короткую трубку этой склянки соединить с длинной трубкой А псевдобатометра (рис. 1). Этим и будет достигнут указанный принцип: пока наполнится псевдобатометр, в маленькой склянке вода обменяется несколько раз.

§ 67. 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 эксплуатируется) с таким расчетом, чтобы столб воды в скважине или в колодце заменился свежей водой 2—3 раза. Несоблюдение этого правила ведет к очень крупным ошибкам, например, в воде буровых скважин при продолжительном отсутствии откачек обнаруживается иногда большое количество закисного железа, несмотря на то что в виде данного водоносного горизонта железо совершенно отсутствует. Точно так же в неработающих колодцах обнаруживаются часто значительные количества азотистой кислоты и других показателей загрязнения, тогда как водоносный горизонт, питающий этот колодец, является безупречным в отношении загрязнений.

При взятии проб воды из колодца или буровой скважины с определенной глубины применяют специальные приборы для открывания бутыли на нужной глубине. Один из таких приборов показан на рис. 2. Иногда применяют и более сложные приборы.

§ 68. В отношении размеров проб, необходимых для химического анализа, можно считать, что для обычного сокращенного анализа воды (без определения щелочей) достаточно

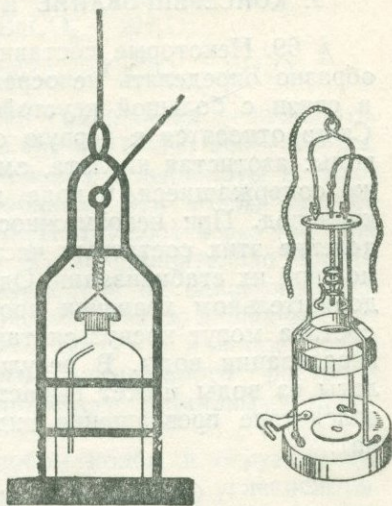
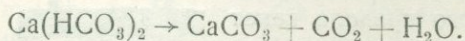


Рис. 2. Приспособление для отбора проб воды с заданной глубины

1 л. Для обычного «полного» анализа нужно 2 л. Для анализа упрощенными методами вполне достаточно 0,5 л воды. Эти количества должны быть значительно увеличены, если требуется произвести в воде специальные определения: содержание брома, иода, лития, стронция, мышьяка и т. д. В этих случаях нужно дополнительно брать 5—20 л воды. Для вод значительной минерализации объем проб может быть уменьшен.

2. КОНСЕРВИРОВАНИЕ И ОТБОР СПЕЦИАЛЬНЫХ ПРОБ

§ 69. Некоторые составные части воды наиболее целесообразно определять непосредственно на месте взятия пробы, в связи с большой неустойчивостью этих составных частей. Сюда относятся в первую очередь показатели загрязнения воды: азотистая кислота, аммиак, окисляемость воды, а также содержащиеся в воде газы: углекислота, сероводород, кислород. При невозможности организовать на месте определение этих составных частей следует принять меры к возможной их стабилизации. Однако надо отметить, что при продолжительном хранении проб воды после отбора изменения состава могут коснуться также и основных компонентов минерализации воды. В результате потери свободной углекислоты из воды может выпасть в осадок углекислый кальций, вследствие превращения гидрокарбоната кальция в карбонат:



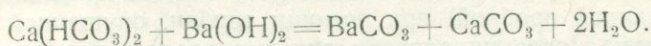
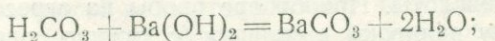
В связи с этим процессом изменится величина сухого остатка, а также содержание Ca^{++} и HCO_3^- .

§ 70. Для общей стабилизации состава воды в стандартных методах анализа [76] рекомендуется пропускание через воду углекислого газа. Если вода мутная, ее фильтруют, затем наполняют почти до верха склянку и пропускают ток углекислого газа до тех пор, пока реакция воды (рН) не будет понижена до следующих величин: 7,3 при карбонатной жесткости до 10°; 6,5 при жесткости до 20° и 6,0 при жесткости до 30°.

Пропускание углекислоты предотвращает выпадение карбонатов. Кроме того, углекислота, являясь хорошим консервативатором, предохраняет пробу воды от загнивания, восстановления сульфатов и развития плесени. Для большей уверенности в подавлении биологических процессов к воде прибавляют хлороформ из расчета 1 мл хлороформа на 1 л пробы воды. Таким путем пробы, предназначенные для определения основных компонентов минерального состава воды, можно

консервировать на длительный срок — до 2—3 месяцев. Следует все же иметь в виду, что прибавление антисептиков не останавливает биохимические процессы, а только замедляет.

§ 71. **Проба для определения общего содержания углекислоты.** Чтобы избежать потерь свободной углекислоты во время транспортировки пробы к воде, в момент отбора пробы прибавляют гидрат окиси бария. При этом вся углекислота, как свободная, так и содержащаяся в виде ионов HCO_3' , переводится в средние карбонаты, выпадающие в осадок:



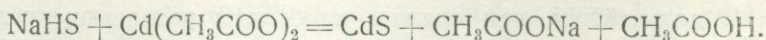
Пробы для определения общего содержания углекислоты нужно отбирать в специальные колбы емкостью 300—500 *мл*, подходящие к прибору для определения углекислоты и снабженные хорошо пригнанными пробками. Эти колбы заранее подготавливают следующим образом. Продувают через них при помощи груши воздух, заставляя его предварительно пройти через колонку с натронной известью, где он освобождается от углекислоты. После продувания колб таким лишенным углекислоты воздухом в течение 3—5 минут в каждую колбу приливают по 50 *мл* прозрачного насыщенного раствора едкого бария, затем колбы закупоривают резиновыми пробками и после этого взвешивают.

В подготовленные таким способом колбы и берут пробы воды для определения общего содержания углекислоты. В каждую колбу приливают, соблюдая все предосторожности, чтобы не потерять углекислоту, 200—300 *мл* исследуемой воды, закрывают пробками и отправляют в лабораторию для анализа. Точного измерения объема взятой пробы воды не требуется, так как количество взятой воды устанавливается по весу колбы с пробой. Рекомендуется брать в каждом случае две параллельные пробы.

В дальнейшем, при анализе карбонаты разлагают кислотой и определяют общее количество выделяющейся углекислоты. Чтобы определить отдельно содержание свободной углекислоты и гидрокарбонатной (HCO_3'), необходимо, кроме пробы, на общее содержание законсервированной, как описано выше, углекислоты иметь еще пробу для определения HCO_3' . Это определение производится обычно из пробы воды, предназначенной на общий анализ и отбираемой одновременно. В случае если проба на общий анализ не берется, необходимо одновременно с пробой на общее содержание углекислоты взять специальную пробу объемом 250—300 *мл* для определения HCO_3' .

§ 72. **Проба для определения агрессивной углекислоты по Гейеру.** Для определения агрессивной углекислоты по Гейеру надо взять специальную пробу воды в склянку емкостью 250—300 мл с добавкой мелко истертого и хорошо промытого мрамора. При наличии в воде агрессивной углекислоты растворяется соответствующее количество прибавленного мрамора $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. По изменению содержания HCO_3' в пробе воды с мрамором против содержания HCO_3' в исходной воде вычисляют количество агрессивной углекислоты. При отборе пробы на агрессивную углекислоту воду наливают в склянку (с хорошо пришлифованной стеклянной пробкой) при помощи трубки, опущенной до дна склянки. После наполнения склянки продолжают пропускать через нее воду, пока вода в склянке не обменяется 2—3 раза. Затем отливают из склянки несколько миллилитров воды, прибавляют около 2—3 г мрамора и закрывают склянку пробкой. В крайнем случае склянку можно плотно закупорить пропарафинированной корковой пробкой, а затем залить сургучем. Между пробкой и уровнем воды в склянке должен оставаться только небольшой пузырек воздуха. Кроме пробы воды с мрамором, одновременно необходимо взять отдельную пробу воды без добавки мрамора для определения содержания HCO_3' . Если одновременно с пробой на агрессивную углекислоту отбирается проба для общего анализа, то специальную пробу для определения HCO_3' брать не требуется, так как содержание HCO_3' будет определяться при общем анализе.

§ 73. **Проба для определения сероводорода.** Для того чтобы связать сероводород, применяют раствор уксуснокислого кадмия. При прибавлении его к воде как свободный сероводород, так и сульфиды, находящиеся в воде, образуют сульфид кадмия и осаждаются:



В колбы, предназначенные для консервации проб емкостью около 500 мл, предварительно наливают по 100 мл раствора уксуснокислого кадмия, плотно закрывают резиновыми пробками и взвешивают. Отбор проб производится следующим образом. Склянку емкостью 500—600 мл наполняют водой при помощи трубки, опущенной до дна, а затем продолжают вливать воду, пока она не сменится в склянке 2—3 раза. После этого наливают воду из этой склянки в колбу, содержащую раствор уксуснокислого кадмия, закрывают пробкой и отправляют в лабораторию. При анализе разлагают серни-

стый кадмий кислотой и определяют количество выделившегося сероводорода. Количество взятой воды определяют по разнице в весе колбы с пробой воды и без нее. При анализе определится только общее содержание сероводорода. Какая часть сероводорода находилась в воде в свободном состоянии и какая в связанном, можно рассчитать по формуле Ауэрбаха [3].

Раствор уксуснокислого кадмия готовят следующим образом. Растворяют 35 г кристаллического $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в небольшом количестве воды, прибавляют 40 мл ледяной уксусной кислоты и доводят объем смеси дистиллированной водой до 1 л.

§ 74. **Проба для определения железа.** Железо часто присутствует в подземных водах в виде гидрокарбоната двухвалентного железа. Оно легко окисляется и осаждается при этом в виде гидрата окиси. Для предупреждения осаждения железа нужно при отборе специальной пробы на железо прибавить к ней концентрированной серной кислоты из расчета 5 мл кислоты на 1—1,5 л воды.

§ 75. **Проба для определения растворенного в воде кислорода.** При отборе этой пробы нужно особенно тщательно следить, чтобы отбираемая вода не приходила в соприкосновение с воздухом. Как и при отборе всех других проб, предназначенных для определения растворенных в воде газов, в склянке с пробой первая порция воды, заполнившая склянку, должна многократно обмениваться на новые порции воды, не приходившие в соприкосновение с воздухом. Пробы берутся в склянки емкостью 150—300 мл с притертыми пробками. Объем этих склянок определяется заранее по разности между весом пустой склянки и весом этой же склянки, наполненной дистиллированной водой. По наполнении склянки исследуемой водой до краев в нее вводится при помощи пипеток 1 мл раствора хлористого марганца и 1 мл смеси едкого натра и иодистым калием.

При введении этих реактивов кончики пипеток погружаются до дна склянки. При исследовании жестких вод (более 20 немецких градусов) объем обоих реактивов увеличивают до 3 мл. После прибавления хлористого марганца и иодистого калия склянку закрывают и раствор взбалтывают, затем дают осесть образовавшемуся осадку. После этого (не менее чем через 15 минут) в склянку прибавляют 3 мл концентрированной соляной кислоты и, закрыв склянку, раствор снова взбалтывают. Последующие операции можно уже производить в лаборатории. Эти операции сводятся к следующему. Вся жидкость из склянки переливают в колбу Эрленмейера и споласкивают склянку дистиллированной водой.

Полученный раствор титруют раствором гипосульфита, приливая в конце титрования 1%-ный раствор крахмала в качестве индикатора.

Если в исследуемой воде присутствуют H_2S , Fe^{2+} , значительное количество органических веществ NO_2' свыше 1 мг/л, то к отобранной пробе воды прибавляют 0,5 мл раствора брома, плотно закрывают склянку пробкой и, перемешав раствор, оставляют смесь на 24 часа; затем к пробе прибавляют 5 мл раствора салициловой кислоты, связывающей избыток брома, опять тщательно все перемешивают и через 15 минут производят определение кислорода, как описано выше. В присутствии значительных количеств окисного железа вместо соляной кислоты применяют 85%-ную фосфорную кислоту.

Реактивы: 1. Раствор хлористого марганца. Растворяют 50 г $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ в 100 мл воды.

2. Раствор $NaOH + KJ$. Растворяют 40 г химически чистого $NaOH$ в 100 мл воды и прибавляют 20 г KJ . Раствор при подкислении серной кислотой не должен давать с крахмалом синей окраски.

3. Раствор брома. Растворяют 20 г $NaBr$ в 20 мл воды в мерной колбе емкостью 100 мл, прибавляют 3 г $KBrO_3$ и, поместив колбу в холодную воду, прибавляют 25 мл 25%-процентной HCl . Смесь разбавляют водой до метки.

4. Раствор салициловой кислоты. Растворяют 10 г салициловой кислоты в 20 мл воды в мерной колбе емкостью 100 мл, прибавляют 20 мл 15-процентного раствора $NaOH$ и после растворения доливают водой до метки.

5. Раствор гипосульфита (0,02 N).

6. Раствор крахмала (1-процентный).

7. Концентрированная соляная кислота.

8. Фосфорная кислота (85-процентная).

§ 76. При изучении газизирующих водоисточников возникает необходимость отбора пробы выделяющегося газа, для чего применяют специальные методы. Н. Н. Славянов приводит следующие методы отбора газовых проб (графическое изображение см. на рисунках 3—6).

В источник погружаются, как показано на рис. 3, бутыл и воронка, причем необходимо тщательно следить за тем, чтобы не осталось пузырьков воздуха. Бутыл опрокидывается горлышком вниз, воронкой же улавливается спонтанный газ. Когда бутыл почти заполнена газом, она закупоривается под водой предварительно прокипяченной и промытой в том же источнике корковой пробкой и быстро заливается менделеевской замазкой или сургучом. Оставшаяся в бутылке в небольшом количестве вода служит водяной

пробкой для защиты от проникновения в бутылку воздуха и уходу из нее газа. Во время перевозки в лабораторию и хранения бутылка должна сохраняться горлышком вниз.

Дебит газов часто может быть определен этим же способом, причем следует пользоваться градуированной бутылкой и секундомером. Конечно, воронка должна быть достаточно велика, чтобы не было утечки газа.

Иногда применяется также пробка с двумя отверстиями, через которые проходит длинная прямая трубка, доходящая почти до дна бутылки и имеющая на наружном конце воронку, а также изогнутая короткая трубка, которая оканчивается под пробкой и имеет снаружи на конце каучуковую

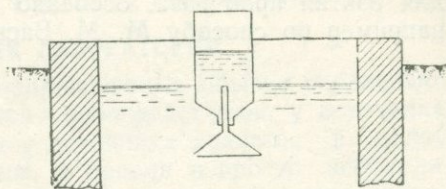


Рис. 3

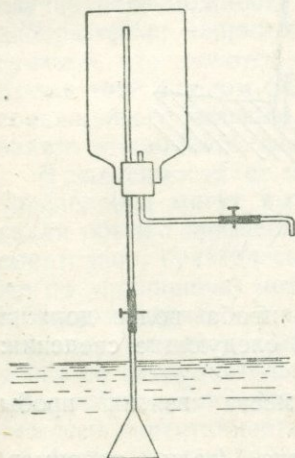


Рис. 4

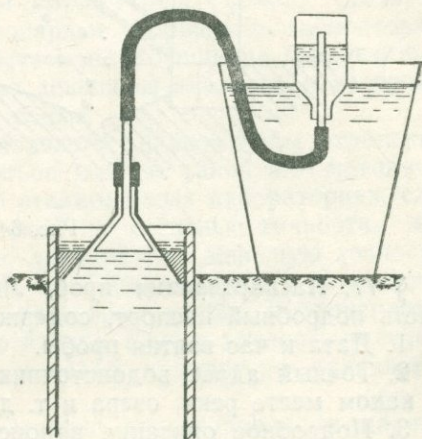


Рис. 5

трубку с зажимом. Такой же зажим имеется и на другой трубке между воронкой и стеклянной трубкой. Этот способ отбора газовых проб показан на рис. 4.

Для взятия проб из сильно газированных, но самоистекающих источников приходится закрывать воронкой целиком всю буровую скважину, пользуясь дополнительно резиновым или

костяным кругом, причем последний должен иметь резиновое кольцо и наружный край его должен быть замазан глиной (рис. 5).

При сильно газированных самоистекающих буровых скважинах приходится применять более сложные приспособления для взятия проб газа, особенно же для замера его дебита, например по способу М. М. Васильевского (рис. 6).

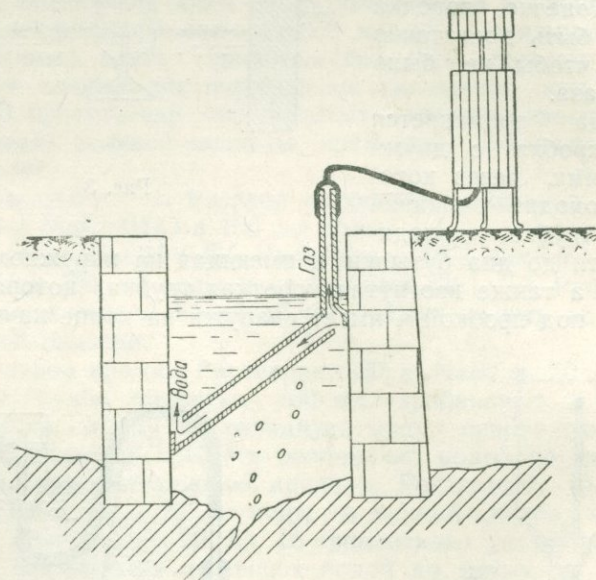


Рис. 6

§ 77. Паспортизация проб. Любая проба воды должна иметь подробный паспорт, содержащий следующие сведения:

1. Дата и час взятия пробы.
2. Точный адрес водоисточника и места взятия пробы (в каком месте реки, озера и т. д.).
3. Подробное описание водоисточника (если, например, проба взята из скважины, то необходимо указать глубину скважины, уровень воды, оборудована скважина фильтром или нет и т. д.).
4. Подробное описание условий взятия пробы (способ взятия, глубина, с которой взята проба, способ и время откачки, объем откаченной воды и пр.).
5. Дополнительные сведения о взятой пробе: для какой цели взята проба; если взята специальная проба, то указать, какой реактив и в каком количестве он прибавлен.

6. Температура воды в момент взятия пробы.

7. Должность и фамилия взявшего пробу.

Все эти сведения приводятся в сопроводительном бланке, поступающем в лабораторию вместе с пробой, но основные сведения должны также содержаться в наклеенной на склянку с пробой или привязанной к горлышку склянки этикетке.

3. ПОЛЕВЫЕ ЛАБОРАТОРИИ

§ 78. Термином «полевой анализ воды» обычно определяют анализ, который производится непосредственно у источника. Производство анализа воды у источника является в целом ряде случаев целесообразным, а иногда и просто необходимым. Такая необходимость может возникнуть прежде всего в связи с тем, что правильно определить содержание некоторых «неустойчивых» компонентов можно только тотчас по взятии пробы. К числу таких компонентов относятся в первую очередь: азотистая кислота, аммиак, свободная углекислота, рН, 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. Кроме того, в целом ряде случаев можно вообще ограничиться сокращенным полевым (более дешевым) анализом и не производить подробного анализа воды.

В зависимости от цели полевого анализа воды отдельные определения могут выполняться или по такой же методике, какая обычно применяется в стационарных лабораториях, следовательно, практически с такой же степенью точности, или же по упрощенной методике, дающей уже меньшую точность. В первом случае аппаратура, необходимая для производства анализа, является обычно более громоздкой, и транспортировка ее затруднительна. Во втором случае точность получаемых результатов меньшая, но зато аппаратура отличается большей портативностью.

Часто достаточно иметь только ориентировочные данные о содержании в воде соответствующих компонентов, чтобы получить ответ на тот или иной вопрос. Во всех подобных случаях производство точных химических анализов в стационарных лабораториях нельзя рассматривать иначе как бесполезную затрату средств. При изучении, например, мало исследованного района совершенно нецелесообразно отбирать почти наугад большое количество проб воды и отсылать их в лабораторию для производства точных и подробных анализов, как это, к сожалению, часто практикуется. Нередко зна-

чительная часть таких анализов оказывается совершенно бесполезной. Гораздо целесообразнее в данном случае быстро получить характеристику тех или иных вод района в отношении их химического состава путем производства дешевых анализов по упрощенной методике, а затем уже отбирать необходимое количество проб для производства точных анализов.

Вообще упрощенные методы анализа, дающие возможность быстро и дешево получать химическую характеристику воды, могут оказать гидрогеологу большую помощь в работе и должны применяться гораздо чаще, чем это практикуется в настоящее время.

Следует, однако, отметить и обратную сторону этого вопроса. Иногда упрощенными методами пытаются воспользоваться для анализа воды при решении таких вопросов, выяснение которых требует гораздо большей точности анализа, чем та, которую могут дать эти упрощенные методы. Невозможно, например, по результатам анализов, выполненных по упрощенным методам, судить об изменяемости во времени химического состава воды того или иного источника, если колебания в содержании отдельных компонентов будут такого же порядка, как и возможные ошибки этих методов анализа. Во всех случаях надо себе отдавать ясный отчет о степени точности того или иного метода и при решении того или иного вопроса учитывать величину возможной ошибки, обусловленной данным методом.

§ 79. Различными авторами было предложено несколько типов походных лабораторий для полевого анализа воды. Большинство этих лабораторий отличается громоздкостью, причем они фактически пригодны для производства анализов только в полустационарных условиях, а не у источника, так как транспортировка их затруднительна. Изготовление некоторых типов лабораторий было одно время налажено в производственном масштабе. В 1934—1935 гг. Геолснаб выпускал лаборатории конструкции ЦНИГРИ, затем в 1936 г. он стал выпускать лаборатории конструкции ВИМС, которые являются усовершенствованными лабораториями ЦНИГРИ. В последнее время, перед войной Геолснабом выпускались лаборатории конструкции А. А. Резникова. На эти лаборатории был установлен стандарт Главного геологического управления СТ 16
ГГУ — 2684

Лаборатории указанных конструкций выпускались в недостаточном количестве, причем качество их было невысокое. Наибольшей известностью из упомянутых лабораторий пользуется лаборатория системы А. А. Резникова [3]. Согласно инструкции, эта лаборатория предназначена для определения

при полевых гидрогеологических исследованиях физических свойств и химического состава природных вод на месте взятия (у колодца, ключа, скважины и т. п.). Однако, по существу, лаборатория Резникова является полустационарной и использование ее для производства анализов непосредственно у источников в связи с громоздкостью этой лаборатории затруднительно. Вес лаборатории без запасного ящика около 10 кг, а с запасным ящиком около 25 кг. Размеры лаборатории $40 \times 15 \times 30$ см и запасного ящика $40 \times 20 \times 33$ см.

Помимо предусмотренного инструкцией качественного описания физических свойств воды, которое может быть, конечно, сделано вообще без всякого специального оборудования, лаборатория Резникова дает возможность производить объемными и колориметрическими методами определение количественного содержания всех наиболее важных компонентов солевого состава воды. Объемным путем определяются: Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , общая жесткость, Mg^{2+} , Ca^{2+} (по разности между общей жесткостью и магнием), свободная углекислота и агрессивная углекислота; колориметрически определяются: pH, Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ , NO_2^- ; кроме того, качественно определяются H_2S и NO_3^- . Описание каждого метода дано в соответствующем параграфе главы VII.

§ 80. Принятые в лаборатории Резникова методы определений различны по своей точности.

Определения HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- и агрессивной углекислоты производятся обычными методами, применяемыми в стационарных лабораториях, при этом вода отмеривается пипеткой, титрование же производится из бюреток. Поэтому точность этих определений почти такая же, как и при анализе в стационарной лаборатории. Некоторое повышение процентной ошибки получается за счет уменьшения количества титруемой воды (в целях экономии реактивов), а следовательно, и уменьшения расхода реактивов при титровании. Кроме того, не производится концентрирование воды (например, при определении Cl^- в слабо минерализованных водах).

Получающиеся при определении жесткости ошибки обычно лежат в пределах 0,5—1%. Из числа основных компонентов обычного солевого состава воды наиболее неблагоприятные (иногда неудовлетворительные) результаты получают для сульфатов, особенно в случаях жестких вод с небольшим содержанием ионов SO_4^{2-} . Это станет вполне понятным, если принять во внимание приведенную в § 224 главы VII формулу для вычисления содержания сульфатов. В эту формулу входят три расхода пальмитата калия a , b и c . При титровании пальмитатом калия конец реакции не получается резким и при трех отдельных титрованиях сумма ошибок (в неблагоприятном

случае) может оказаться значительной. Эта сумма ошибок целиком ложится на цифру, характеризующую содержание сульфатов и естественно может ее сильно исказить.

В более ранних моделях лаборатории Резникова, выпущавшихся Геолснабом, метод определения сульфатов рекомендовался несколько иной: перед определением сульфатов предлагалось для удаления из воды ионов Ca^{++} и Mg^{++} пропускать воду через трубку, наполненную глауконитом (или пермутитом). Однако и такой метод давал часто малоудовлетворительные результаты.

Что касается перечисленных выше методов колориметрических определений, то они тоже дают значительные ошибки.

Неудовлетворительные результаты получаются при определении рН; это прежде всего потому, что применяемый при этом метод Михаэлиса мало пригоден для обычных природных вод, обладающих малой буферностью.

При определении закисного железа красной кровяной солью по методу, рекомендуемому инструкцией, фактически можно определять его только при содержании выше 2 мг/л. В то же время в ряде случаев технологические нормы дают предельное содержание железа 0,5—1 мг/л.

Таким образом, лаборатории конструкции Резникова прежних выпусков дают вполне удовлетворительные результаты при определении большинства основных составных частей солевого состава воды, но при определении некоторых компонентов результаты получаются неудовлетворительные.

В настоящее время, по решению Министерства геологии, возобновляется изготовление лабораторий системы Резникова с некоторыми внесенными им изменениями. Автор уточнил методы колориметрических определений, в частности изменен метод определения рН. Видоизменен также метод определения сульфатов.

§ 81. Полевой в полном смысле этого слова должна быть признана лаборатория конструкции П. Н. Бутырина, являющаяся наиболее портативной из всех получивших известность лабораторий. Лаборатории Бутырина в производственном масштабе нигде не изготовлялись, но многие организации изготовляли их кустарным способом, обычно при консультации автора. На протяжении 10—12 лет перед войной П. Н. Бутырин неоднократно видоизменял конструкцию своей лаборатории. Описание одного из наиболее ранних типов этой лаборатории опубликовано в 1931 г. [8].

Подробное описание более поздней конструкции опубликовано в 1936 г. [3]. Лаборатория П. Н. Бутырина наиболее поздней конструкции имеет размер 30 × 20 × 8 см; вес ее менее 2 кг. К лаборатории полагается иметь ящик с запас-

ными реактивами; этот ящик по весу и размерам еще меньше самой лаборатории. Лаборатория имеет заплочный ремень и благодаря малым размерам и весу весьма удобна для полевой работы. Ее можно иметь при себе «на всякий случай». Несмотря на малые размеры, она позволяет определять все те же компоненты, какие могут быть определены при помощи лаборатории Резникова.

Вместе с запасным ящиком лаборатория содержит реактивы в количестве, достаточном для производства примерно 100 анализов.

Часть определений выполняется при применении лаборатории Бутырина объемным путем, причем титрование производится в пробирках при помощи градуированных микропипеток. Необходимые индикаторы с целью экономии места и веса применяются в сухом виде: фильтровальная бумага, пропитанная соответствующими растворами. Объемным путем, с применением тех же методов, какими пользуются при работе с лабораторией Резникова, определяются HCO_3' , Cl' , CO_3'' и свободная углекислота. Точность этих определений, разумеется меньше, чем при пользовании лабораторией Резникова, так как при применении лаборатории Бутырина титруются очень малые (5—10 мл) объемы воды.

§ 82. Определения ионов Ca^+ , Mg^+ и SO_4'' производятся нефелометрически. Принцип нефелометрических определений заключается в том, что определяемый ион действием соответствующего реактива переводят в нерастворимое соединение и по степени мутности полученного при этом раствора определяют содержание этого иона.

Для определения степени мутности раствора в лаборатории Бутырина имеются 2 мутномерных цилиндра высотой 15 см и диаметром 1,60 см, разделенных по высоте на миллиметры (или же на отрезки по 0,5 см). Кроме того, на них имеются метки, отвечающие объемам 10 и 20 мл. На дне каждого из этих цилиндров черной эмалевой краской нанесен рисунок. Степень мутности раствора характеризуется высотой столба жидкости, через который виден этот рисунок, если смотреть сверху в мутномерный цилиндр. Очевидно, что чем меньше столб жидкости, при котором рисунок становится уже плохо видимым, тем больше при прочих равных условиях концентрация мути в данном растворе. Если, например, взять растворы с различными содержаниями ионов SO_4'' и прибавлять 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 наливаннии этих мутных растворов в мутномерный цилиндр каждому из них будет отвечать вполне определенная высота

столба жидкости, при которой становится слабо виден рисунок, нанесенный на дне цилиндра. Именно таким экспериментальным путем получены Бутыриным данные для таблиц, при помощи которых определяется содержание того или иного иона по высоте столба жидкости.

При нефелометрических определениях наблюдение производится в колориметре (коробка с двумя гнездами, отделенная перегородкой от остальной части лаборатории). Наблюдение за рисунком производится сверху, при этом нижняя часть мутномерного цилиндра должна выступать из колориметра (снизу) на 3—4 см.

Реактивы, необходимые для нефелометрических определений, даются в лаборатории Бутырина (кроме NH_4OH) в сухом виде.

Перечисленные выше нефелометрические определения могут производиться непосредственно, если вода слабо минерализована и содержание в ней Ca^{++} не выше 35 мг/л, Mg^{++} — не выше 20 мг/л и SO_4^{--} — не выше 70 мг/л. При более высоких содержаниях перечисленных ионов воду приходится предварительно разбавлять дистиллированной водой (для таких разбавлений необходимо иметь с собой фляжку с дистиллированной водой).

Указанные методы определения Ca^{++} и SO_4^{--} дают хорошие (для полевых методов) результаты: при некотором навыке точность определения составляет около 10%. Хуже обстоит дело в отношении Mg^{++} . Определению этого иона мешают ионы Ca^{++} . При содержании Ca^{++} выше 35 мг/л определение Mg^{++} невозможно и приходится воду, независимо от содержания Mg^{++} , предварительно разбавлять. Вообще, как показала практика применения лаборатории Бутырина, при определении Mg^{++} часто получаются неудовлетворительные результаты.

Помимо перечисленных выше определений, лаборатория Бутырина дает возможность определять содержание NH_4^+ , Fe^{++} , Fe^{+++} , NO_2^- , NO_3^- и pH. Все эти определения производятся колориметрическими методами. В лаборатории имеются все необходимые реактивы (большой частью в сухом виде) и набор раскрашенных стеклянных стандартных шкал.

При колориметрических определениях в оба мутномерных цилиндра наливают исследуемую воду до высоты 10 см. Затем в один из цилиндров прибавляют соответствующие реактивы и сравнивают получающуюся окраску с эталонами стандартной шкалы. Для наблюдения эталоны шкалы помещают на мутномерный цилиндр с водой, в который реактивы не добавлялись, и сравнивают окраски обоих цилиндров, смотря сверху через весь столб жидкости.

§ 83. За последнее время много специальных работ по вопросам полевого гидрохимического анализа было проведено в бывшей центральной лаборатории треста Спецгео под руководством И. Ю. Соколова. В итоге этих работ И. Ю. Соколовым предложена новая конструкция полевой лаборатории (72)— лаборатория типа СПЕЦГЕО. По заказу Министерства геологии изготовлена заводским путем партия таких лабораторий для испытания в производственных условиях. Характерные особенности лаборатории типа СПЕЦГЕО следующие: размер ящика — лаборатории $24 \times 22 \times 15$ см, вес около 3 кг; количество реактивов рассчитано на 50 анализов. Помимо основного ящика имеется такого же размера ящик с запасом реактивов на 100—150 анализов.

В лаборатории использованы объемные, колориметрические и нефелометрические методы определения. Объемные определения производятся путем титрования из маленьких пипеток, причем расход реактива определяется по числу капель. Реактивы даются таких концентраций, чтобы одна капля реактива отвечала целому числу миллиграммов определяемого ингредиента. Ввиду этого вычисление результатов анализа чрезвычайно просто: оно сводится к умножению числа капель израсходованного реактива на определенное целое число. Пипетки, из которых производится титрование, имеют градуировку, и расход реактива может быть определен не только по числу капель, но также и по делениям на пипетке.

§ 84. Для определения HCO_3' , CO_3' , Cl' и свободной углекислоты применяются те же методы, что и в лабораториях Резникова и Бутырина. Ионы Ca'' и SO_4'' определяются нефелометрически по методу, разработанному Бутыриным (см. выше).

Колориметрическими методами определяются: рН, NO_2' , NH_4' , Fe'' , F''' и общая жесткость. Для определения NO_2' , NH_4' , Fe'' и Fe''' приняты те же методы, что и в лаборатории Бутырина. Определение рН производится при помощи индикаторов фенолрот и бромкрезолпурпур. Оригинальным является метод определения общей жесткости. За основу принят метод колориметрического определения жесткости при помощи тропеолина 00, предложенный в 1942 г. С. М. Драчевым. Этот метод И. Ю. Соколов значительно усовершенствовал и упростил, в результате чего получается возможность очень быстро производить определение общей жесткости с точностью до 1—2°.

Для всех колориметрических определений в лаборатории СПЕЦГЕО даются шкалы с эталонами в виде стеклянных окрашенных пластинок (светофильтров), смонтированных в

общую оправу. Колориметрирование производится в компараторе. В одно гнездо компаратора помещают исследуемую воду с добавленными к ней соответствующими реактивами (окрашенный раствор), в другую же — чистой исследуемую воду, без реактивов. За этой второй пробиркой (сзади) или снизу компаратора прикладывают соответствующую шкалу светофильтров и передвигают ее до совпадения цвета окрашенной воды с одним из эталонов. На каждом эталоне написана цифра, выражающая содержание данного компонента в миллиграммах на 1 л воды. Если шкала помещается сзади пробирки — колориметрирование (или компарирование) горизонтальное, если снизу — вертикальное.

В заключение следует отметить, что лаборатория конструкции И. Ю. Соколова является наименее испытанной в широкой практике.

§ 85. При кустарном изготовлении походных лабораторий особое внимание должно быть уделено изготовлению шкал для колориметрических определений. Точность этих определений в первую очередь зависит от качества светофильтров, из которых составлены шкалы.

Принцип изготовления светофильтров для колориметрического определения того или иного компонента сводится к следующему. В пробирку берут определенный объем стандартного раствора с точно известным содержанием данного инградента и к нему прибавляют необходимые реактивы в тех же количествах, в каких они будут добавляться при производстве определения содержания этого компонента в воде. К полученной при этом окраске раствора и подгоняют цвет светофильтра. Пользуясь стандартными растворами различных концентраций, готовят светофильтры, отвечающие различным содержаниям данного компонента.

В дальнейшем при анализе воды сравнение окраски исследуемой воды с окрасками светофильтров производят в таких же точно условиях, в каких производилось сравнение окрасок стандартных растворов с окраской светофильтра при их изготовлении.

Светофильтры могут быть использованы только для строго стандартных условий определения. Все эти условия (размеры реакционных пробирок, объем исследуемого раствора, условия сравнения окрасок и т. д.) должны быть точно указаны в инструкции по производству данного определения. Окраска каждого отдельного светофильтра подбирается путем комбинирования двух стекол или целлулоидных пленок, окрашенных в три основные цвета (желтый, красный и синий) различной интенсивности. Для получения таких стекол можно использовать фотопластинки, отмытые от эмульсии, протер-

тые спиртом и высушенные. Подготовленную таким образом пластинку обливают 5 мл желатинового раствора, окрашенного определенным количеством анилиновой краски. Окрашенный желатиновый раствор готовят в пробирке с меткой, отвечающей объему 5 мл: сначала в пробирку вносят несколько капель 0,1—0,5-процентного водного раствора соответствующей краски, затем прибавляют 1 мл горячего 10-процентного водного раствора желатина и смесь разбавляют до метки дистиллированной водой. После обливания пластинки этим раствором она высушивается в течение суток, после чего разрезается на квадратики размером 13×13 мм.

В лаборатории СПЕЦГЕО для получения пластинок, окрашенных в основные цвета, пользовались следующими красками: 1) желтой — рапидфильтергельб, 2) красной — родамин Б и 3) синей-индигокармин.

Примечание. Вместо стеклянных светофильтров для колориметрических определений можно пользоваться бумажными раскрашенными шкалами, но точность определений с такими шкалами ниже точности, получаемой при применении стеклянных светофильтров. Можно также составить шкалы из пробирок с растворами, окрашенными устойчивыми красками, но такие шкалы не удобны ввиду их громоздкости.

Вместо комбинирования различно окрашенных стекол можно заранее приготовить эмульсию, окрашенную в нужный цвет путем применения нескольких красок.

ГЛАВА IV

ФОРМЫ ВЫРАЖЕНИЯ АНАЛИЗОВ ВОДЫ И КОНТРОЛЬ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

1. ФОРМЫ ВЫРАЖЕНИЯ АНАЛИЗА

§ 86. В прежнее время результаты анализов вод выражали в виде солей NaCl , CaSO_4 , MgSO_4 и т. д., но в дальнейшем от такой формы выражения как основной пришлось отказать.

При анализе воды определяют те ионы, на которые распадаются растворенные в ней соли. Так, если растворить в 1 л воды 142,1 мг Na_2SO_4 и 95,2 мг MgCl_2 , то при анализе такого раствора будет найдено, что в нем содержится (в мг): Na^+ — 46,0; Mg^{++} — 24,3; Cl^- — 70,9 и SO_4^{--} — 96,1.

Такое же количество этих ионов будет найдено при анализе раствора, в литре которого содержится (в мг): MgSO_4 — 120,4 и NaCl — 116,9. Анализируя раствор, содержащий в 1 л (в мг): Na_2SO_4 — 1,05, NaCl — 58,45, MgSO_4 — 60,20 и MgCl_2 — 47,60, мы опять найдем, что в нем содержится (в мг): Na^+ — 46,4, Mg^{++} — 24,3, Cl^- — 70,9 и SO_4^{--} — 96,1. Можно подобрать любое число комбинаций из сернокислых и хлористых солей натрия и магния, при которых будут получаться растворы, имеющие указанные выше концентрации ионов. Несмотря на то, что количество каждой отдельной соли будет взято каждый раз различное, растворы будут одинаковыми. Все получаемые растворы будут совершенно одинаковыми не только по анализу, но и по всем другим свойствам. Не существует методов для определения по свойствам (или по анализу) раствора, какие именно соли были в нем растворены; таких методов и не может быть, так как при растворении солей в воде они как таковые перестают существовать. В воде они распадаются на отдельные ионы, взаимодействуя-

щие друг с другом и с водой. Между всеми этими ионами и различными их комбинациями устанавливается определенное химическое равновесие, ни в какой мере не зависящее от того, из каких именно солей получились эти ионы. Из сказанного очевидно, что выражать результаты анализов вод в виде солей можно только условно.

До недавнего времени большим распространением пользовался метод выражения анализов вод в окисно-ангидридной форме. По этому методу основания выражаются в виде окислов соответствующих им металлов: Na_2O , CaO , MgO и т. д., кислородные кислоты — в виде соответствующих им ангидридов: SO_3 , N_2O_5 и т. д., бескислородные кислоты в виде соответствующих им неметаллов: Cl , Br и т. д. Такой метод не удобен 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, фактически же часть из них всегда соответствует только кислотным остаткам бескислородных кислот: Cl' , HS' и т. д. Кроме того, такая форма выражения совершенно не соответствует (даже приблизительно) фактическому состоянию веществ в растворе.

§ 87. Наиболее целесообразной и в настоящее время общепринятой является ионная форма выражения анализа. Содержание отдельных ионов выражают при этом в миллиграммах (иногда в граммах) на 1 л воды, а для сильно минерализованных вод с удельным весом, сильно отличающимся от единицы, содержание ионов выражают в миллиграммах (или граммах) на 1 кг воды. Однако иногда бывает целесообразно выразить содержание отдельных компонентов не в ионной форме.

Кроме соединений, диссоциированных на ионы, в естественных водах содержатся также и недиссоциированные или же ничтожно мало диссоциированные соединения, находящиеся часто в коллоидальном состоянии. Из числа последних в природных водах чаще всего встречаются соединения трехвалентного железа, алюминия и кремния. Такие соединения принято выражать в виде окислов: Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 и т. д. Растворенные в воде газы обозначают их формулами: CO_2 , H_2S и т. д.

Содержание веществ, находящихся в коллоидальном состоянии, и газов тоже выражают в миллиграммах (или граммах) на 1 л воды.

В старых анализах содержание газов давалось в объемных формах (обычно в кубических сантиметрах). Для пересчета в весовую форму надо пользоваться следующими цифрами: 1000 см³ (1 л) CO_2 при 0° и 760 мм атмосферного дав-

ления весит 1,977 г, то же количество, H_2S при равных условиях весит 1,539 г, CH_4 — 0,717 г, O_2 — 1,429 г, N_2 — 1,251 г.

Однако не всегда одни и те же элементы находятся в одном и том же состоянии, например, в кислых водах трехвалентное железо может находиться в виде иона Fe^{3+} , в сильно щелочных водах кремнекислота может находиться в виде HSiO_3^- и т. д. Наконец, одно и то же соединение может находиться одновременно в нескольких формах, например, сероводород может находиться одновременно в виде H_2S и HS^- . Соотношения между различными формами определяются обычно концентрацией иона водорода (рН).

§ 88. При взаимодействии любых веществ они 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 в миллиграммах, а в миллиграмм-эквивалентах.

Для этого число миллиграммов каждого иона нужно разделить на эквивалентный вес данного иона, представляющий собой ионный вес, разделенный на валентность иона (например, 80,16 мг иона Ca^{2+} отвечают $80,16 : \frac{40,8}{2} = 4$ мг-экв Ca^{2+} ; 144,09 мг иона SO_4^{2-} отвечают $144,09 : \frac{96,06}{2} = 3$ мг-экв SO_4^{2-} и т. д.).

Очевидно, что деление на эквивалентный вес можно заменить умножением на число, обратное эквивалентному весу. Для иона натрия, например, соответствующий множитель будет $\frac{1}{23,0} = 0,04348$, для иона SO_4^{2-} — $\frac{2}{96,06} = 0,02082$ и т. д.

В приложении I даны эквивалентные веса ионов, наиболее часто встречающихся в природных водах; в этом приложении приведены также для всех этих ионов соответствующие множители для пересчета миллиграммов ионов на миллиграмм-эквиваленты. Очевидно, что для обратного пересчета (из миллиграмм-эквивалентов в миллиграммы) нужно число миллиграмм-эквивалентов умножить на эквивалентный вес данного иона. Например, 3 мг-экв ионов кальция соответствуют $3 \cdot 20,04 = 60,12$ мг Ca^{2+} и т. д.

Если анализ выражен в окисно-ангидридной форме, то для пересчета его в эквивалентную форму можно воспользоваться коэффициентами, приведенными в приложении II.

Наиболее просто и быстро пересчет анализа в эквивалентную форму из ионной или окисно-ангидридной формы можно произвести по готовым таблицам [9]. Такие таблицы в сокращенном виде даны в виде приложений III и IV.

§ 89. Помимо наглядности в смысле количественных соотношений между отдельными ионами, эквивалентная форма выражения анализа воды имеет еще ряд удобств. Если, например, при анализе определены количества всех ионов кроме одного, то содержание этого иона может быть вычислено арифметически по разности. Пусть при анализе воды № 1 получены следующие данные: вода содержит (в мг/л): Cl' — 124,5; SO_4'' — 83,0; HCO_3' — 276,3; Ca'' — 88,6; Mg'' — 24,4. При этом выяснено, что никаких других анионов в заметных количествах вода не содержит, а из катионов содержится еще только Na' и K' .

Перечисляем найденные анализом количества ионов из миллиграммов в миллиграмм-эквиваленты при помощи приложения III. Пользуясь этим приложением, находим, что 120 мг иона Cl' отвечают 3,38 мг-экв (12 мг соответствуют 0,338 мг-экв) и 4,5 мг — 0,127 мг-экв (45 мг соответствуют 1,27 мг-экв), т. е. 124,5 мг Cl' отвечают $3,38 + 0,13 = 3,51$ мг-экв. Для SO_4'' находим по приложению III сразу, что 83,0 мг SO_4'' соответствует 1,73 мг-экв. Перечисляя все указанные выше содержания ионов на миллиграмм-эквиваленты, получим данные, приведенные в табл. 9.

Таблица 9

Результаты анализа воды № 1

Анионы	Содержание		Катионы	Содержание	
	мг/л	мг-экв/л		мг/л	мг-экв/л
Cl'	124,5	3,51	Ca''	88,6	4,42
SO_4''	83,0	1,73	Mg''	24,4	2,01
HCO_3'	276,3	4,52			
	Итого	9,76		Итого	6,43

Раствор любой соли (кислоты или щелочи) всегда электро-нейтрален, т. е. отрицательно заряженные ионы (анионы) и положительно заряженные (катионы) содержатся всегда в строго эквивалентных количествах. Как видно из табл. 9, сумма анионов, содержащихся в воде № 1, составляет 9,76 мг-экв/л. Сумма же определенных анализом катионов

(Ca^{2+} и Mg^{2+}) 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 вода № 1, как отмечено выше, содержит из катионов, кроме Ca^{2+} и Mg^{2+} , только Na^+ и K^+ , можно утверждать, что содержание Na^+ и K^+ в сумме составляет 3,33 мг-экв.

Если содержание калия в воде № 1 по сравнению с содержанием натрия, как это обычно наблюдается в природных водах, незначительно, то можно всю сумму миллиграмм-эквивалентов щелочей перечислить на один натрий, т. е. считать, что содержание Na^+ в воде № 1 составляет примерно $3,33 \times 23 = 76,6$ мг/л. Определение щелочей является наиболее трудоемким и дорогим по сравнению с определением всех других ионов, составляющих в основном минерализацию обычных вод. Поэтому определение содержания щелочей очень часто не производится, а вычисляется по разности. При этом в результатах анализа указывают: « Na^+ (по разности)».

§ 90. Если анализ выражен в эквивалентной форме, то по количеству миллиграмм-эквивалентов Ca^{2+} , Mg^{2+} и HCO_3^- очень просто вычисляются общая и карбонатная жесткости воды. Каждый миллиграмм-эквивалент иона кальция соответствует 20,04 мг Ca^{2+} или 28,04 мг CaO , т. е. $2,8^\circ$ жесткости. 1 мг-экв иона магния отвечает 1 мг-экв кальция, т. е. тоже $2,8^\circ$ жесткости. Таким образом, чтобы вычислить общую жесткость воды в немецких градусах, нужно сложить число миллиграмм-эквивалентов Ca^{2+} с числом миллиграмм-эквивалентов Mg^{2+} и сумму умножить на 2,8. При вычислении карбонатной жесткости нужно определить, какое количество кальция могут связать имеющиеся в данной воде ионы HCO_3^- . Очевидно, что 1 мг-экв иона HCO_3^- может связать 1 мг-экв иона Ca^{2+} , т. е. каждый миллиграмм-эквивалент HCO_3^- отвечает $2,8^\circ$ жесткости.

Следовательно, для вычисления карбонатной жесткости в немецких градусах нужно число миллиграмм-эквивалентов HCO_3^- умножить на 2,8. Общая жесткость воды № 1 равна (как это видно из табл. 9) $6,43 \times 2,8 = 18,0^\circ$, а карбонатная жесткость: $4,52 \times 2,804 = 12,7^\circ$.

Очевидно, что если число миллиграмм-эквивалентов HCO_3^- больше суммы миллиграмм-эквивалентов Ca^{2+} и Mg^{2+} , то вся жесткость будет карбонатной, причем она будет равна общей жесткости воды. Пересчет миллиграмм-эквивалентов Ca^{2+} , Mg^{2+} (или HCO_3^-) на немецкие градусы жесткости с применением для этой цели цифр, приведенных в приложении V, еще более упрощается.

§ 91. С целью более ясного представления о соотношениях между ионами одной и той же воды, а главное для сопоставления между собой вод различно минерализованных, количества эквивалентов ионов часто выражают еще в процентах от суммы миллиграмм-эквивалентов всех ионов, содержащихся в воде. При таком выражении анализа становится возможным сравнивать между собой воды самой различной минерализации, так как здесь мы получаем не абсолютное содержание тех или иных ионов, а относительное: минерализация всех вод приводится как бы к одной и той же — 100 мг-экв/л.

При анализе, суммы катионов (Σ_k) и суммы анионов (Σ_a) оказываются, как правило, неравными вследствие неизбежных погрешностей. Перечисляя данные анализа в процент-эквиваленты, разность $\Sigma_k - \Sigma_a$ иногда разверстывают на все ионы, определенные анализом, уравнивая Σ_k и Σ_a . Если, например, получилось, что $\Sigma_k < \Sigma_a$, то числа миллиграмм-эквивалентов анионов, найденные анализом, уменьшают, а количества миллиграмм-эквивалентов катионов увеличивают. При небольшой разности между Σ_k и Σ_a ее часто целиком относят за счет щелочей, так как наибольшие ошибки при анализе получаются обычно именно при определении щелочей. После уравнивания вычисляют процент-эквивалент для каждого иона по формуле:

$$x = \frac{100 \cdot A}{\Sigma_k + \Sigma_a},$$

где A — содержание какого-либо иона в мг-экв, а x — искомый процент.

В данном случае $\Sigma_k = \Sigma_a$, сумма же $\Sigma_k + \Sigma_a$ принята за 100%, следовательно: $\Sigma_k = \Sigma_a = 50\%$.

§ 92. Указанное уравнивание сумм катионов и анионов не целесообразно, 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 ионов, а также соответственно и цифры содержания ионов в миллиграммах, найденные анализом, хотя такие исправления иногда практикуются.

За последнее время стали обычно принимать за 100% какую из сумм Σ_a и Σ_k в отдельности, не уравнивая их между собой. При этом условии содержание любого катиона в процент-эквивалентах найдется по формуле:

$$x = \frac{100 \cdot A}{\Sigma_k} \%,$$

а содержание любого аниона — по формуле:

$$y = \frac{100 \cdot B}{\Sigma a} \% ,$$

где A — содержание данного катиона в *мг-экв*, найденное анализом, а B — содержание аниона.

Вопрос об уравнивании сумм Σ_k и Σ_a отпадает, конечно, в том случае, когда щелочи вычислены по разности.

Принимая сумму миллиграмм-эквивалентов всех анионов, содержащихся в упоминаемой выше воде № 1, т. е. 9,76 *мг-экв* за 100% найдем, что содержание в этой воде, например, хлора будет $x = \frac{3,51 \cdot 100}{9,76} = 36,0$ процент-эквивалентов.

Вычислив таким путем процент-эквиваленты всех ионов, получим цифры, приведенные в последней графе табл. 10, которая характеризует состав воды в миллиграммах на литр, в миллиграмм-эквивалентах на литр и в процент-эквивалентах. В виде подобного рода таблиц в настоящее время и принято давать результаты анализов вод для их дальнейшего использования.

Таблица 10

Результаты анализа воды № 1 после пересчета в процент-эквивалентную форму и вычисления содержания иона натрия

Анионы	Содержание			Катионы	Содержание		
	мг/л	мг-экв/л	В процент эквивалентах		мг/л	мг-экв/л	В процент эквивалентах
Cl'	124,5	3,51	36,0	Ca ..	88,6	4,42	45,3
SO ₄ '	83,0	1,73	17,7	Mg ..	24,4	2,01	20,6
HCO ₃ '	276,3	4,52	46,3	Na'	76,6	3,43	34,1
				(по разности)			
Итого		9,76	100,0	Итого		9,76	100,0

§ 93. При полустационарных и полевых анализах часто содержание кальция и магния отдельно не определяют, а определяют только общую жесткость воды, но и в этом случае результаты анализа могут быть представлены в эквивалентной и процент-эквивалентной формах.

Очевидно, что если общая жесткость воды равна d немецким градусам, то суммарное содержание Ca^{..} и Mg^{..} в этой воде составляет $\frac{d}{2,8}$ *мг-экв/л*.

Эта же формула применима для вычисления содержания $\text{НСО}_3'$ в миллиграмм-эквивалентах по карбонатной жесткости воды.

Найденные анализом содержания компонентов, не находящихся в виде ионов (вещества в коллоидальном состоянии, газы), в графы приведенной выше таблицы не включаются, а вписываются отдельно. Отдельно также вписывают различные другие данные о воде — окисляемость, сухой остаток и т. д., а также данные о физических свойствах воды: прозрачность, запах и др.

2. КОНТРОЛЬ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

§ 94. Основным методом проверки анализа воды является сопоставление суммы катионов в миллиграмм-эквивалентах Σ_k с суммой анионов в миллиграмм-эквивалентах Σ_a . Теоретически эти суммы равны, практически же они бывают равны лишь случайно, а именно тогда, когда суммы отрицательных и положительных ошибок отдельных определений оказываются случайно равными. Обычно эти суммы получаются различными, но разность между ними не должна превышать определенной величины. Разность $\Sigma - \Sigma_a$ называют ошибкой анализа и выражают в процентах от суммы миллиграмм-эквивалентов катионов и анионов, т. е. от $\Sigma_k + \Sigma_a$. Таким образом:

$$x = \frac{(\Sigma_k - \Sigma_a) 100}{\Sigma_k + \Sigma_a} \%,$$

где x — ошибка анализа в процентах,

Σ_k — сумма катионов в миллиграмм-эквивалентах,

Σ_a — сумма анионов в миллиграмм-эквивалентах.

При обычных технических анализах допустимой ошибкой считают $x = 2\%$. При производстве анализов упрощенными методами принимают более высокую (до 5%) величину допустимой ошибки. Этот метод контроля применим, конечно, только для полных анализов и не может быть использован при сокращенных анализах, когда, например, содержание щелочей вычислено по разности между суммой анионов и катионов.

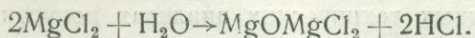
Ошибка анализа может получиться выше допустимой или в результате больших ошибок при производстве отдельных определений (или в пересчетах), или же вследствие неполноты анализа. При анализах, например, часто не определяют количественно содержания ионов NO_3' , между тем иногда, особенно в водах южных районов СССР, содержание нитратов бывает весьма значительным. Очевидно, что в подобном

случае сумма катионов окажется соответственно выше суммы определенных анализом анионов.

§ 95. Вторым основным методом контроля является сравнение суммы миллиграммов ионов (и составных частей, содержание которых дано в молекулярном виде), найденных анализом, с сухим (плотным) остатком. Точного совпадения здесь, конечно, тоже ожидать не приходится вследствие неизбежных ошибок при определении отдельных компонентов минерализации воды и главным образом при определении сухого остатка.

Величина сухого остатка может не соответствовать фактической сумме веществ, находящихся в воде, не только в результате неизбежных погрешностей, связанных с техникой производства определения сухого остатка, но также и от тех изменений, которые могут происходить с составными частями воды при ее выпаривании и при высушивании остатка. Сюда прежде всего относятся процессы образования кристаллогидратов и гидролиза солей.

§ 96. Ранее был повсеместно принят метод определения сухого остатка путем простого выпаривания определенного объема воды и последующего высушивания остатка при 105—110° С. Этот метод имеет широкое распространение и до сих пор. В водах, содержащих значительные количества ионов SO_4^{2-} , такой метод дает преувеличенные цифры для сухого остатка за счет образования кристаллогидратов кальция и магния, которые при 110° продолжают удерживать кристаллизационную воду. В случае высокого содержания в воде ионов Cl^- и щелочно-земельных металлов в сухом остатке может оказаться хлористый магний или хлористый кальций. Хлористый магний легко подвергается гидролизу по схеме:



В случае же образования хлористого кальция определение сухого остатка становится затруднительным, так как хлористый кальций весьма жадно притягивает воду (поглощает пары воды из воздуха). В связи с этими процессами указанный метод определения сухого остатка дает часто очень большие ошибки.

Обычно сухой остаток получается выше суммы солей на 7—8%, но часто разница составляет 10—12% и более. Ввиду этого метод контроля результатов анализа воды по сухому остатку, определенному простым выпариванием воды и высушиванием остатка при 110°, является весьма грубым. Однако совсем от него отказываться не следует, а надо только учитывать при применении этого метода возможность больших

стклонений, что обычно можно предвидеть заранее по содержанию отдельных компонентов.

§ 97. За последнее время в практику входит метод определения сухого остатка с предварительным прибавлением к воде соды и с последующим высушиванием остатка при 180° . К порции воды перед выпариванием добавляют или точно измеренный объем раствора соды известной концентрации, или же навеску сухой соды. При этом методе определения сухого остатка предотвращаются указанные выше процессы гидролиза, а также исключается возможность удерживания кристаллизационной воды сульфатами щелочно-земельных металлов. При добавлении соды вместо сульфатов щелочно-земельных металлов образуются карбонаты: $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Получающиеся же при этом сульфаты щелочных металлов легко отдают кристаллизационную воду и при 180°C переходят в безводное состояние.

Сухой остаток, определенный с содой при 180°C , обычно хорошо сходится с фактической суммой растворенных в воде веществ и может являться хорошим критерием при контроле анализа.

В лаборатории ЦНИГРИ [3] допускается расхождение между сухим остатком и суммой составных частей, найденных анализом, до 3%. «Расхождения свыше 3% указывают на ошибку в анализе, или на большое количество органических веществ, или, наконец, на содержание каких-либо еще элементов, помимо определявшихся при анализе».

В бывшей центральной лаборатории СПЕЦГЕО принято следующее положение в отношении сходимости величины сухого остатка, определенного при 180°C с добавкой соды, с суммой составных частей, найденных анализом. Если при анализе определялось содержание кремнекислоты (что 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, больше чем на 25 мг при общей минерализации воды до 500 мг/л. При большей минерализации воды разница не должна превышать 5% от суммы составных частей.

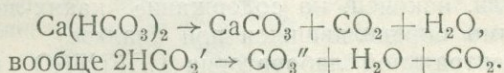
§ 98. Контроль анализа по сухому остатку применим также и в том случае, если щелочи не определялись и вычислены по разности между суммой миллиграмм-эквивалентов анионов и суммой миллиграмм-эквивалентов катионов. Разность между этими суммами пересчитывают на один натрий. При этом, конечно, сумма составных частей получается несколько меньше фактической, так как в природных водах наряду с натрием содержится обыкновенно и калий. Однако

ошибка получается небольшая, ввиду того что содержание калия по сравнению с содержанием натрия обычно незначительно. Кроме того, и содержание щелочей по сравнению с содержанием других компонентов обычно не велико.

В обычных природных водах содержание щелочей обычно составляет меньше 20% от суммы всех компонентов, содержание же калия, в свою очередь, меньше 20% от суммы щелочей (K + Na):

Нетрудно подсчитать, что при содержании щелочей, равном 20% от сумм всех компонентов, и при содержании калия, равном 20% от суммы щелочей, ошибка, обусловленная пересчетом суммы миллиграмм-эквивалентов калия и натрия на один натрий, дает ошибку в 1,6% по отношению к сумме всех компонентов. 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.

§ 99. Не следует забывать, что при вычислении суммы компонентов по результатам анализа нужно брать только половину найденного анализом содержания 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 полностью превращаются в средние соли (карбонаты):



§ 100. Кроме общего контроля анализа по суммам миллиграмм-эквивалентов катионов и анионов и по сухому остатку, можно также сопоставить некоторые отдельные определения между собой.

Так, следует сопоставить между собой содержание в воде HCO_3' , свободной углекислоты и pH воды по формуле:

$$\text{pH} = 6,37 - \lg C_{\text{CO}_2} + \lg C_{\text{HCO}_3'},$$

где C_{CO_2} — концентрация свободной углекислоты в мг/л;

C_{HCO_3}' — концентрация HCO_3' в мг/л.

Отклонение найденного значения pH от вычисленного по этой формуле для не содержащих больших количеств органических веществ и не сильно минерализованных вод обыкновенно не превышает 0,1 и во всяком случае не должно быть больше 0,2.

Если в воде определялась экспериментально агрессивная углекислота (по Гейеру), то нужно проверить полученный

результат по содержанию в воде свободной углекислоты HCO_3^- и Ca^{2+} , пользуясь таблицей Тильманса или графиками автора, как это подробно описано в главе VI, § 163.

При большой окисляемости воды следует обратить внимание на то, не вызван ли повышенный расход перманганата значительным содержанием в воде закисного железа или присутствием сероводорода.

Если при анализе воды, помимо отдельных определений ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , определялась также и общая жесткость воды, то следует сопоставить экспериментально найденную жесткость с жесткостью, вычисленной по содержанию Ca^{2+} и Mg^{2+} .

В случае определения устранимой жесткости следует сравнить полученную цифру с жесткостью карбонатной: жесткость устранимая обычно меньше карбонатной на 2—4°.

Грубые ошибки при определении содержания отдельных компонентов могут быть иногда обнаружены простым сопоставлением найденного анализа количества с обычным «нормальным» содержанием этого компонента в воде данного водоносного горизонта, реки, озера и т. д.

В случае подозрения на грубую ошибку, она может быть часто установлена очень быстро проверкой при помощи того или иного упрощенного метода определения данного компонента.

§ 101. Проверка и контроль результатов анализа должны обязательно производиться тотчас по выполнении анализа, так как при этом бывает обычно возможность исправить положение. Если, например, обнаружилось недопустимо большое расхождение между суммами миллиграмм-эквивалентов анионов и катионов, то следует прежде всего проверить все вычисления (нет ли просто арифметической ошибки), затем выяснить, не содержится ли в данной воде значительное количество ионов, количественного определения которых не производилось, и в случае положительного ответа определить содержание этих ионов. Не следует забывать о возможности ошибок в анализе за счет неправильности титров рабочих растворов, а также за счет загрязнений реактивов и дистиллированной воды.

Если неполноты анализа или какой-либо другой ошибки не обнаружится, т. е. причина указанного расхождения между суммами не будет выяснена, то необходимо сделать новый анализ.

Часто проверка результатов анализа делается много позже того, как он был произведен, например, при окончательной обработке результатов полевых исследований, в связи с которыми производился анализ. Такая проверка не является,

конечно, вообще бесполезной, так как она позволяет забраковать явно недоброкачественные анализы, но она обычно ничего не дает в смысле возможности исправления положения в отношении этих недоброкачественных анализов.

Если часть пробы данной воды и сохранилась к моменту проверки анализа, то проверить содержание многих компонентов, в связи с изменением их содержания при длительном хранении пробы, уже нельзя. Взять же новую пробу далеко не всегда представляется возможным, особенно если производство анализов (или отбор проб) было выполнено в экспедиции.

ГЛАВА V

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА И ХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ВОД

1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

§ 102. Получив критически проверенные результаты анализа воды (глава IV), следует: 1) произвести обработку аналитического материала и 2) сделать из него выводы научно-теоретического и практического характера в соответствии с поставленными задачами.

§ 103. Обработка анализов заключается:

- 1) в классификации и выделении характерных типов вод;
- 2) в детальной характеристике состава выделенных типов с помощью особых коэффициентов и формул;
- 3) в выяснении распространения отдельных типов вод в пределах обследованного района и приуроченности их к определенным водоносным горизонтам;
- 4) в графическом изображении анализов и
- 5) в составлении гидрохимических карт.

§ 104. Выводы из обработанного аналитического материала должны содержать:

1) соображения о факторах и условиях формирования состава подземных вод в обследованном районе (климатических, биохимических, физико-химических и др.);

2) соображения о характере и направлении процессов взаимодействия воды с солевым комплексом пород (растворение, физико-химический обмен, выпадение солей в осадок и т. д.);

3) соображения о генетической связи отдельных типов подземных вод между собой и с поверхностными водами;

4) практическую оценку воды в соответствии с поставленными задачами исследований (глава VI).

§ 105. При классификации вод принимают во внимание:

- 1) температуру,
- 2) степень общей минерализации,
- 3) характер минерализации (обычно с учетом только ионизированных веществ),
- 4) количественные характеристики отдельных свойств: жесткость, агрессивность и др.,
- 5) газовый состав,
- 6) радиоактивность,
- 7) содержание редких элементов.

При обычных исследованиях пресных вод они классифицируются по первым четырем признакам. Остальные три признака используются только в специальных случаях, например, при изучении лечебных, нефтяных или рудничных вод, а также при оценке агрессивности воды по отношению к бетону и металлам.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ВОД ПО ТЕМПЕРАТУРЕ

§ 106. По температуре подземные воды подразделяются на шесть классов (табл. 11).

Таблица 11

Классификация подземных вод по температуре

Виды вод	Температура, °С	
	от	до
Очень холодные . . .	0	4
Холодные	4	20
Теплые	20	37
Горячие	37	42
Очень горячие	42	100
Кипящие	Более 100	

§ 107. При оценке температуры воды следует принимать во внимание соотношение ее с средней годовой температурой воздуха обследуемого района, а также колебание ее в течение года. Сезонные колебания температуры воды указывают на залегание воды в зоне годовых колебаний температуры (не глубже 20—25 м), на особенности питания водоносного горизонта или на быструю циркуляцию воды в хорошо проницаемых породах (например, в карстовых областях). Превышение температуры воды над средней годовой говорит

о глубоком залегании водоносного пласта в зоне геотермического градиента. В этом случае по температуре воды и величине геотермического градиента можно приблизительно судить о глубине ее циркуляции. Пониженная против средней годовой температура воды указывает или на то, что источники питания расположены на более высоких абсолютных отметках с меньшей средней годовой температурой, как это часто бывает в горах, или на наличие вечной мерзлоты с низкими температурами.

3. КЛАССИФИКАЦИЯ ВОД ПО ОБЩЕЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

§ 108. Основой классификации подземных вод по степени общей минерализации служит суммарное содержание присутствующих в воде веществ, чаще всего характеризуемое сухим остатком в граммах или миллиграммах на 1 л воды.

Реже применяются другие способы выражения, также дающие представление об общем содержании растворенных веществ, например, сумма миллиграмм-эквивалентов ионов в 100 г воды, уд. вес (плотность) воды или градусы Боме. В табл. 12 дана классификация вод по сухому остатку, выраженному в граммах на 1 л воды. Для сравнения в той же таблице приведены цифровые значения при других способах

Таблица 12

Классификация подземных вод по степени минерализации

Виды вод	Содержание сухого остатка г/л	Приблизительные значения			Преобладающий тип воды
		содержание ионов мг/100 г	уд. вес	° Боме	
Пресные	0—1	0—3	1,0—1,0005	0,0—0,08	Гидрокарбонатно-кальциевый
Слабо минерализованные	1—3	3—9	1,0005—1,0015	0,08—0,25	Сульфатный, реже хлоридный
Средней минерализации	3—10	9—30	1,0015—1,0055	0,25—0,8	
Минерализованные	10—50	30—150	1,0055—1,0283	0,8—4,0	Сульфатный и хлоридный
Рассолы	>50	>150	>1,0283	>4	Хлоридно-натриевый

выражения общей минерализации, приблизительно отвечающие соответствующим значениям сухого остатка в граммах на 1 л.

В примечании к табл. 12 указан наиболее распространенный для данной степени общей минерализации тип воды.

В зависимости от имеющегося аналитического материала можно производить и более дробное, чем указано в табл. 12, подразделение вод по сухому остатку.

4. КЛАССИФИКАЦИЯ ВОД ПО СООТНОШЕНИЮ АНИОНОВ И КАТИОНОВ

§ 109. Классификация вод по соотношению катионов и анионов относится к группе химических классификаций, учитывающих только ионизированные соединения, и известна под названием классификации Пальмера. Классификацией Пальмера учитываются такие свойства воды, как жесткость, мягкость (щелочность), соленость и реакция воды (рН). Эти свойства обусловлены взаимным соотношением различных групп ионов, присутствующих в воде. Поэтому классификацией Пальмера предусматривается группировка в определенном порядке присутствующих в воде ионов. Группировка ионов производится строго по правилу Фрезениуса: согласно силе кислот и оснований (табл. 13).

Таблица 13

Распределение катионов и анионов по силе основности и кислотности

Катионы			Анионы	
сильные (а)	слабые (е)	очень слабые (и)	сильные (S)	слабые (А)
K ⁺ , Na ⁺	Mg ²⁺ , Ca ²⁺	Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , прочие тяжелые металлы, H ⁺	NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ , SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , органические кислоты, OH ⁻

Классификация Пальмера имеет слишком общий характер, не отражая содержания в воде того или иного иона. Поэтому в большинстве случаев она практически мало интересна. Советские гидрогеологи для конкретной характеристики химического состава воды обычно применяют другие разработанные в СССР классификации, основанные чаще всего на со-

держании каждого из присутствующих в них анионов и катионов (§ 116—121).

§ 110. Для классификации вод по Пальмеру необходимо, чтобы даные анализа были выражены в процент-эквивалентной форме, т. е. суммы миллиграмм-эквивалентов катионов и анионов порознь составляли бы или 50% или 100%.

§ 111. Отнесение воды к тому или другому классу Пальмера производится следующим образом: определенные анализом катионы и анионы, в соответствии с правилом Фрезениуса, объединяют в группы по силе их основности или кислотности согласно табл. 13. Всего получается при этом три группы катионов и две группы анионов. Каждой группе присваивается свое условное буквенное обозначение: для катионов — а, е и п, а для анионов — S и А.

Сравнивая суммарное содержание сильных анионов (S) с содержанием только сильных катионов (а) или с суммой сильных и слабых катионов (а + е), по табл. 14 определяют, к какому из указанных в ней классов Пальмера относится исследованная вода.

Как видно из табл. 14, всего получается пять классов. В первом из них $S < а$, во втором $S = а$, в третьем $S > а$, но меньше суммы $а + е$, в четвертом $S = а + е$ и в пятом $S > а + е$.

§ 112. По данным анализа можно вычислить особые цифровые характеристики Пальмера — так называемую формулу Пальмера, дающую количественное выражение свойств воды. Каждая характеристика представляет собой сочетание определенной группы катионов с определенной группой анионов и выражает собой те или иные свойства воды как раствора.

§ 113. Характеристики, в состав которых входят сильные кислоты, обуславливают свойство воды, называемое соленостью.

Характеристики, в состав которых входят слабые кислоты, обуславливают щелочность воды.

Если в состав солености или щелочности входят соответственно сильные, слабые или очень слабые основания, характеристики называют соответственно первой, второй или третьей соленостью и первой, второй или третьей щелочностью.

Таким образом, при наличии трех групп катионов и двух групп анионов получается всего шесть возможных характеристик воды, приведенных в табл. 15.

Каждая характеристика обозначается своим буквенным символом: первая, вторая и третья солености обозначаются соответственно через S_1 , S_2 и S_3 , а первая, вторая и третья щелочности — через A_1 , A_2 и A_3 . Из шести характеристик одновременно присутствовать в воде могут только четыре, так как очевидно, что при наличии в воде первой щелочности в ней не может присутствовать вторая соленость, а наличие второй щелочности исключает присутствие третьей солености. Таким образом, каждый из пяти классов может, как это видно из табл. 16, обладать только тремя или четырьмя характеристиками.

Обычно в первых четырех классах Пальмера тяжелые металлы содержатся в ничтожных количествах. Поэтому величина A_3 в этих водах столь мала, что вычисление ее опускают. В водах V класса содержание тяжелых металлов значительно и вычисление для них значений A_3 и S_3 необходимо.

§ 114. Каждой характеристике Пальмера отвечает свой вероятный комплекс солей. Состав этих солей для наиболее распространенных в подземной воде ионов дан в табл. 17.

Классы воды по Пальмеру

Клас-сы	Соотношение содержания в воде анионов и катионов	Характерные признаки и свойства вод	Особенности солевого состава вод	Геологическая распространённость вод
I	$S < a$ (содержание сильных кислот меньше содержания сильных оснований)	Мягкие щелочные воды ($pH > 7$) только с временной жесткостью	Обычно присутствует сода. Хлоридов и сульфатов щелочных земель нет. Среди слабых кислот может присутствовать гидросиликатный ион ($HSiO_3'$)	Воды в изверженных породах, солонцах и солонцеватых осадочных породах, а также в нефтяных месторождениях
II	$S = a$ (содержание сильных кислот равно содержанию сильных оснований)	Промежуточный класс (граница между первым и третьим классами)		
III	$a + e > S > a$ (содержание сильных кислот больше содержания сильных оснований, но меньше суммы сильных и слабых оснований)	Жесткие, нейтральные, слабо щелочные или слабо кислые воды ($pH \approx 7$) с постоянной и временной жесткостью	Присутствуют сульфаты и реже хлориды щелочных земель. Карбонатов щелочей нет	Воды, широко распространенные в осадочных породах; обычные воды коры выветривания
IV	$S = a + e$ (содержание сильных кислот равно сумме сильных и слабых оснований)	Соленые щелочные воды (pH обычно больше 7) только с постоянной жесткостью	Преобладают хлориды и реже сульфаты щелочей. Карбонатов и бикарбонатов щелочей и щелочных земель нет. Обычно высоко минерализованы	Воды морей, соленых озер и океана. Сильно минерализованные воды засушливых областей, соленых отложений и нефтяных месторождений
V	$S > a + e$ (содержание сильных кислот больше суммы сильных и слабых оснований)	Кислые воды ($pH < 7$), только с постоянной жесткостью	Присутствуют тяжелые металлы, сообщающие воде кислую реакцию вследствие гидролиза. Карбонатов и бикарбонатов щелочей и щелочных земель нет	Воды рудных месторождений. Болотные воды

Характеристики Пальмера

сильные (S) кислоты					слабые (A) кислоты			
Основа- ния	Состав соеди- нений, входя- щих в характе- ристику	Название характери- стики	Условное обозна- чение	Характери- зуемое свойство воды	Состав соедине- ний, входящих в характеристику	Название характе- ристики	Условное обозна- чение	Характери- зуемое свойство воды
Сильные (a)	Сильные осно- вания и силь- ные кислоты (a + S)	Первая соленость	S ₁	Соленость	Сильные основа- ния и слабые кислоты (a + A)	Первая щелоч- ность	A ₁	Щелоч- ность
Слабые (e)	Слабые осно- вания и силь- ные кислоты (e + S)	Вторая соленость	S ₂	Постоянная жесткость	Слабые основа- ния и слабые кислоты (e + A)	Вторая щелоч- ность	A ₂	Временная жесткость
Очень слабые (тяжелые метал- лы) (m)	Очень слабые основания (тяжелые метал- лы) и сильные кислоты (m + S)	Третья соленость	S ₃	Кислотность	Очень слабые основания (тя- желые металлы) и слабые кис- лоты (m + A)	Третья щелоч- ность	A ₃	—

Таблица 16

Характеристики отдельных классов воды по Пальмеру

Классы	Характеристики	Особенности
I	S_1, A_1, A_2, A_3	Присутствие A_1
II	S_1, A_2, A_3	Отсутствие A_1 и S_2
III	S_1, S_2, A_2, A_3	Присутствие S_2 и A_2
IV	S_1, S_2, A_2, A_3	Присутствие S_2 без A_2
V	S_1, S_2, S_3, A_3	Присутствие S_3

Таблица 17

Вероятный состав солей, соответствующий различным характеристикам Пальмера

Соленость (S)			Щелочность (A)		
первая (S_1)	вторая (S_2)	третья (S_3)	первая (A_1)	вторая (A_2)	третья (A_3)
NaCl Na ₂ SO ₄	CaCl ₂ MgCl ₂ CaSO ₄ MgSO ₄	Хлориты и сульфаты тяжелых металлов	Na ₂ CO ₃ NaHCO ₃	Ca (HCO ₃) ₂ Mg (HCO ₃) ₂	Карбонаты и бикарбо- наты тяже- лых метал- лов

Как видно из табл. 17, в составе солености можно различать хлоридную и сульфатную солености, а в составе второй солености, кроме того, кальциевую и магниевую солености.

Щелочность обусловлена обычно углекислыми и двууглекислыми солями, причем вторая щелочность, подобно второй солености, может быть образована как солями кальция, так и солями магния. Вследствие ничтожной растворимости нормальных карбонатов кальция и магния в воде присутствуют обычно лишь их бикарбонаты.

§ 115. Вычисление характеристик производят путем последовательного объединения ионов в группы согласно правилу Фрезениуса. Это вычисление удобно производить по следующим формулам:

I класс: $S_1 = S$	IV класс: $S_1 = a$
$A_1 = (a - S)$	$S_2 = e$
$A_2 = e$	V класс: $S_1 = a$
II класс: $S_1 = S = 2a$	$S_2 = e$
$A_2 = e$	$S_3 = (S - a - e)$
III класс: $S_1 = a$	$A_3 = A$
$S_2 = (S - a)$	
$A_2 = A$	

В приведенных формулах для первых четырех классов характеристика A_3 , согласно изложенному в § 112, не учитывается.

5. КЛАССИФИКАЦИЯ ВОД ПО СОДЕРЖАНИЮ АНИОНОВ И КАТИОНОВ

§ 116. Классификации вод по содержанию анионов и катионов учитывают лишь ионизированные соединения. Они построены на преобладающем содержании в водах одного или нескольких из трех обычных катионов (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) и трех обычных анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-). Результаты анализа должны быть выражены в процент-эквивалентах.

§ 117. Классификация Щукарева (табл. 18) построена на учете катионов и анионов, присутствующих в воде в количестве не менее 10 процент-эквивалентов (от суммы катионов и анионов вместе).

Если из трех главных анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) в количестве больше 10 процент-эквивалентов присутствует в воде только один, причем его содержание, очевидно, должно быть не менее 30 процент-эквивалентов, воде присваивается соответственно название хлоридной, сульфатной или гидрокарбонатной. Практически удобно эти типы вод обозначать условными индексами I, II и III (см. табл. 18).

Если в количестве больше 10 процент-эквивалентов в воде присутствуют два аниона, причем содержание каждого из них может, очевидно, колебаться в пределах от 10 до 40 процент-эквивалентов, воде присваивается название соответственно хлоридно-сульфатной (индекс I—II), сульфатно-хлоридной (индекс II—I) и сульфатно-гидрокарбонатной (индекс II—III).

Если же все три аниона присутствуют в количестве, превышающем 10 процент-эквивалентов, причем, очевидно, содержание каждого из них лежит в пределах от 10 до 30 процент-эквивалентов, вода называется хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатной (индекс I—II—III).

Рассуждая аналогично в отношении трех главных катионов, мы получим при одном преобладающем катионе воды натриевые (условный индекс 1), магниевые (индекс 2) и кальциевые (индекс 3), при двух катионах — воды натриево-магниевые (индекс 1—2), натриево-кальциевые (индекс 1—3) и магниевое-кальциевые (индекс 2—3) и при трех катионах — воды натриево-магниевое-кальциевые (индекс 1—2—3).

§ 118. Комбинируя последовательно типы вод по содержанию анионов с типами вод по содержанию катионов, мы получим, как это видно из табл. 18, 49 классов вод по совместному содержанию анионов и катионов.

Среди этих классов первые девять (1—9) содержат по одному аниону и одному катиону в количестве больше 10

процент-эквивалентов каждый и относятся к наиболее простым по составу двойным водам.

Восемнадцать следующих классов (10—27) содержат по три иона в количестве больше 10 процент-эквивалентов каждого (два аниона и один катион или один анион и два катиона), образуя более сложные по составу тройные воды.

Следующие восемнадцать классов (28—42) характеризуются наличием в их составе уже четырех ионов, содержание каждого из которых превышает 10 процент-эквивалентов. Они образуют еще более сложные по составу четверные воды. Среди четверных вод может быть, очевидно, три разновидности с содержанием в количестве больше 10 процент-эквивалентов, соответственно одного аниона и трех катионов (классы 28—30), двух анионов и двух катионов (классы 31—39), трех анионов и одного катиона (классы 40—42).

В случае наличия в водах пяти преобладающих ионов (два аниона + три катиона или три аниона + два катиона) образуются смешанные пятерные воды, обнимающие собой шесть классов (классы 43—48).

Если же, наконец, все шесть главных ионов присутствуют в воде в количестве больше 10 процент-эквивалентов, то образуется сложный класс смешанных шестерных вод [49].

§ 119. Названия классов вод по содержанию катионов и анионов составляются путем объединения соответствующих названий типов вод по содержанию анионов и катионов. Для обозначения классов вод удобно пользоваться особыми условными индексами их, приведенными в табл. 18. Так, если в воде в количестве больше 10 процент-эквивалентов содержатся из анионов Cl^- и SO_4^{2-} , а из катионов Na^+ и Mg^{2+} , то эта вода будет относиться к четверным водам, 31 классу и будет называться хлоридно-сульфатно-натриево-магниевой и обозначаться условным индексом I—II 1—2. Вода с содержанием больше 10 процент-эквивалентов Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} и Mg^{2+} относится к пятерным водам, 48 классу, называется хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатно-кальциево-магниевой и обозначается условным индексом I—II—III 2—3. Точно так же вода с индексом II 2, очевидно, будет двойной сульфатно-магниевой водой пятого класса, а вода с индексом III 2—3 — тройной гидрокарбонатно-магниевой-кальциевой водой 18 класса. Введение условных индексов облегчает и сокращает обозначение классов вод. Классификация Щукарева, как и все чисто химические классификации вод, не отражает генезиса воды, являясь, по существу, классификацией формальной.

§ 120. В табл. 19 приведена другая, более детальная химическая классификация по содержанию анионов и катионов,

Катионы, содержащиеся в количестве более 10 процент-эквивалентов

Na, Mg ⁺⁺ и Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺ и Ca ⁺⁺	Na ⁺ и Ca ⁺⁺	Na ⁺ и Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺
от 10 до 30	от 10 до 40	от 10 до 40	от 10 до 40	от 30 до 50	от 30 до 50	от 30 до 50

Содержание катионов (в процент-эквивалентах)

от 10 до 30	от 10 до 40	от 10 до 40	от 10 до 40	от 30 до 50	от 30 до 50	от 30 до 50
-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Названия воды по составу катионов

Натриево-магниево-кальциевая	магниево-кальциевая	натриево-кальциевая	натриево-магнелиевая	кальциевая	магнелиевая	натриево-магнелиевая
------------------------------	---------------------	---------------------	----------------------	------------	-------------	----------------------

Условные индексы по содержанию катионов

1-2-3	2-3	1-3	1-2	3	2	1
-------	-----	-----	-----	---	---	---

Анионы, содержащиеся в количестве более 10 процент-эквивалентов						
Cl'	SO ₄ "	HCO ₃ '	Cl' и SO ₄ "	Cl' и HCO ₃ '	SO ₄ " и HCO ₃ '	Cl', SO ₄ " и HCO ₃ '
Содержание анионов (в процент-эквивалентах)						
от 30 до 50	от 30 до 50	от 30 до 50	от 10 до 40	от 10 до 40	от 10 до 40	от 10 до 30
Название воды по составу анионов						
хлоридная	сульфатная	гидрокарбонатная	хлоридно-сульфатная	хлоридно-гидрокарбонатная	сульфатно-гидрокарбонатная	хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатная
Условные индексы по содержанию анионов						
I	II	III	I-II	I-III	II-III	I-II-III
1 [I I]	4 [II I] Двойные	7 [III I]	19 [I-II I]	22 [I-III I] Тройные	25 [II-III I]	40 I-II-III I Четверные
2 I 2	5 [II 2] воды	8 [III 2]	20 I-II 2	23 I-III 2 воды	26 [II-III 2]	41 I-II-III 5 воды
3 I 3	6 II 3	9 III 3	21 I-II 3	24 I-III 3	27 II-III 3	42 I-II-III 3
10 [I I-2]	13 [II I-2] Тройные	16 [III I-2]	31 I-II I-2	34 [I-III I-5] Четверные	37 [II-III I-2]	46 I-II-III I-2 Пятерные
11 I I-3	14 II I-3 воды	17 [III I-3]	32 I-II I-3	35 I-III I-3 воды	38 II-III I-3	47 (I-II-III I-3) воды
12 I 2-3	15 II 2-3	18 [III 2-3]	33 I-II 2-3	36 I-III 2-3	39 II-III 2-3	48 (I-II-III 2-3)
28 (I I-2-3)	29 (II I-2-3) Четверные воды	30 [III I-2-3]	43 I-II I-2-3	44 I-III I-2-3 Пятерные воды	45 II-III I-2-3	49 (I-II-III I-2-3) Шестерные воды

Примечания

1. Типы вод заключенные в квадраты, встречаются наиболее часто
2. Типы вод, заключенные в круглые скобки, пока не встречены

Типы вод по содержанию в них анионов и катионов

Индекс	Содержание в воде анионов (в процент-эквивалентах)			Типы вод	Индекс	Содержание в воде катионов (в процент-эквивалентах)			Типы вод
	Cl'	SO ₄ "	HCO ₃ '			Na·	Mg·	Ca·	
I ₀	>37,5	<12,5	<12,5	Собственно хлоридные	I ₀	>37,5	<12,5	<12,5	Собственно натриевые
I	25—37,5	<12,5	<12,5	Хлоридные	1	25—37,5	<12,5	<12,5	Натриевые
I _{II}	25—37,5	12,5—25	<12,5	Хлоридные с повышенным содержанием сульфатов	1 ₂	25—37,5	12,5—25	<12,5	Натриевые с повышенным содержанием магния
I _{III}	25—37,5	<12,5	12,5—25	Хлоридные с повышенным содержанием гидрокарбонатов	1 ₃	25—37,5	<12,5	12,5—25	Натриевые с повышенным содержанием кальция
II ₀	<12,5	>37,5	<12,5	Собственно сульфатные	2 ₀	<12,5	>37,5	<12,5	Собственно магниевые
II	<12,5	25—37,5	<12,5	Сульфатные	2	<12,5	25—37,5	<12,5	Магниевые
II _I	12,5—25	25—37,5	<12,5	Сульфатные с повышенным содержанием хлоридов	2 ₁	12,5—25	25—37,5	<12,5	Магниевые с повышенным содержанием натрия
II _{III}	<12,5	25—37,5	12,5—25	Сульфатные с повышенным содержанием гидрокарбонатов	2 ₃	<12,5	25—37,5	12,5—25	Магниевые с повышенным содержанием кальция

Индекс	Содержание в воде анионов (в процент-эквивалентах)			Типы вод	Индекс	Содержание в воде катионов (в процент-эквивалентах)			Типы вод
	Cl'	SO ₄ ''	HCO ₃ '			Na'	Mg''	Ca''	
III ₀	<12,5	<12,5	>37,5	Собственно гидрокарбонатные	3 ₀	<12,5	<12,5	>37,5	Собственно кальциевые
III	<12,5	<12,5	25—37,5	Гидрокарбонатные	3	<12,5	<12,5	25—37,5	Кальциевые
III _I	12,5—25	<12,5	25—37,5	Гидрокарбонатные с повышенным содержанием хлоридов	3 ₁	12,5—25	<12,5	25—37,5	Кальциевые с повышенным содержанием натрия
III _{II}	<12,5	12,5—25	25—37,5	Гидрокарбонатные с повышенным содержанием сульфатов	3 ₂	<12,5	12,5—25	25—37,5	Кальциевые с повышенным содержанием магния
I—II	12,5—25	12,5—25	<12,5	Хлоридно-сульфатные	1—2	12,5—25	12,5—25	<12,5	Натриево-магниевые
I—III	12,5—25	<12,5	12,5—25	Хлоридно-гидрокарбонатные	1—3	12,5—25	<12,5	12,5—25	Натриево-кальциевые
II—III	<12,5	12,5—25	12,5—25	Сульфатно-гидрокарбонатные	2—3	<12,5	12,5—25	12,5—25	Магниевые-кальциевые
I—II—III	12,5—25	12,5—25	12,5—25	Хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатные	1—2—3	12,5—25	12,5—25	12,5—25	Натриево-магниевые-кальциевые

построенная по принципу абсолютного (свыше 25 процент-эквивалентов) или относительного преобладания тех или других анионов, или тех или других катионов.

Приведенная в табл. 19 классификация полезна в некоторых случаях при детальном рассмотрении процессов метаморфизации воды и при установлении генетической связи различных типов вод друг с другом.

§ 121. Приведенные классификации по содержанию анионов и катионов, в отличие от классификации Пальмера, учитывают содержание каждого из основных присутствующих в значительных количествах катионов и анионов, давая более ясное представление о вероятном солевом составе воды.

6. ВЫДЕЛЕНИЕ ТИПОВ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ ХАРАКТЕРНЫХ КОЭФИЦИЕНТОВ

§ 122. Специфические особенности химического состава воды во многих случаях целесообразно дополнительно характеризовать особыми коэффициентами. Вычисление этих коэффициентов обычно производится по данным анализа в процент-эквивалентной форме. Коэффициенты выбираются в зависимости от типа воды и особенностей ее солевого состава. Некоторые из таких коэффициентов приведены в табл. 20 (см. стр. 82—84).

7. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ФОРМУЛЫ СОСТАВА ВОДЫ

§ 123. Формулы химического состава применяются главным образом для характеристики минеральных вод, в которых часто присутствуют обычно редко встречающиеся элементы.

Наиболее удобной является формула Курлова. Эта формула представляет собой дробь, в числителе которой пишется содержание кислотных радикалов, а в знаменателе — содержание основных радикалов в порядке их убывания в растворе в процент-эквивалентах. Элементы, присутствующие в количестве менее 5 процент-эквивалентов, не указываются. Слева от дроби пишется сумма твердых составных частей в виде буквы М с цифрой, указывающей общую минерализацию в граммах на 1 л воды и химический состав спонтанных газов, а справа от дроби — специфические, в небольшом количестве содержащиеся элементы, придающие воде характерные лечебные свойства.

Состав воды, изображенный формулой Курлова в виде

$$[N] \text{ M } 0,4 \frac{\text{HCO}_{38} \text{ Cl}_{10}}{\text{Ca}_{26,3} \text{ Mg}_{14,3} \text{ Na } 8,0} \text{ Br}_{0,008}$$

Характерные коэффициенты химического состава вод (вычисляются по данным анализа в эквивалентной форме)

Коэффициент	Случай вычисления	Свойство, характеризующее коэффициентом	Значение коэффициента	Примеры	
				вода океана	средняя речная вода
$\frac{r \text{ SO}_4''}{r \text{ Cl}'}$	Для вод любого состава	Степень сульфатности солёности воды	> 1 — преобладает сульфатная солёность 1 — 0 — преобладает хлоридная солёность	0,10	1,57
$\frac{r \text{ Ca}''}{r \text{ Mg}''}$	То же	Участие Ca'' во второй солёности и второй щелочности	> 1 — среди щелочных земель преобладает Ca'' 1 — 0 — среди щелочных земель преобладает Mg''	0,20	3,67
$\frac{r \text{ Na}'}{r \text{ Cl}'}$	Для вод III класса по Пальмеру	Участие сульфатов щелочей в первой солёности или хлоридов щелочных земель во второй солёности	> 1 — присутствуют сульфаты щелочей, но нет хлоридов щелочных земель (вторая солёность только сульфатная) 1 — 0 — присутствуют хлориды щелочных земель, но нет сульфатов щелочей (первая солёность только хлоридная)	0,85	1,79

Продолжение табл. 20

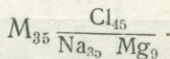
Коэффициент	Случай вычисления	Свойство, характеризующее коэффициентом	Значение коэффициента	Примеры	
				вода океана	средняя речная вода
$\frac{r \text{ Cl}' - r \text{ Na}'}{r \text{ Mg}''}$	То же, но при $\frac{r \text{ Na}'}{r \text{ Cl}'} < 1$	Участие CaCl ₂ во второй солёности	0 — 1 — CaCl ₂ отсутствует 1 — 2 — среди хлоридов щелочных земель преобладают MgCl ₂ , но есть и CaCl ₂ > 2 — среди хлоридов щелочных земель преобладает CaCl ₂	0,67	—
$\frac{r \text{ Cl}' - r \text{ Na}'}{r \text{ SO}_4''}$	То же	Степень хлоридности второй солёности	> 1 — преобладает хлоридная вторая солёность	1,28	—
$\frac{r \text{ Cl}' - r \text{ Na}'}{r \text{ Cl}'}$	" "	Участие щелочных земель в хлоридной солёности	1 — 0 — преобладает сульфатная солёность 1 — 0,5 — в составе хлоридной солёности преобладают Ca'' и Mg'' 0,5 — 0 — в составе хлоридной солёности преобладают щелочи	0,13	—
$\frac{r \text{ Na}' - r \text{ Cl}'}{r \text{ SO}_4''}$	Для вод III класса при $\frac{r \text{ Na}'}{r \text{ Cl}'} < 1$	Участие щелочей в сульфатной солёности	1 — 0,5 — в составе сульфатной солёности преобладают щелочи 0,5 — 0 — в составе сульфатной солёности преобладают Ca'' и Mg''	—	0,51

Коэффициент	Случаи вычисления	Свойство, характеризующее коэффициентом	Значение коэффициента	Примеры	
				вода океана	средняя речная вода
$\frac{r \text{ Na}' - r \text{ Cl}'}{r \text{ Cl}'}$	Для вод III класса при $\frac{r \text{ Na}'}{r \text{ Cl}'} < 1$	Степень сульфатности в первой солености	> 1 — преобладает сульфатная пер- вая соленость	—	0,80
$\frac{(r \text{ SO}_4' + r \text{ Cl}') - r \text{ Na}'}{r \text{ Mg}''}$	" "	Участие гипса во второй солености	$1 - 0$ — преобладает хлоридная соле- ность $0 - 1$ — гипса нет > 1 — гипс есть	—	0,44

указывает, что общая сумма растворенных в воде веществ равна 0,4 г на 1 л; среди спонтанных газов преобладает азот; содержание главнейших ионов в процент-эквивалентах следующая: $\text{HCO}_3' - 38$; $\text{Cl}' - 10$; $\text{Ca}'' - 26,3$; $\text{Mg}'' - 14,3$; $\text{Na}' - 8$; среди специфических терапевтических ингредиентов имеется бром в количестве 8 мг на 1 л.

Содержание растворенных в воде газов пишут или отдельно или слева от дробки перед обозначением общей минерализации; например, если в начале формулы стоит $\text{CO}_2 1,0 \text{ H}_2 \text{SO}_{0,01}$, то это указывает, что в 1 л воды содержится 1 г свободной углекислоты и 10 мг сероводорода.

Формулу Курлова без газового состава и специфических ингредиентов можно с успехом применять и для обычного состава поверхностных и подземных вод. Так, состав морской воды по формуле Курлова выразится в виде:



С физической стороны минеральные источники характеризуются температурой и радиоактивностью, выражаемой в единицах Махе или в эманах.

8. ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЗОВОГО СОСТАВА ВОДЫ

§ 124. При классификации вод по их газовому составу обычно учитывают содержание трех основных генетических типов газов:

1) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$, 2) CO_2 и 3) N_2 .

Характеристика генетических типов природных газов приводится в табл. 21.

Таблица 21

Схема классификации природных газов
(по В. В. Белоусову)

Генетический тип газа	Химический состав газа
<p>А. Газы биохимического происхождения. Образуются в процессе разложения микроорганизмами органических веществ и минеральных солей</p>	<p>CH_4, CO_2, тяжелые углеводороды, N_2, H_2S, H_2 O_2</p>
<p>Б. Газы воздушного происхождения. Образуются в результате проникновения в литосферу атмосферного воздуха</p>	<p>N_2, O_2, инертные газы</p>
<p>В. Газы химического происхождения:</p> <p>а) газы метаморфического происхождения; образуются в результате воздействия на горные породы высоких температур и давления</p> <p>б) газы природных химических реакций, происходящих при нормальных температурах и давлении</p>	<p>CO_2, H_2S, H_2, CH_4, CO, N_2, HCl, HF, NH_3, $\text{B}(\text{OH})_3$, SO_2</p> <p>Сульфиды, Cl, S, хлориды, CO_2 и, возможно, некоторые другие (?)</p>
<p>Г. Газы радиоактивного происхождения</p>	<p>He, эманация Ra и Th</p>

9. ХАРАКТЕРИСТИКА РАДИОАКТИВНОСТИ ВОД

§ 125. По степени радиоактивности воды подразделяют (по Норден-Баранову) на следующие виды: сильно радиоактивные (более 300 эманов), средне радиоактивные (300—100

эманов), слабо радиоактивные (100—35 эманов) и очень слабо радиоактивные (35 эманов).

10. ГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ АНАЛИЗОВ

§ 126. Для изображения отдельных анализов лучше всего применять график, предложенный Роджерсом. Он представляет собой три столбика, разделенных по длине каждый на 100 частей. В крайних столбиках, начиная снизу, складывают процент-эквиваленты кислот (налево) и оснований (направо) в порядке их убывающей силы, а именно: в одном столбике K^+ , Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Fe^{++} , Mn^{++} , и прочие тяжелые металлы, а в другом столбике NO_3^- , Cl^- , SO_4^{--} , HCO_3^- , CO_3^{--} .

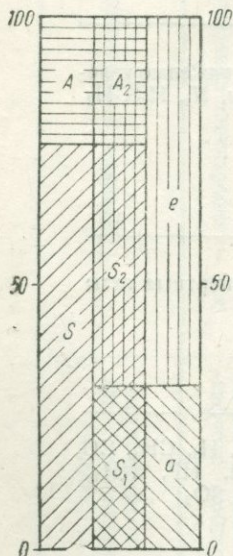


Рис. 7. График Роджерса для воды из артезианской скважины на Яузском бульваре в Москве

В среднем столбике откладываются характеристики Пальмера, соответствующие ионам в двух крайних столбиках. Сумма анионов и катионов каждая порознь принималась раньше равной 50%, теперь же часто принимается равной 100%. Сумма характеристик принимается также равной 100%. На рис. 7 приведен график Роджерса для воды из артезианской скважины на Яузском бульваре в Москве, анализ которой дан в табл. 22. Анионы отложены здесь в левом столбике, катионы — в правом, а характеристики Пальмера — в среднем, причем сумма катионов и анионов каждая порознь принята за 100%.

Можно также строить график не по процент-эквивалентам, а по количеству *мг-экв* ионов. Тогда, очевидно, столбики для вод разной минерализации будут иметь разную длину, что очень наглядно.

§ 127. Для графического изображения большого числа анализов можно применять несколько способов.

По предложению Толстихина, результаты анализа наносятся на квадрат (рис. 8), причем поступают следующим образом. Вертикальные и горизонтальные стороны квадрата делятся на равные части, например, на 10 частей, каждая из которых соответствует 5 процент-эквивалентам анионов или катионов. В масштабе горизонтальной стороны слева направо откладывается суммарное содержание процент-эквивалентов

слабых оснований и тяжелых металлов (l + m), а в масштабе вертикальной стороны снизу вверх — содержание процент-эквивалентов слабых кислот (A). На пересечении ординаты

Таблица 22

Анализ воды из артезианской скважины
в Москве на Яузском бульваре
(по Ф. П. Саваренскому)

Катионы	Содержание	
	мг-экв	в процент-эквивалентах
rNa ⁺	3,685	27,70
rK ⁺	0,479	3,60
rNH ₄ ⁺	0,017	0,12
rCa ⁺⁺	5,960	44,78
rMg ⁺⁺	3,165	23,80
Сумма катионов	13,306	100,00
Анионы		
rSO ₄ ⁼⁼	9,963	74,86
rCl ⁻	0,211	1,60
rHCO ₃ [']	3,132	23,54
(вычислено по разности)		
Сумма анионов	13,306	100,00

и абсциссы, соответствующих найденным точкам, условным знаком (точка, крестик и пр.) изображается химический состав исследуемой воды. Очевидно, что при этом автоматически получается содержание процент-эквивалентов сильных оснований (в горизонтальном масштабе справа налево) и содержание процент-эквивалентов сильных кислот (в вертикальном масштабе сверху вниз), так как суммы процент-эквивалентов анионов и катионов (каждая порознь) приняты равными 50% (согласно сказанному выше можно вместо 50% принимать 100%).

При анализах обычного типа вод, в отсутствии группы тяжелых металлов и других редко встречающихся элементов, стороны квадрата (см. рис. 8) соответственно отвечают: горизонтальные, слева направо — содержанию процент-эквивалентов кальция и магния, справа налево — содержанию

натрия (и, реже, калия); вертикальные, снизу вверх — содержанию процент-эквивалентов бикарбонатного радикала (HCO_3^-), а сверху вниз — содержанию хлоридного и сульфатного радикалов.

Каждая точка характеризуется векторами, отсчитываемыми слева направо и справа налево для оснований, а снизу вверх и сверху вниз для кислот.

Если провести в квадрате диагональ из нижнего левого угла в правый верхний, то при отсутствии тяжелых металлов

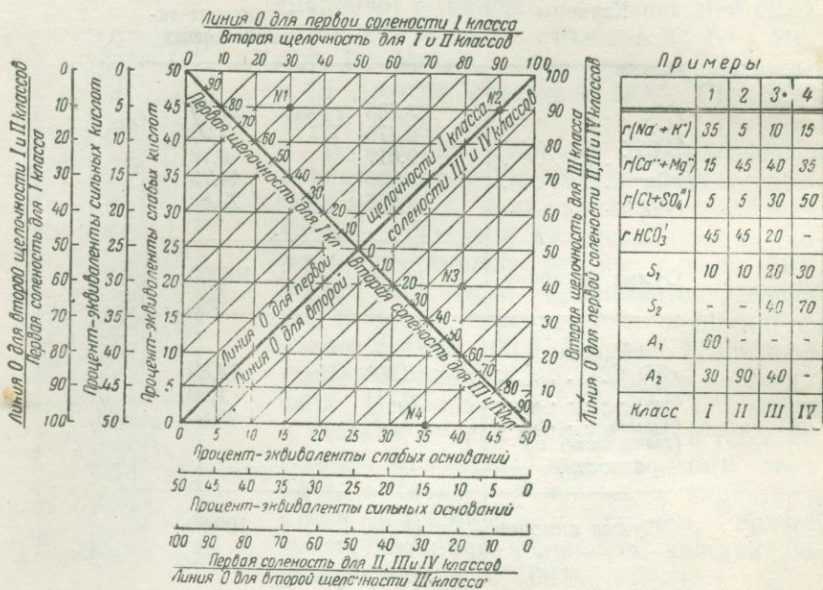


Рис. 8. Сводная диаграмма для изображения большого числа химических анализов воды (без тяжелых металлов). По Толстихину, с дополнениями В. А. Приклонского

воды I класса, по Пальмеру, расположатся над диагональю (в левой и верхней частях квадрата), воды II класса — на самой диагонали; воды III класса — под диагональю (в правой и нижней частях квадрата), а воды IV класса — на нижней горизонтальной стороне квадрата.

§ 128. Квадрат Толстихина (см. рис. 8) может быть использован и для графического нахождения основных характеристик Пальмера (S_1 , S_2 , A_1 , A_2), если каждый из треугольников, на которые квадрат делится диагональю, рассматривать как систему барицентрических координат. Это следует

из того, что воды при отсутствии тяжелых металлов характеризуются максимально только тремя характеристиками (I класс — S_1, A_1, A_2 ; III класс — S_1, S_2, A_2), которые вместе составляют 100%.

Для вод I класса (левый верхний треугольник) примем: за нулевую линию для первой солености — верхнюю горизонтальную сторону, за нулевую линию для второй щелочности — левую вертикальную сторону, а за нулевую линию для первой щелочности — сторону, образованную диагональю квадрата. Вершины треугольника будут отвечать соответственно: верхняя правая — 100% второй щелочности, верхняя левая — 100% первой щелочности, а нижняя — 100% первой солености. Характеристики для вод I класса легко найдутся графически по системе треугольных координат, если каждое масштабное деление сторон квадрата принять за 2% и откладывать значения характеристик от основания треугольника по высоте к вершине (A_1) вдоль вертикальной стороны сверху вниз (S_1) и вдоль горизонтальной стороны слева направо (A_2).

Для вод III класса (правый нижний квадрат) за нулевую линию для первой солености надо принять правую вертикальную сторону треугольника, за нулевую линию для второй щелочности — нижнюю горизонтальную сторону треугольника, а для второй солености нулевой линией будет сторона треугольника, образованная диагональю квадрата. Тогда вершины треугольника будут отвечать соответственно: верхняя — 100% второй щелочности, нижняя левая — 100% первой солености, а нижняя правая — 100% второй солености.

Графическое определение характеристик для вод III класса (S_1, S_2, A_2) производится так же, как и для I класса.

II и IV классы имеют только по две характеристики — соответственно S_1A_2 и S_1S_2 . Графическое определение их производится проще. Характеристики II класса определяются вдоль горизонтальных сторон квадрата: для первой солености — справа налево (как в водах III класса), а для второй щелочности — слева направо (как в водах первого класса). Характеристики IV класса находятся: для первой солености так же, как и для II и III классов, — по горизонтальной стороне квадрата справа налево, а для второй солености — по высоте нижнего треугольника от его основания к вершине (так же, как для III класса).

Таким образом, точка в квадрате, изображающая состав воды, одновременно показывает и величину характеристики воды, по Пальмеру, и ее класс.

Если в воде присутствуют тяжелые металлы (m), то нижний треугольник (рис. 9) обнимает собой воды III, IV и V

классов, причем одна и та же точка может изображать воду разных классов. В этом случае графическое определение четырех главных характеристик при помощи рис. 9 производить нельзя.

Для установления класса воды в нижнем треугольнике следует от точки, изображающей состав воды III, IV и V классов, отложить отрезок параллельно оси абсцисс (влево), соответствующий содержанию тяжелых металлов и ионов Н

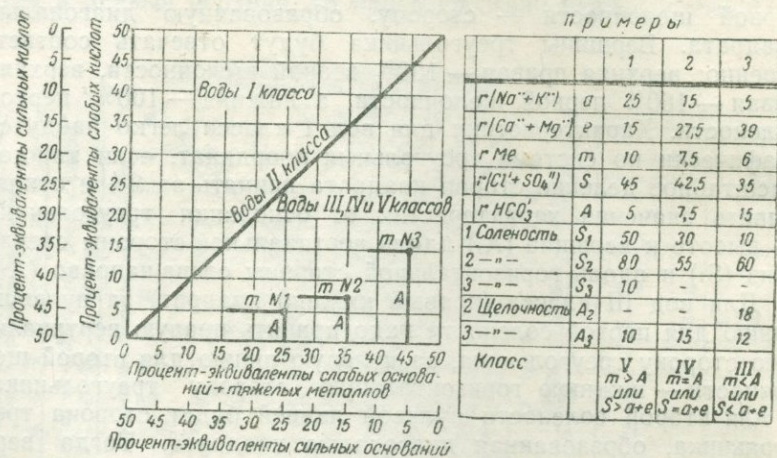


Рис. 9. Сводная диаграмма для изображения большого числа анализов воды (с содержанием тяжелых металлов). По Толстихину

в процент-эквивалентах. При этом: 1) если указанный выше отрезок будет меньше ординаты точки, характеризующей анализ, то вода будет относиться к III классу; 2) при равенстве этого отрезка и ординаты вода будет IV класса, и 3) если этот отрезок больше ординаты, то вода будет V класса.

На один и тот же квадрат наносят все анализы воды исследуемого района, что позволяет быстро и наглядно судить об их характере.

§ 129. Способ квадрата не дает возможности составить представление о содержании в водах хлористых и сульфатных солей, а также солей кальция и магния порознь, так как их содержание изображается суммарно. Однако часто это представляет большой интерес. В этом случае можно пользоваться известным способом треугольных координат, причем составляется 2 треугольника: один для трех главных кислотных радикалов — Cl^- , SO_4^{--} , HCO_3^- , а другой для трех главных основных радикалов — Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} (рис. 10 и 11).

Чтобы увязать состав анионов и катионов между собой, можно обозначать анализы вод типов различными знаками; на треугольнике оснований принять особые знаки для хлоридных, сульфатных и карбонатных вод, а на треугольнике кис-

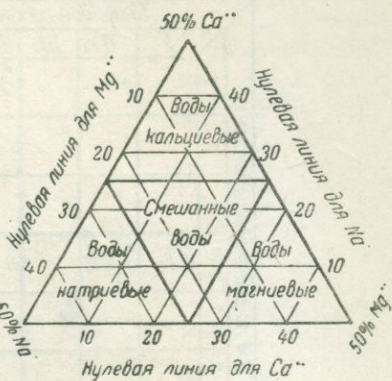
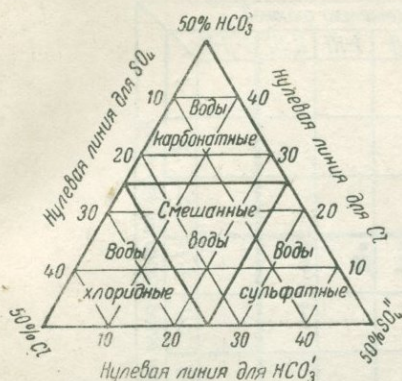


Рис. 10. Сводная диаграмма для нанесения большого числа анализов (по анионам)

Рис. 11. Сводная диаграмма для нанесения большого числа анализов (по катионам)

лотных радикалов выделить особыми знаками воды натриевые, кальциевые и магниевые (например, крестики, кружки и точки).

§ 130. Треугольники Фере можно использовать также для графического изображения рассмотренных в § 114—121 и 124 классификаций подземных вод.

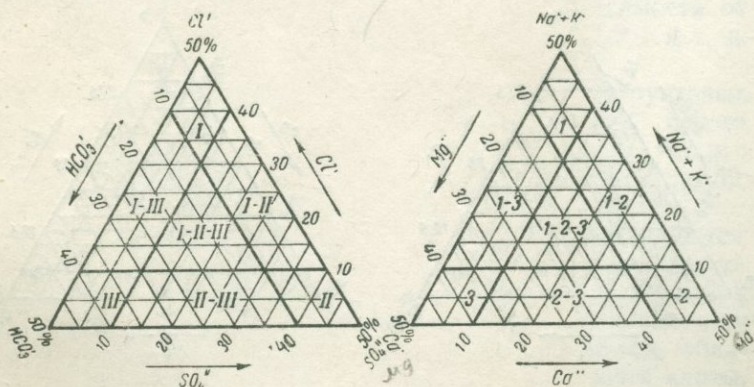


Рис. 12 и 13. Графическое изображение классификации Щукарева в треугольных координатах

На рис. 12, 13 и 14 приведена классификация Щукарева, а на рис. 15 и 16 — классификация по содержанию анионов

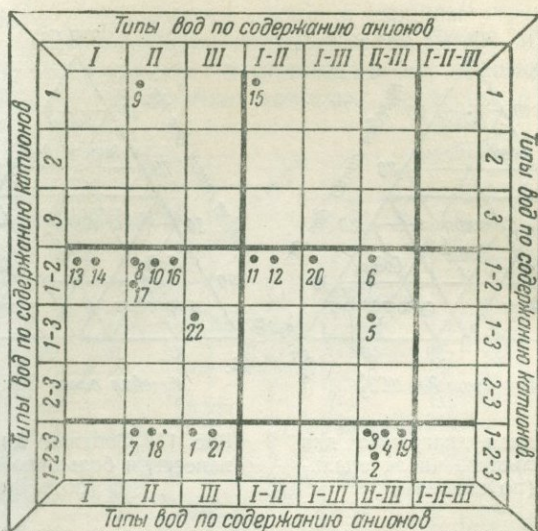


Рис. 14. Графическое изображение классификации Щукарева

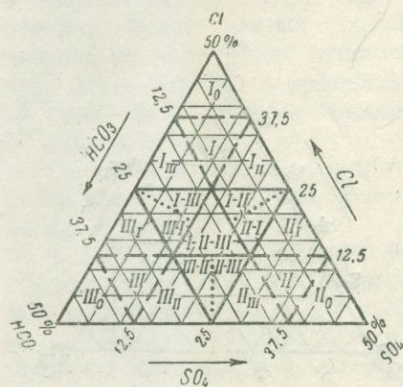


Рис. 15. Графическое изображение классификации вод по анионам

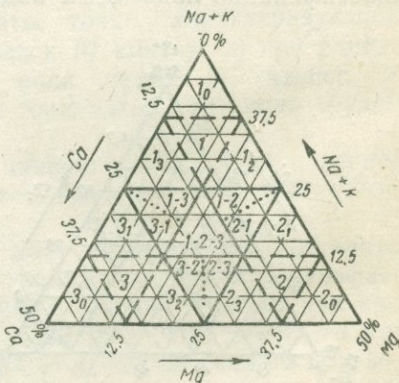


Рис. 16. Графическое изображение классификации вод по катионам

и катионов, изложенная в § 120. На рис. 17 приведена классификация воды по содержанию газов (см. § 124).

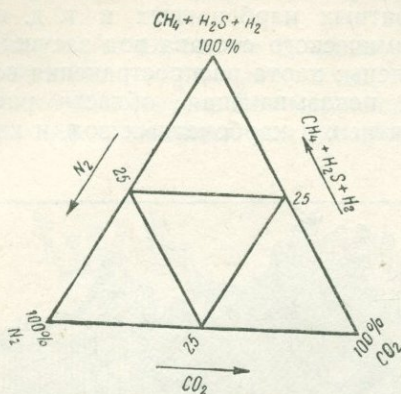


Рис. 17. График Толстихина для характеристики газового состава вод

11. ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ КАРТЫ

§ 131. Гидрохимические карты составляются для характеристики распространения вод того или иного типа по всей площади исследований. Различают карты общей минерализации и карты химического состава.

§ 132. Карты общей минерализации составляются по данным общего содержания солей обычно по сухому остатку (в изолиниях или с площадной характеристикой).

Интервалы между изолиниями берутся в зависимости от колебания общего содержания солей в 0,1; 0,5; 1,2 г и т. д. на 1 л (рис. 18).

При площадных картах общей минерализации грунтовых вод засушливых районов с большим колебанием сухого остатка удобно принимать следующие величины сухого остатка: менее 1, от 1 до 2, от 2 до 5, от 5 до 10, от 10 до 50, от 50 до 100 и свыше 100 г на 1 л.

§ 133. Карты химического состава составляются по содержанию отдельных составляющих также или в изолиниях или с характеристикой по площади (рис. 19 и 20). Такие карты могут характеризовать распространение или одной составной части воды или различных типов вод, обладающих определенными признаками. Так составляются карты, показывающие в изолиниях распространение по площади исследований жесткости воды в немецких градусах (изо-

склеры), содержания хлора (изохлорина), сульфатного иона (изосульфаты) и т. п. Представляют собой практический интерес и карты, на которых показаны площади распространения хлоридных, сульфатных карбонатных и т. д. вод. Так, для характеристики химического состава вод засушливых районов нами были составлены: карта распространения вод по классам Пальмера, карта, показывающая области распространения хлоридных, сульфатных и карбонатных вод, и карта с нанесе-

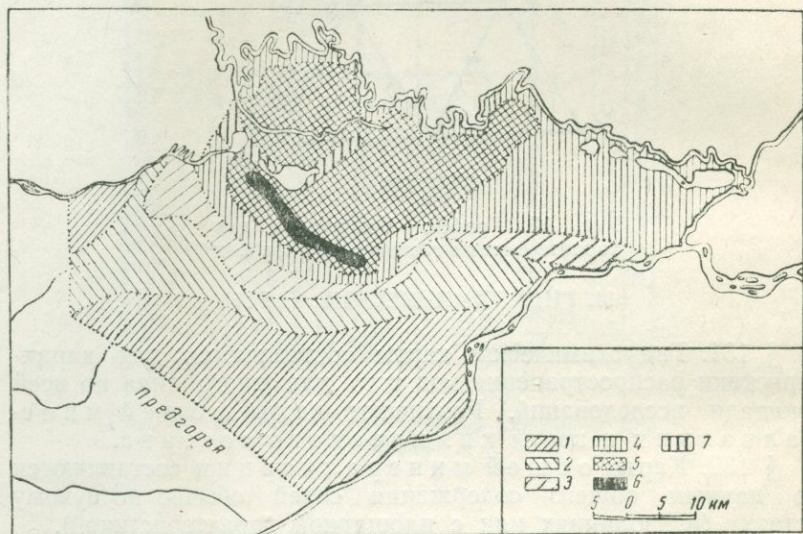


Рис. 18. Схема общей минерализации грунтовых вод степи (заштрихована) (в граммах на 1 л), составленная В. А. Приклонским.

1—меньше 2; 2—меньше 5; 3—меньше 10, 4—меньше 50; 5—меньше 100; 6—больше 100
7—меньше 50 (район местного опреснения разливов р. Ах-Гель).

нием районов распространения натриевых, кальциевых и магниевых вод. Из сравнения этих карт между собой и с другими гидрогеологическими картами оказались возможным выявить соотношение между водами отдельных типов, увязать их с физико-геологическими особенностями района, генезисом и условиями питания, а также наметить основные закономерности в отношении происхождения солей и соотношений между отдельными составляющими.

§ 134. Для составления гидрохимических карт необходимо иметь в достаточном количестве соответствующие анализы

с более или менее равномерным распределением их по площади исследований. Густота анализа определяется в зависимости от масштаба карты и пестроты химического состава вод.

На гидрохимических картах необходимо указать дату (число или месяц), когда были взяты пробы воды, так как химический состав изменяется во времени. Для характеристики же изменения минерализации подземных вод во времени составляется

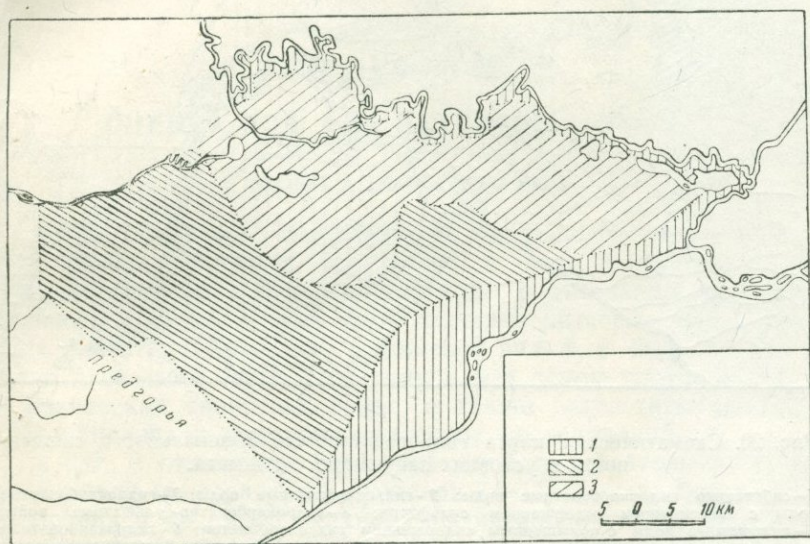


Рис. 19. Схема химического состава грунтовых вод степи (заштрихована), составленная В. А. Приклонским.

1—карбонатные воды приречных областей; 2—сульфатные воды предгорий; 3—измененные хлоридные воды Севера.

несколько карт по данным анализов проб, взятых в разные сроки. Такие карты носят название последовательных гидрохимических карт.

§ 135. Гидрохимические карты составляются отдельно для каждого из водоносных горизонтов. Следует иметь в виду, что химический состав и общая минерализация могут в одном и том же горизонте меняться по вертикали. Особенно это необходимо учитывать при составлении гидрохимических карт для сильно минерализованных грунтовых вод, где верхняя зона воды может сильно отличаться от нижней в зависимости от

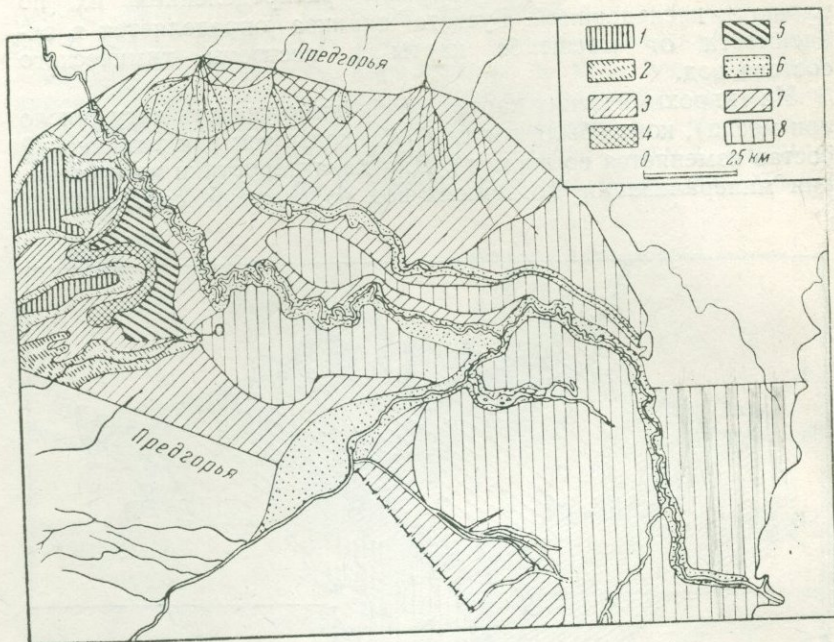


Рис. 20. Схематическая карта гидрогеохимической зональности низменности в условиях засушливого климата.

1—собственно гидрокарбонатные воды; 2—гидрокарбонатные воды; 3—гидрокарбонатные воды с повышенным содержанием сульфатов; 4—гидрокарбонатно-сульфатные воды; 5—сульфатные воды с повышенным содержанием гидрокарбонатов; 6—гидрокарбонатные воды без подразделений; 7—сульфатные воды без подразделений; 8—хлоридные воды без подразделений.

условий питания и испарения. В этом случае отбор проб необходимо производить постепенно — по мере углубления скважины и откачки из нее воды.

ГЛАВА VI

ОЦЕНКА ВОД ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ЦЕЛЕЙ

1. ОЦЕНКА ПИТЬЕВЫХ ВОД

§ 136. Основными требованиями, предъявляемыми к питьевым водам, являются отсутствие в воде болезнетворных микроорганизмов и безвредность воды в отношении ее минерального состава. Кроме того, хорошие питьевые воды должны иметь приятный вкус и хороший вид, т. е. быть бесцветными и не иметь муты. Для оценки вод используются данные о физических свойствах воды, а также результаты химического анализа и микробиологических исследований.

§ 137. В отношении физических свойств желательнее, чтобы вода имела температуру в пределах 7—11° С, была бесцветна, прозрачна и не имела запаха. Совершенно очевидно, что эти условия сами по себе не являются критерием для суждения о пригодности или непригодности воды для питья, а только характеризуют качество воды в определенных отношениях.

§ 138. При оценке вод по химическому составу различают два момента: с одной стороны, составные части минерального состава воды при известной концентрации делают воду неприятной на вкус (горькой, соленой и т. д.) или же вода становится совсем непригодной для питья; с другой стороны, некоторые составные части сами по себе являются безвредными и могут совершенно не отражаться на вкусе воды, но являются показателями загрязнения воды. Наличие таких составных частей указывает на возможность присутствия в воде болезнетворных организмов.

Наиболее характерными составными частями этой последней группы являются азотистая и фосфорная кислоты, которые появляются в воде почти исключительно за счет разложения человеческих отходов или веществ живот-

ного происхождения, причем содержание заметных количеств указанных кислот, как правило, указывает на загрязнение воды. В чистых водах эти кислоты обычно отсутствуют или же содержатся в виде следов.

Следующими по надежности показателями загрязнения воды считают аммиак и высокую окисляемость воды. В таблицах норм допустимого содержания отдельных составных частей для аммиака обычно указывают, что он должен отсутствовать или же содержаться только в виде следов, однако иногда солевой аммиак содержится в значительных количествах (несколько миллиграммов на 1 л) в совершенно чистых водах, например, значительные количества солевого аммиака содержат воды глубоких артезианских скважин района г. Харькова, хотя возможность загрязнения этих вод исключена. В отношении окисляемости в качестве предельной цифры указывают 2,5—3 мг кислорода на 1 л (по Кубелю). Высокая окисляемость тоже не всегда указывает на загрязнение воды, она может быть обусловлена, например, содержанием в воде закисных соединений железа или веществ растительного происхождения. Вода из р. Невы выше Ленинграда имеет окисляемость, соответствующую 5,5—8,5 мг кислорода на 1 л воды и все же является годной для питья; происхождение органических веществ и их состав указывают на безвредность этой воды [85].

Иногда на загрязнение воды может указывать наличие сероводорода или значительное содержание азотной кислоты. В то же время как сероводород, так и азотная кислота могут быть минерального происхождения. Высокое содержание в воде азотнокислых солей минерального происхождения часто наблюдается в Средней Азии [31], где часто встречаются воды, содержащие несколько десятков миллиграммов NO_3^- на 1 л воды.

Присутствие нитратов (при отсутствии аммиака и нитритов) может указывать на то, что с момента загрязнения воды прошел длительный срок, в течение которого органические вещества полностью минерализовались [40]. В этом случае наличие хотя бы и значительных количеств азотнокислых солей не дает еще оснований считать воду непригодной для питья.

Несмотря на то что каждая из перечисленных выше составных частей в отдельности не является надежным показателем загрязнения, сумма таких показателей в комбинации с данными бактериологического анализа обеспечивает обычно вполне надежное заключение о чистоте или загрязненности воды.

Само собой разумеется, что окончательное решение этого вопроса должно базироваться на данных гидрогеологического

изучения водоисточника, а также на сопоставлении состава данной воды с другими аналогичными водами района. При таком сопоставлении показателями загрязнения могут также явиться повышенное содержание калия, хлора и даже повышенная жесткость воды.

§ 139. При оценке вод с точки зрения пригодности для питья особое место занимают количество содержащихся в них железа и марганца. Как закисное железо, так и марганец портят вкус воды даже при незначительном их содержании. Закисное железо при содержании 0,3 мг/л уже придает воде чернильный вкус; точно так же вода приобретает неприятный вкус и при содержании марганца 0,5 мг/л. Обычно принимают, что в питьевой воде содержание железа и марганца в сумме не должно быть выше 0,5—1,0 мг/л.

§ 140. Само собой разумеется, что в питьевых водах не должны содержаться ядовитые вещества — соединения меди, свинца, мышьяка и др.

§ 141. Для оценки питьевых вод по содержанию ионов, обуславливающих в основном минерализацию обычных природных вод, т. е. Cl' , SO_4'' , HCO_3' , Na' , Mg'' и Ca'' , было предложено в различное время большее число норм. Эти предложения исходили как от отдельных лиц, так и от организаций, а также и от различных конгрессов. Все эти нормы основывались не на научных положениях гигиены, а на статистических данных о составе «хороших» вод данной местности или целой страны. В табл. 23 приведены в качестве примера некоторые из предложенных норм.

Предельные содержания перечисленных в табл. 23 составных частей, при которых они становятся вредными для здоровья, в медицине пока не известны [90]. В литературе приводится очень много случаев постоянного употребления населением вод, имеющих минерализацию (и содержание отдельных составных частей) в несколько раз превышающую пределы, указываемые в различных нормах, без всякого вреда для здоровья.

Пределы вредности лежат, повидимому, выше тех концентраций различных солей, при которых вода становится мало пригодной для питья по вкусовым признакам (соленая, горькая и т. д.).

Что касается установления норм содержания отдельных составных частей по вкусовым качествам вод, то и здесь встречается целый ряд трудностей. Во-первых, одна и та же соль может различно влиять на вкус воды в зависимости от содержания других солей в воде. Так, Фишер отмечает, что поваренная соль при концентрации 500 мг/л в «питьевой» воде не ощущается, дистиллированная же вода при таком же

Нормы для питьевых вод

Компоненты и свойства воды	Нормы (в мг/л)					Американского водопроводного справочника
	Рейхардта (1872 г.)	Брюссельского конгресса (1885 г.)	Кеннига (1898 г.)	Клюга (1911 г.)	Эрисмана (санитарные нормы)	
Аммиак (NH ₃)	—	0,5	0	1,0	Следы	—
Азотистая кислота (N ₂ O ₃)	—	—	0	0	"	—
Азотная кислота (N ₂ O ₅)	4	2	30	30	30—40	—
Хлор (Cl)	2—8	8	—	30	20—30	250
Серная кислота (SO ₃)	2—63	60	—	60	80	250
Сухой остаток	100—500	500	500	500	500—600	1000
Общая жесткость (в немецких градусах)	18	20	20	18	18—20	30
Окисляемость (в миллиграммах кислорода на 1 л воды)	0,5—2,5	2,5	3	3	2—3	—

содержании соли становится явственно соленой. Примерно то же самое в отношении поваренной соли отмечает Клют: поваренная соль в «водопроводной» воде при содержании до 600 мг/л не заметна, но такое же содержание ее в дистиллированной воде сообщает последней соленый вкус. Во-вторых, очень большое значение имеет привычка населения тех или иных районов к воде определенного типа. Очевидно, что этот момент тоже нельзя оставить без внимания.

В табл. 24 даны нормы оценки вод по вкусовым достоинствам, предложенные К. И. Лисицыным для степной полосы юго-востока СССР.

§ 142. Несмотря на все изложенное выше, можно привести некоторые общие положения. Прежде всего представляется возможным хотя бы приблизительно наметить границу между пресными (питьевыми) и солеными водами.

По мнению В. И. Вернадского [11], «это граница биологического характера, связанная со свойствами живых организмов. Она определена практикой жизни и для питьевых вод близка к 10⁻¹% по весу» (1000 мг/л). Примерно такой же предел для вод, вполне пригодных для питья, дает К. И. Лисицын (табл. 24) — «при сухом остатке до 1000 мг/л — удовлетворительная пресная, питьевая вода». К такому же примерно абсолютному пределу минерализации для питьевых вод при-

Нормы К. И. Лисицына

Категория воды	Качественная характеристика воды	Содержание мг/л			Жест- кость общая в нем. град.
		Cl	SO ₄	Сухой остаток	
1	Хорошая пресная, питьевая от очень мягкой до доволь- но жесткой (для варева и стирки)	0—100	0—200	0—600	0—20
2	Удовлетворитель- ная пресная, питьевая, но пло- хая хозяйствен- ная (для стирки)	100—150	200—300	600—1000	20—30
3	Допустимо прес- ная, питьевая, но плохая хозяйст- венная (для стир- ки), очень жест- кая; там, где имеются хорошие пресные воды, эта вода кажется сла- бо солоноватой.	150—200	300—500	1000—1500	30—40
4	Допустимая для питья в случае нужды, чуть со- лоноватая (на границе между пресными и соле- ными водами), очень плохая хо- зяйственная, крайне жесткая	200—400	500—1000	1500—2500	40—60
5	Обычно заметно солоноватая (можно использо- вать для питья в случае большой нужды)	400—800	1000—1500	2500—4000	60—150
6	Резко соленая (в случае крайне сильной жажды еще можно на- питься)	800—1500	1500—2000	4500—5000	200
7	В крайнем случае еще можно ис- пользовать для водопоя скота . . .	До 3000	До 3000	До 5000	До 300

шел, на основании соображений теоретической физиологии, Г. В. Хлопин.

Можно наметить ориентировочно предельное содержание в пресных питьевых водах также и для иона Cl^- и сульфат-иона. Предельные содержания для этих ионов, указываемые целым рядом авторов (Лисицын, Трусов, Буткевич и др.), не очень сильно различаются между собой и в среднем для иона Cl^- выражаются цифрой 300 мг/л, а для иона SO_4^{2-} — 400 мг/л.

Более высоко минерализованную, чем указано, воду нужно уже считать не пресной питьевой водой, а соленой, но все же даже при значительно более высокой минерализации вода еще будет восприниматься организмом и утолять жажду. Однако есть, конечно, граница минерализации, когда вода уже не может утолять жажду и вообще не воспринимается организмом. Этот предел будет, очевидно, различным для разных людей, причем большую роль будет здесь играть привычка к воде слабо или, наоборот, сильно минерализованный, но все же и этот предел можно наметить. По К. И. Лисицыну, такой границей является величина сухого остатка около 5000 мг/л, содержание иона Cl^- — около 1500 мг/л и содержание SO_4^{2-} — 2500 мг/л.

§ 143. Более детальная разбивка указанных выше пресных питьевых и соленых вод на воды хорошие, удовлетворительные и т. д. может быть произведена только применительно к определенному району с учетом состава вод этого района и привычка местного населения.

§ 144. Согласно стандарту, установленному в 1945 г. Всесоюзным комитетом стандартов при Совнаркомех СССР (ГОСТ 2761-44), вода источника для централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения должна удовлетворять в отношении минерализации следующим требованиям.

1. Сухой остаток в воде не должен превышать 1000 мг/л.

Примечание. Предельное содержание в воде сульфатов, хлоридов и магния в пределах указанной нормы устанавливается органами Главной государственной санитарной инспекции Союза ССР в зависимости от местных условий. Использование воды источников с большим количеством сухого остатка допускается лишь в случае отсутствия в районе других источников, при условии согласования с органами Главной государственной санитарной инспекции Союза ССР или же при условии применения метода обработки воды, снижающего количество сухого остатка до установленной нормы (не более 1000 мг/л).

2. Общая жесткость воды источника не должна превышать 40°. При большей жесткости вода в случае применения ее для хозяйственно-бытовых нужд должна быть подвергнута умягчению.

§ 145. В отношении бактериологических показателей в стандарте дается следующее указание: количество кишечных палочек в 1 л на протяжении цикла исследований, указанных в п. 14 настоящего стандарта, в среднем не должно превышать 1000 для источников, намечаемых к использованию только с хлорированием воды, и 10 000 для источников, намечаемых к использованию с полной очисткой и с хлорированием воды.

§ 146. Оценка вод для водопоя животных производится по тем же принципам, как и оценка питьевых вод для людей. Вода, предназначенная для животных, должна быть безупречна в отношении загрязнений (отсутствие болезнетворных микроорганизмов) и не должна содержать ядовитых веществ.

Что касается общей минерализации, то в этом вопросе мнения расходятся: одни считают, что допустимые пределы минерализации должны быть приняты здесь те же, что и для людей, другие же полагают, что для животных эти пределы могут быть значительно повышены.

В нормах, разработанных б. Северо-Кавказским научно-исследовательским институтом гидротехники и мелиорации, за воды с предельной минерализацией приняты воды категории V по классификации К. И. Лисицына (см. табл. 24), причем в отношении жесткости для отдельных животных приняты следующие пределы (в немецких градусах): для крупного рогатого скота и свиней — 80, для овец и птицы — 60, для лошадей и кроликов — 40.

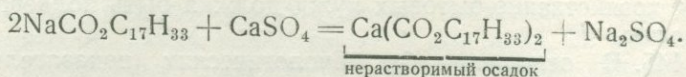
2. ОЦЕНКА ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

§ 147. Для полной оценки жесткости воды с целью ее смягчения содо-известковым или другим способом следует определить содержание в ней кальция, магния, алюминия, железа, свободной углекислоты, ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- и концентрацию водородных ионов (рН); для более грубой, но практически в большинстве случаев достаточной оценки можно удовлетвориться определением только Ca^{2+} и Mg^{2+} .

§ 148. При гидрогеологических исследованиях представляется иногда практически интересным произвести по данным анализа оценку жестких вод с точки зрения их мылопоглощательной способности.

Процесс поглощения мыла жесткой водой заключается в связывании олеиновой кислоты кальцием с образованием

нерастворимого осадка (олеата кальция) и может быть представлен формулой:



До полного удаления соединений, связывающих олеиновую кислоту, образования пены не происходит. По данным анализа можно вычислить количество мыла (в граммах), потребное для связывания всех обуславливающих жесткость веществ, в 1 м³ воды. В эквивалентной форме анализа соответствующая формула имеет следующий (по Уипплу-Славянову) вид:

$$S = 264 + 1200 (r\text{Fe}^{++} + r\text{Al}^{+++} + r\text{Ca}^{++} + r\text{Mg}^{++} + r\text{H}^+),$$

где S — искомый вес мыла (в г) на 1 м³, а $r\text{Fe}^{++}$, $r\text{Al}^{+++}$ и т. д. — содержание в воде ионов в мг-экв/л.

3. ОЦЕНКА ВОДЫ ДЛЯ ПИТАНИЯ ПАРОВЫХ КОТЛОВ

§ 149. В условиях высокой температуры и высокого давления в паровых котлах происходят различные химические реакции, оказывающие вредное влияние на котельные установки. Вода, применяемая для питания паровых котлов, должна иметь нейтральную или слабо щелочную реакцию и не должна содержать жиров, масел, свободной углекислоты и сульфатов; содержание азотнокислых, кремнекислых, углекислых и хлористых соединений, а также солей магния, кальция, железа и марганца должно быть возможно малым; нежелательно и присутствие кислорода. Взвешенные вещества и органические соединения допустимы в минимальных количествах. Предельными допустимыми нормами для жесткости можно считать (в нем. градусах): для жаротрубных котлов — 20; котлов с дымогарными трубами — 15; для водотрубных котлов — 5—6 и для котлов повышенного давления — 0.

Оценку воды, предназначенной для питания паровых котлов, производят со следующих точек зрения: а) накипеобразования, б) разъедания стенок котла (коррозия), в) вспенивания и бросания воды в котле и г) каустической хрупкости.

§ 150. Накипеобразование. Накипь на стенках котла образуют ионы Al^{+++} , Fe^{++} , Mg^{++} , Ca^{++} , CO_3^{--} , SO_4^{--} и SiO_3^{--} , давая следующие соединения: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaO , CaCO_3 , CaSO_4 , CaSiO_3 , MgSiO_3 .

Образование плохо проводящей тепло накипи понижает коэффициент полезного действия котла путем уменьшения теплообмена через стенки и может вести к перекалу стенок котла

с прогаром металла, сопровождающемуся иногда взрывом котлов.

Приблизительно можно считать, что каждый миллиметр накипи увеличивает расход топлива на 1,5—2%.

Различают два рода накипей: твердый котельный камень и рыхлый илистый шлам. Твердый котельный камень образуется главным образом за счет сульфатов щелочно-земельных металлов, причем CaSO_4 выделяется при 144°C , а MgSO_4 — при 132°C .

По данным химического анализа можно приблизительно определить вес накипи, образующейся на стенках котла.

Для определения суммарного веса твердого камня и шлама можно применять формулу, перечисленную на метрические меры Н. Н. Славяновым:

$$H = S + C + 36 r\text{Fe}'' + 17 r\text{Al}''' + 20 r\text{Mg}'' + 59 r\text{Ca}'',$$

где H — искомый вес накипей в г/м^3 ;

S — вес взвешенных веществ в г/л ;

C — вес коллоидов ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) также в г/л ;
 $r\text{Fe}''$, $r\text{Al}'''$ и т. д. — содержание отдельных ионов в мг-экв/л .

Вес твердого котельного камня определяется по следующей формуле тех же авторов:

$$H_h = \text{SiO}_2 + 20 r\text{Mg}'' + 68 (r\text{Cl}' + r\text{SO}_4'' - r\text{Na}' - r\text{K}'),$$

где H_h — искомый вес в г/л ;

SiO_2 — содержание кремнекислоты в г/л ;

$r\text{Mg}''$, $r\text{Cl}'$ и т. д. — содержание отдельных ионов в мг-экв/л .

Если указанное в скобках выражение имеет отрицательное значение, то его отбрасывают.

Величина $\frac{H_h}{H} = K_h$ характеризует соотношение между общим весом котельных осадков и весом твердого котельного камня, давая качественную характеристику образующихся на котле осадков.

По величинам H и K_h воды подразделяют на следующие типы: по величине K_h — на воды с мягким осадком, если $0 < K_h < 0,25$; с средним, если $0,25 < K_h < 0,5$; с твердым, если $0,5 < K_h$; и по величине H — на воды с очень малым количеством осадков, если $H < 125$; с малым, если $125 < H < 250$; с большим, если $250 < H < 500$, и с очень большим, если $500 < H$.

§ 151. Коррозией называют разъедание стенок котла путем замещения железа водородом и переход первого в

раствор. Наличие в воде кислорода и агрессивной углекислоты является одним из основных условий коррозии, а соли марганца, сернистое железо, окись магния, органические вещества, жиры и масла могут усиливать действие кислорода, являясь катализаторами. Сульфаты (в частности сернистый натрий) уменьшают коррозирующую способность воды, а хлориды (в частности хлористый магний) и нитраты увеличивают ее. Коррозии способствуют повышение температуры и местные электрические токи, образующиеся в котле.

Воды с высокой концентрацией водородного иона (кислые) при $pH < 7$ практически относят к коррозирующим.

Влияние других присутствующих в воде ионов можно определить по формулам.

Для кислых вод:

$$K_k = rH^+ + rAl^{+++} + rFe^{++} + rMg^{++} - rCO_3 - rHCO_3$$

для щелочных вод:

$$K_k = rMg^{++} - rHCO_3'$$

С точки зрения коррозирующей способности воды разделяют на: коррозирующие, если $K_k > 0$; полукоррозирующие, если $K_k < 0$, но $K_k + 0,05 Ca^{++} > 0$; некоррозирующие, если $K_k + 0,05 Ca^{++} < 0$, где Ca^{++} — содержание кальция в ионной форме.

В полукоррозирующих водах способность к коррозии выражается величиной $K_k + 0,05 Ca^{++}$.

§ 152. Вспенивание воды представляет собой появление пузырьков на поверхности воды с образованием устойчивой пены, часто выходящей вместе с паром. Бросание воды есть увлечение воды паром, сопровождающееся сильным колебанием уровня в котле и беспокойным порывистым ходом парообразования. Оба явления слабо изучены. Можно считать, что причиной вспенивания является образование на поверхности сильно минерализованной воды пленки, главным образом за счет хорошо растворимых солей калия и натрия. Стабильность пленки увеличивается адсорбированием ею мелких взвешенных частиц, естественной мути и частиц $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$, образующихся при разложении соответствующих бикарбонатов. Вспенивание усиливается от присутствия в воде масел и растительных веществ.

Для практических целей приблизительную оценку вспенивания воды можно произвести по величине коэффициента F в формуле:

$$F = 62 rNa^+ + 70 rK^+$$

По величине F воды подразделяют на не вспенивающиеся, если $F < 60$; полувспенивающиеся, если $200 > F > 60$; вспенивающиеся, если $F > 200$.

В наиболее требовательных к воде в отношении пенообразования локомотивных котлах воду первого типа меняют один раз в неделю, воду второго типа — три раза в неделю, третьего типа — чаще, чем через два дня.

§ 153. Каустическая хрупкость представляет собой разрушение перенапряженного железа под влиянием высокой концентрации щелочей. Сульфаты обладают защитным действием, а хлориды увеличивают хрупкость.

В табл. 25 сведены основные свойства химических соединений, оказывающих вредное влияние при технологическом применении содержащей их воды.

Таблица 25

Оценка воды для питания паровых котлов

Название вещества	Накипеобразование	Коррозия	Каустическая хрупкость	Вспенивание
C_2		+		
CO_2		+		+
$Ca(HCO_3)_2$	+			
$Mg(HCO_3)_2$	+			
$CaSO_4$	+			
$MgSO_4$		+		
$CaSiO_3$	+			
$MgSiO_3$	+			
$CaCl_2$		+		
$MgCl_2$		+		
$Ca(NO_3)_2$		+		
$Mg(NO_3)_2$		+		
Na_2CO_3			+	+
Na_2SO_4				+
$NaCl$				+
$NaNO_3$				+
$Na(OH)$			+	+
Fe_2O_3 и Al_2O_3	+			+
Взвешенные вещества	+			+
Масла		+		+
Органические вещества		+		+
Сточные воды		+		+

4. ОЦЕНКА ВОДЫ В ЦЕЛЯХ ИРРИГАЦИИ

§ 154. В качестве источника оросительной воды часто используют подземные воды, имеющие в некоторых отношениях преимущество перед водами поверхностными (близость к орошаемой площади, постоянство дебита, отсутствие взвешенного материала). Поступая на поля, инфильтруясь в грунт и испаряясь, поливные воды при их высокой минерализации могут причинить вред, вызывая засоление почвы и вредно действуя на растительность. Оценку подземных вод с точки зрения пригодности их в качестве оросительных производят в отношении: а) температуры, б) общего содержания растворенных солей и с) качества солей.

§ 155. Температура. Низкая температура, обычно наблюдающаяся в подземных водах, является недостатком их как поливного материала, оказывая вредное влияние на растения.

Для предварительного согревания воды перед употреблением применяется хранение ее в особых бассейнах — водохранилищах, где температура воды постепенно повышается. Одновременно происходит окисление кислородом воздуха вредных закисных соединений, в частности солей закиси железа, если они присутствуют в воде.

§ 156. Общее содержание солей. С точки зрения общей минерализации воды безвредным считается содержание в ней растворенных солей не более 1700 мг/л. При содержании же их от 1700 до 3000 мг/л необходим уже тщательный анализ этих солей. Предельной допустимой нормой общего содержания солей в воде считается 5000 мг/л. Степень пригодности воды, богатой растворенными солями, для орошения зависит от характера почвы, от состава растворенных солей и от рода растений. На хорошо водопроницаемых и хорошо дренированных почвах может применяться более высоко минерализованная вода, при тяжелых почвах со слабым дренажем нормы содержания солей снижаются.

§ 157. Состав солей. Среди солей, обычно присутствующих в подземной воде, наиболее вредными являются соли натрия. Степень вредности их приблизительно характеризуется следующим отношением весовых величин: $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaCl} : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : 3 : 10$. При хорошо проницаемых почвах принимаются следующие предельные нормы для солей натрия (в мг/л): для Na_2CO_3 — 1000, для NaCl — 2000 и для Na_2SO_4 — 5000. При совместном присутствии этих солей в поливной воде нормы снижаются. Для улучшения качества воды с высоким содержанием соды добавляют гипс, который переводит Na_2CO_3 в менее вредный сульфат натрия. Азотистые соединения и фосфорная кислота безвредны, причем наличие

их в воде может даже быть полезно как источник минерального удобрения почвы.

§ 158. Ирригационный коэффициент. Для приблизительной оценки качества воды по данным анализа удобно применять ирригационный коэффициент, эмпирически выведенный на основании наблюдений над максимально безвредным количеством щелочей для 40 обычных сельскохозяйственных культур и над относительной вредностью натриевых солей. Ирригационный коэффициент выражается высотой столба воды в дюймах. Этот столб дает при испарении такое количество щелочей, которое достаточно для того, чтобы почва стала вредной до глубины 1,2 м для большинства культурных растений.

Вычисление ирригационных коэффициентов для вод различных типов производится по формулам, приведенным в табл. 26.

Таблица 26

Классификация вод с точки зрения использования их для ирригационных целей

Тип воды	Ирригационный коэффициент K_a
Содержание иона Na^{\cdot} меньше, чем содержание иона Cl' , т. е. $r\text{Na}^{\cdot} < r\text{Cl}'$. Присутствует хлорид натрия	$K_a = \frac{288}{5r\text{Cl}'}$
Содержание иона Na^{\cdot} больше содержания иона Cl' , но меньше общего содержания эквивалентов сильных кислот, т. е. $r\text{Cl}' + r\text{SO}_4'' > r\text{Na}^{\cdot} > r\text{Cl}'$. Присутствуют хлорид и сульфат натрия	$K_a = \frac{288}{r\text{Na}^{\cdot} + 4r\text{Cl}'}$
Содержание иона Na^{\cdot} больше содержания ионов сильных кислот, т. е. $r\text{Na}^{\cdot} > r\text{Cl}' + r\text{SO}_4''$. Присутствуют хлорид, сульфат и карбонат натрия	$K_a = \frac{288}{10r\text{Na}^{\cdot} - 5r\text{Cl}' - 9r\text{SO}_4''}$

В приведенных в табл. 26 формулах анализ должен быть выражен в эквивалентной форме. Воды III класса не могут быть улучшены химической обработкой, образуя в почве так называемую белую щелочь.

Воды I класса, в которых присутствует сода, могут быть улучшены путем прибавления гипса с переводом углекислого натрия в сульфат.

Определение пригодности вод для ирригационных целей производится на основании данных, приведенных в табл. 27.

Таблица 27

Оценка вод с точки зрения пригодности их для ирригационных целей

Ирригационный коэффициент K_a	Качество воды	Характеристика воды
>18	Хорошая	Вода успешно применяется много лет без специальных забот о предупреждении накопления в почве вредных щелочей
$18-6$	Удовлетворительная	Необходимы особые мероприятия для избежания постепенного накопления щелочей (исключение представляют рыхлые почвы со свободным дренажем)
$5,9-1,2$	Неудовлетворительная	Почти всегда необходим искусственный дренаж
$<1,2$	Плохая	Вода практически негодна для ирригации

При химическом анализе в целях ирригации следует произвести определения сухого остатка, Cl' , SO_4'' , HCO_3' , Na , Ca'' , Mg'' и закисного железа. В упрощенном анализе определения Ca'' , Mg'' , HCO_3' и Fe'' можно опустить.

5. ОЦЕНКА ВОДЫ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕЛЕЙ

§ 159. Многие отрасли промышленного производства потребляют при технологических процессах большие количества воды. Присутствующие в воде механически взвешенные и растворенные вещества могут оказывать при этом вредное влияние на продукцию. Поэтому при использовании воды для промышленных целей следует произвести оценку качества воды в отношении пригодности ее для данного вида производства. Однако нормы и требования к качеству воды, употреб-

ляемой в том или ином производстве, еще мало подработаны [85]. Для приблизительной оценки воды в этом случае можно пользоваться данными, приведенными в табл. 28, где знаком + отмечены составляющие, значительное содержание которых вредно для питания паровых котлов.

Таблица 28

Качественная оценка промышленных вод
(по В. Г. Турчиновичу)

Свойство или компонент	Виды промышленности												
	бродильная	бумажная	вискозная	кожевенная	консервная	крахмально-паточная	красильная	молочная	сахарная	спиртовая	текстильная	шерстяная	фотопленочная
Взвешенные вещества и цветность	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Жесткость	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Окисляемость	+	-	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-
Mg ⁺⁺	+	-	-	+	-	+	-	-	+	+	-	-	-
NH ₄ ⁺ , N ₂ O ₃	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	+
N ₂ O ₅	+	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-
Cl ⁻	+	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	+	-
Fe ⁺⁺ , Mn ⁺⁺	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	-

6. ОЦЕНКА АГРЕССИВНОСТИ ВОД ПО ОТНОШЕНИЮ К БЕТОНУ

§ 160. Недоучет возможности вредного воздействия воды на бетон того или иного сооружения может повлечь за собой большие дополнительные работы и крупные расходы государственных средств для ликвидации последствий этого воздействия. В то же время перестраховка в этом вопросе путем принятия во всех случаях профилактических мер обойдется государству, вероятно, не дешевле. Только правильная оценка возможного агрессивного действия воды на сооружение обеспечит в каждом отдельном случае правильное решение вопроса относительно необходимых мер защиты сооружения.

Несмотря на большое значение правильной оценки агрессивности вод по отношению к бетону, единых общепринятых норм для такой оценки не существует. Объясняется это прежде всего большей сложностью этой проблемы. Если иметь в виду все растворы, какие только могут приходиться

в соприкосновение с бетоном, включая разные искусственные растворы различных производств, промышленные сточные воды и т. д., то задача создания универсальных норм для оценки агрессивности вод по отношению к бетону становится очень трудно разрешимой.

Трудно себе представить, чтобы все это колоссальное разнообразие в составе растворов можно было свести к единым универсальным показателям. Дело еще осложняется тем, что действие одного и того же раствора на бетон в различных условиях далеко не одинаково.

Вопрос несколько упрощается, если рассматривать только природные воды, так как минерализация их складывается в основном из очень небольшого числа ионов (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), другие же ионы встречаются в природных водах обычно в относительно небольших количествах и не оказывают серьезного влияния (исключая, конечно, ионы H^+ и OH^-) на процесс коррозии бетона.

Все же вопрос оценки природных вод остается еще, ввиду бесконечного разнообразия в составе вод, достаточно бесконечного разнообразия в составе вод, достаточно сложным.

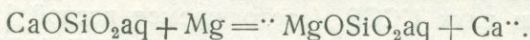
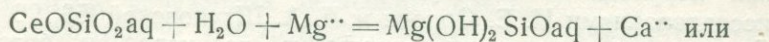
§ 161. На основании очень большого количества наблюдений за поведением бетона в естественных условиях, а также ряда экспериментальных работ и теоретических исследований можно считать, что разрушение бетонов в природных водах происходит по двум причинам: 1) в связи с растворением и выщелачиванием составных частей затвердевшего цемента и 2) в связи с образованием в бетоне новых соединений, возникающих в результате взаимодействия составных частей цемента с растворенными в соприкасающейся с бетоном воде веществами.

К процессам первой группы относится прежде всего растворение и выщелачивание свободной кристаллической извести, являющейся одной из обязательных составных частей обычных затвердевших цементов. Удаление из бетона извести, во-первых, уже само по себе ослабляет прочность бетона, а во-вторых, нарушает установившееся в цементе равновесие и влечет за собой разложение других составных частей цемента (силикаты и алюминаты кальция).

Что касается второй причины разрушения бетонов—образования новых соединений в порах бетона, то, на основании большого числа наблюдений и опытов, наиболее вредными в этом отношении солями из содержащихся в природных водах нужно считать сульфаты. Большинство авторов считает причиной вредного действия сульфатов образование и

кристаллизацию в порах бетона гипса. Последний образуется за счет реакции между содержащимися в воде сульфатами и известью цемента. Переход извести в гипс сопровождается значительным увеличением ее объема, поэтому кристаллизация гипса в порах бетона производит напряжения, ослабляющие прочность бетона и приводящие его в конечном итоге к разрушению.

Часто большую роль в процессе разрушения бетона сульфатными водами приписывают образованию сульфоалюмината кальция или соли Деваля, которую обычно выражают формулой $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [25, 41, 74]. Эту соль называют даже иногда цементной бациллой. Однако промежуточным продуктом в процессе образования сульфоалюмината считают гипс. Некоторые авторы большое значение в процессе коррозии придают магниевым солям, указывая на возможную реакцию между свободной известью цемента и магниевыми солями, приводящую к превращению кристаллической извести в $\text{Mg}(\text{OH})_2$. В. В. Кинд [24] считает возможным также реакции между ионами магния и гидросиликатами кальция цемента, например:



Обычно все же реакциям между магнием и составными частями цемента самостоятельного значения не придают, а связывают их с сульфатной агрессией, считая, что наличие магния ее усиливает.

§ 162. Почти все авторы исключительно большое значение в процессе коррозии бетонов придают свободной углекислоте.

В литературе приводится очень много фактов разрушения бетонов, обусловленных действием вод, содержащих свободную углекислоту [14, 49, 78]. Разрушающее действие таких вод подтверждают также лабораторные исследования [16, 26].

На основании изысканий последних лет можно предполагать, что роль свободной углекислоты в процессе коррозии бетона сводится к следующему. На поверхности твердеющего на воздухе или под водой бетона нормально происходит карбонизация свободной извести и образование корки углекислого кальция. Такая же карбонизация извести происходит и внутри бетонного массива там, где в него проникает неагрессивная вода или воздух. Образующийся при этом карбонат кальция защищает свободную кристаллическую известь от воздействия воды.

В том случае, если вода обладает углекислотной агрессией, т. е. способна растворять углекислый кальций, карбонизации не происходит, а если последняя уже произошла раньше, то такая вода растворяет образовавшийся углекислый кальций. При этом облегчается доступ воды в бетонный массив, и вода получает возможность непосредственно соприкоснуться с составными частями затвердевшего цемента. Ввиду этого возникает возможность более интенсивного растворения составных частей затвердевшего цемента или же, в случае если имеются сильно минерализованные воды, образование новых соединений и кристаллизация их в порах бетона со всеми вытекающими отсюда последствиями.

Благоприятное влияние карбонизации цемента на его свойства экспериментально проверено В. В. Киндом [27]. А. А. Садовский показал [66], что даже при коррозии бетона в морской воде углекислотная агрессия играет решающую роль, хотя в этом случае коррозия сводится несомненно к взаимодействию между составными частями цемента и солями, содержащимися в воде.

Решающая роль процесса растворения карбоната кальция при коррозии бетонов установлена также теоретическими исследованиями И. Е. Орлова и Л. А. Штуковской [53, 96, 97]. Специальное расширенное совещание по коррозии бетонов в Академии наук СССР (состоявшееся весной 1936 г.) поставило в качестве одной из первоочередных задач изучение углекислотной агрессии и изыскание стойких по отношению к ней цементов [63].

На основании изложенного важнейшим показателем агрессивности воды по отношению к бетону можно считать способность воды растворять углекислый кальций.

§ 163. Дефицит насыщения. Способность воды растворять углекислый кальций может оцениваться двояко: с одной стороны, по количеству карбоната кальция, растворяющемуся в единице объема воды, с другой — по скорости растворения карбоната кальция данной водой. Мы полагаем безусловно необходимым резко разграничить эти понятия. Поэтому в дальнейшем мы будем пользоваться терминами: 1) дефицит насыщения воды карбонатом кальция (или карбонатная емкость воды) и 2) интенсивность карбонатной агрессии.

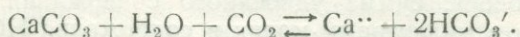
Под термином дефицита насыщения мы будем понимать способность воды растворять в единице объема то или иное количество карбоната кальция, иначе говоря растворимость углекислого кальция в данной воде. Для удобства вычислений дефицит насыщения целесообразно выражать в миллиграммах связанной углекислоты на 1 л (см. § 42).

Второй термин — интенсивность карбонатной агрессии — должен характеризовать скорость растворения углекислого кальция данной водой. О количественном выражении этой скорости будет сказано ниже.

Дефицит насыщения карбонатом кальция любой воды можно определить экспериментально по общеизвестному методу Гейера, т. е. путем обработки порции исследуемой воды порошком мрамора и последующего определения количества углекислого кальция, перешедшего в раствор (§ 213). Для этого определения одновременно с пробой воды на общий анализ берут обычно специальную пробу, к которой в момент ее взятия прибавляют порошок мрамора.

Определение дефицита насыщения по методу Гейера является наиболее надежным способом и применимым по существу во всех случаях, но для большинства природных вод дефицит насыщения может быть вычислен с достаточной точностью также и теоретически — по содержанию в воде HCO_3' , Ca^{++} и свободной углекислоты. Возможность теоретического вычисления дефицита насыщения имеет значение не только для случаев, когда этот дефицит не определялся непосредственно, но может также быть использован и для проверки цифр, полученных экспериментально.

Растворимость углекислого кальция в дистиллированной воде, не содержащей свободной углекислоты, составляет, по данным Тильманса, 11,5 мг CaCO_3 на 1 л или, в пересчете на связанную углекислоту, 5,06 мг связанной углекислоты на 1 л. В присутствии свободной углекислоты растворимость углекислого кальция, ввиду превращения карбоната кальция в бикарбонат, как уже отмечалось выше (§ 34), увеличивается:



Ту часть содержащейся в воде свободной углекислоты, которая вступит в реакцию с твердым карбонатом кальция, т. е. количество агрессивной углекислоты, можно вычислить по общеизвестной таблице Тильманса, составленной по экспериментальным данным [30, 39, 76, 82].

Еще проще находить количество агрессивной углекислоты при помощи прилагаемого к настоящему руководству составленного автором графика А (см. в конце книги). Способ пользования этим графиком ясен из следующего примера. Пусть содержание HCO_3' в воде будет 195 мг/л, а содержание свободной углекислоты 25 мг/л. По шкале, приведенной в нижней части графика А, находим, что 195 мг HCO_3' соответствуют 70 мг связанной углекислоты. На графике находим

точку, отвечающую содержаниям связанной углекислоты 70 мг/л и свободной углекислоты 25 мг/л. Эта точка располагается между кривыми, соответствующими содержаниям агрессивной углекислоты 10 мг/л и 15 мг/л, но несколько ближе к первой из этих кривых. Следовательно, содержание агрессивной углекислоты в данной воде составляет примерно 12 мг/л.

График А, так же как и таблица Тильманса, применим для вычисления агрессивной углекислоты в тех случаях, когда содержания ионов кальция и ионов HCO_3' примерно эквивалентны, т. е. число миллиграмм-эквивалентов Ca'' равно числу миллиграмм-эквивалентов HCO_3' при колебаниях отношения $\frac{r\text{HCO}_3'}{r\text{Ca}''}$ (где $r\text{HCO}_3'$ — содержание HCO_3' в милли-

грамм-эквивалентах на 1 л и $r\text{Ca}''$ — содержание Ca'' в миллиграмм-эквивалентах на 1 л) в пределах 1,25—0,75. Получающиеся при этом ошибки еще допустимы. Если же $\frac{r\text{HCO}_3'}{r\text{Ca}''}$ больше 1,25 или меньше 0,75, то вычисление указанными методами дает слишком большие ошибки. В этом случае для вычисления агрессивной углекислоты можно пользоваться прилагаемым к настоящему руководству графиком Б, составленным автором по данным Кольгофа.

Вычисление по этому графику производится следующим образом. При реакции $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}'' + 2\text{HCO}_3'$ взамен каждого миллиграмм-моля свободной углекислоты в растворе образуются 2 мг-экв Ca'' и 2 мг-экв HCO_3' . Если, например, при действии воды на CaCO_3 расходовалось a мг-мол свободной углекислоты, то содержания Ca'' и HCO_3' в растворе должны увеличиться на $2a$ мг/экв.

Иначе говоря, сумма удвоенного содержания свободной углекислоты в миллиграмм-молях и содержания HCO_3' в миллиграмм-эквивалентах останется постоянной. Точно так же останется постоянной и сумма содержания Ca'' в миллиграмм-эквивалентах и удвоенного содержания свободной углекислоты в миллиграмм-молях. Если обозначить содержание Ca'' в миллиграмм-эквивалентах через a , содержание HCO_3' в миллиграмм-эквивалентах через b и содержание свободной CO_2 в миллиграмм-молях через c , то мы будем иметь:

$$a + 2c = \text{const} \text{ и } b + 2c = \text{const.}$$

Таким образом, при действии воды, содержащей агрессивную углекислоту, на CaCO_3 , значения a , b и c будут изменяться, но суммы $a + 2c$ и $b + 2c$ будут оставаться постоянными. При равновесии воды с твердым CaCO_3 устанавли-

ваются строго определенные соотношения между HCO_3' , Ca'' и свободной (равновесной) CO_2 .

Если известны концентрации ионов HCO_3' и Ca'' в какой-либо воде, находящейся в равновесии с CaCO_3 , то по формуле Кольтгофа (или по его таблицам) можно вычислить содержание свободной (равновесной) CO_2 в этой воде. В связи с этим для вод, находящихся в равновесии с твердым углекислым кальцием, каждой паре значений суммы $a + 2c$ и $b + 2c$ будут соответствовать вполне определенные значения a и b , т. е. вполне определенные концентрации Ca'' и HCO_3' .

На графике Б даны кривые, выражающие зависимость значений b , т. е. концентрации HCO_3' , от сумм $a + 2c$ и $b + 2c$. Пусть данная вода содержит в 1 л 108,2 мг Ca'' , 183,0 мг HCO_3' и 31,7 мг свободной CO_2 . Перечисляя содержания Ca'' и HCO_3' в миллиграмм-эквиваленты, а свободной CO_2 в миллиграмм-моли, мы имеем $a = 5,4$; $b = 3,0$; $c = 0,72$. Отсюда $a + 2c = 6,84$ и $b + 2c = 4,44$; этим суммам на графике Б отвечает точка, лежащая на кривой, соответствующей содержанию HCO_3' 3,6 мг-экв. Таким образом, после установления равновесия между рассматриваемой водой и твердым CaCO_3 эта вода будет содержать 3,6 мг-экв HCO_3' . Фактически в данной воде содержится 3,0 мг-экв HCO_3' , т. е. после установления равновесия с CaCO_3 содержание HCO_3' повысится на 0,6 мг-экв.

Выше уже отмечалось, что 1 мг-мол агрессивной CO_2 отвечает 2 мг/экв HCO_3' , т. е. увеличение содержания HCO_3' на 0,6 мг-экв отвечает 0,3 мг-мол агрессивной CO_2 . Для вычисления содержания агрессивной CO_2 в миллиграммах остается умножить 0,3 на 44 (молекулярный вес CO_2). Еще проще пересчет увеличения содержания HCO_3' в миллиграмм-эквивалентах на миллиграммы агрессивной CO_2 можно произвести по шкале, приведенной в нижней части графика Б. По этой шкале сразу видно, что увеличение содержания HCO_3' на 0,6 мг-экв отвечает 13,2 мг агрессивной CO_2 .

Таким образом, вычисление содержания агрессивной углекислоты по графику Б производится в следующем порядке: 1) определяют суммы $a + 2c$ и $b + 2c$ для данной воды; 2) находят на графике точку, отвечающую этим суммам; 3) по положению этой точки относительно нанесенных на графике кривых определяют, какому содержанию HCO_3' отвечает эта точка; 4) из полученного значения HCO_3' вычитают фактическое содержание HCO_3' в данной воде (b), и 5) по полученной разности находят по шкале, приведенной в нижней части графика, число миллиграммов агрессивной углекислоты.

Совершенно очевидно, что если точка, найденная по $a + 2c$ и $b + 2c$ на графике, отвечает содержанию HCO_3' , рав-

ному или меньшему фактического содержания HCO_3' в данной воде, то эта вода не содержит агрессивной уголекислоты. График Б применим, конечно, также и в частном случае, когда содержание HCO_3' в воде эквивалентно содержанию Ca^{++} , но для этих случаев проще пользоваться графиком А, о котором говорилось выше.

При растворении уголекислого кальция взамен каждой молекулы агрессивной уголекислоты, вступившей в реакцию, в растворе оказывается одна молекула связанной уголекислоты (два иона HCO_3') за счет перехода в раствор одной молекулы CaCO_3 . Таким образом, если выражать дефицит насыщения воды уголекислым кальцием в миллиграммах связанной уголекислоты, то для большинства природных вод он будет равен содержанию агрессивной уголекислоты в данной воде.

Однако такое соответствие будет наблюдаться не всегда, так как процесс растворения уголекислого кальция может быть обусловлен не только наличием в воде агрессивной уголекислоты. Выше, например, уже отмечалось, что в дистиллированной воде, совершенно лишенной уголекислоты, растворимость уголекислого кальция соответствует, примерно, 5 мг связанной уголекислоты. Точно так же не будет соответствия между дефицитом насыщения и содержанием в воде свободной уголекислоты при наличии других кислот, а также в водах с высокой минерализацией. Во всех подобных случаях вычисление агрессивной уголекислоты не имеет смысла, но дефицит насыщения может быть определен в этих случаях экспериментально по методу Гейера, о котором упоминалось выше.

§ 164. Интенсивность карбонатной агрессии. Непосредственными наблюдениями и экспериментальными исследованиями установлено, что скорость агрессивного действия воды не находится в прямой пропорциональности с содержанием в воде агрессивной уголекислоты, т. е. интенсивность карбонатной агрессии не пропорциональна дефициту насыщения: она возрастает быстрее, чем дефицит насыщения. Доказано также, что воды, содержащие одинаковые количества агрессивной уголекислоты, но обладающие различной жесткостью, действуют на уголекислый кальций с различной скоростью: мягкие воды действуют быстрее, чем жесткие.

Таким образом, для оценки воды с точки зрения интенсивности агрессивного действия этой воды недостаточно знать только дефицит насыщения. В то же время несомненно, что с практической точки зрения именно вопрос о скорости агрессивного действия воды является наиболее важным. Автором [39] в результате большого количества экспериментальных исследований была установлена следующая зависимость

между интенсивностью карбонатной агрессии воды, ее карбонатной жесткостью и дефицитом насыщения:

$$I = \frac{(S_0 - y)^2}{S_0} i,$$

где S_0 — предельное содержание связанной углекислоты в данной воде, т. е. та концентрация, которая получится после того, как вода придет в равновесие с твердым карбонатом кальция; иначе говоря, это сумма связанной углекислоты, находящейся в данный момент в воде, и дефицита насыщения этой воды углекислым кальцием, выраженного в миллиграммах связанной углекислоты;

y — фактическое содержание связанной углекислоты в данный момент;

i — интенсивность карбонатной агрессии условной воды, имеющей:

$$S_0 = 1 \text{ и } y = 0$$

Таким образом, числитель дроби в приведенной выше формуле представляет собой квадрат дефицита насыщения данной воды карбонатом кальция.

Что касается условной единицы i , то для нее в некоторых случаях может быть определено вполне конкретное значение, например, для процесса действия воды на поверхность известняка i может быть выражена через количество миллиграммов CaCO_3 , переходящего в раствор в единицу времени с единицы поверхности. В этом случае по указанной формуле может быть вычислена скорость растворения данного известняка в любой другой воде, если известно фактическое содержание связанной углекислоты в этой воде и дефицит насыщения ее углекислым кальцием.

Для подобной конкретизации условной единицы i в отношении бетонов в настоящее время данных не имеется. Однако для сравнительной характеристики вод в отношении углекислотной агрессии конкретизация величины i не обязательна: эта характеристика может быть дана в условных единицах. Интенсивность карбонатной агрессии любой воды будет прямо пропорциональна дроби $\frac{(S_0 - y)^2}{S_0}$, которая и будет являться показателем интенсивности карбонатной агрессии для данной воды.

Указанная формула хорошо согласуется с результатами, полученными другими авторами, как, например, с данными, полученными Тильмансом [101] при изучении процесса удале-

ния агрессивной углекислоты мраморными фильтрами. Формула согласуется также с наблюдениями из практики, показывающими, что интенсивность агрессии нарастает не пропорционально с увеличением концентрации агрессивной углекислоты, а быстрее, и уменьшается с увеличением карбонатной жесткости воды. При малом дефиците насыщения (при малом содержании агрессивной углекислоты) и большой карбонатной жесткости воды (при большом содержании связанной углекислоты) процесс растворения углекислого кальция будет настолько замедлен, что в этом случае воду можно будет считать практически не агрессивной. Этот вывод также согласуется с наблюдениями из практики (по приведенной выше формуле интенсивность агрессии возрастает пропорционально квадрату содержания агрессивной углекислоты).

§ 165. На основании данных практики Тильманс [82] полагает, что воду можно считать практически не агрессивной при содержании агрессивной углекислоты 5 мг/л, если одновременно вода содержит связанной углекислоты 100 мг/л, а для вод с еще большей жесткостью можно допустить даже содержание агрессивной углекислоты 10 мг/л. При содержании в воде связанной углекислоты 100 мг/л и агрессивной 5 мг/л показатель интенсивности карбонатной агрессии

$$\frac{(S_0 - y)^2}{S_0} = \frac{5}{105} \approx 0,25.$$

При таком же содержании связанной углекислоты, но при содержании агрессивной углекислоты 10 мг/л показатель интенсивности карбонатной агрессии

$$\frac{(S_0 - y)^2}{S_0} = \frac{10^2}{110} \approx 1.$$

На основании изложенного автор полагает возможным считать воду слабо агрессивной, если показатель интенсивности карбонатной агрессии этой воды $\frac{(S_0 - y)^2}{S_0} < 1,0$, при условии, конечно, если отсутствуют другие показатели агрессивности воды. Если же показатель интенсивности карбонатной агрессии больше единицы, то воду нужно считать агрессивной независимо от всех других показателей, т. е. рН, содержания сульфатов и т. д. Особое место нужно отвести водам, обладающим очень малой карбонатной жесткостью (содержащим малые количества связанной углекислоты).

Растворимость углекислого кальция в воде при равновесии с атмосферой составляет около 60 мг CaCO₃ на 1 л, что соответствует примерно 26,4 мг связанной углекислоты на 1 л или около 3,4° карбонатной жесткости.

Присутствие хлористых и серноокислых солей в воде повышает растворимость углекислого кальция. Кроме того, опыт показывает, что при очень малых значениях интенсивность карбонатной агрессии такой воды будет относительно выше по сравнению с более жесткими водами, чем это следовало бы из соотношений показателей интенсивности карбонатной агрессии для этих вод. На этом основании воды, содержащие менее 30 мг связанной углекислоты на 1 л, т. е. обладающие карбонатной жесткостью менее 3,8 немецких градусов, следует считать агрессивными независимо от всех других показателей.

Если дефицит насыщения воды углекислым кальцием определен непосредственно по Гейеру, то значение показателя интенсивности карбонатной агрессии для данной воды может быть найдено по прилагаемому к настоящему руководству графику В, при помощи которого вычисляется интенсивность карбонатной агрессии воды по дефициту насыщения.

В случае отсутствия экспериментальных данных показатель интенсивности карбонатной агрессии отдельных вод и их смесей можно найти, пользуясь графиком Г, по данным химического анализа.

§ 166. Агрессивность смесей вод. В природных условиях мы постоянно имеем явления смешивания различных по составу вод: грунтовые воды смешиваются с поверхностными, одни грунтовые с другими и т. д. При возведении того или иного инженерного сооружения может нарушаться режим вод вообще и, в частности, могут происходить изменения в процессе смешивания вод. При этом могут возникнуть новые смеси или же произойти изменения как в отношении числа смешивающихся вод, так и их пропорций. Все это необходимо учитывать при оценке возможного действия вод на бетон.

Автор показал, что при смешивании двух вод может получиться агрессивная смесь даже в том случае, если каждая вода в отдельности является не агрессивной [38].

Вопрос об агрессивности смесей двух вод наиболее просто решается графическим методом. Поясним это примером. Пусть смешиваются две воды — вода № 1, содержащая на 1 л 45 мг связанной углекислоты и 2,4 мг свободной углекислоты, и вода № 2, содержащая на 1 л 151,5 мг связанной углекислоты и 96 мг свободной. Наносим точки, отвечающие составам этих вод, на график Г для вычисления интенсивности карбонатной агрессии вод и их смесей (рис. 21). Вода № 1 изобразится на графике точкой А, вода № 2 — точкой В. Обе воды по содержанию связанной и свободной углекислот отвечают точкам, лежащим на кривой, соответ-

ствующей значению $\frac{(S_0 - y)^2}{S_0} = 0$ т. е. обе воды являются не агрессивными: отвечают равновесию с твердым углекислым кальцием (не могут его растворять). Любая смесь этих вод выразится соответствующей точкой на отрезке прямой AB . Все точки отрезка AB лежат выше упомянутой кривой, т. е. иначе говоря, любая смесь воды № 1 с водой № 2 будет уже агрессивна по отношению к карбонату кальция (будет его растворять).

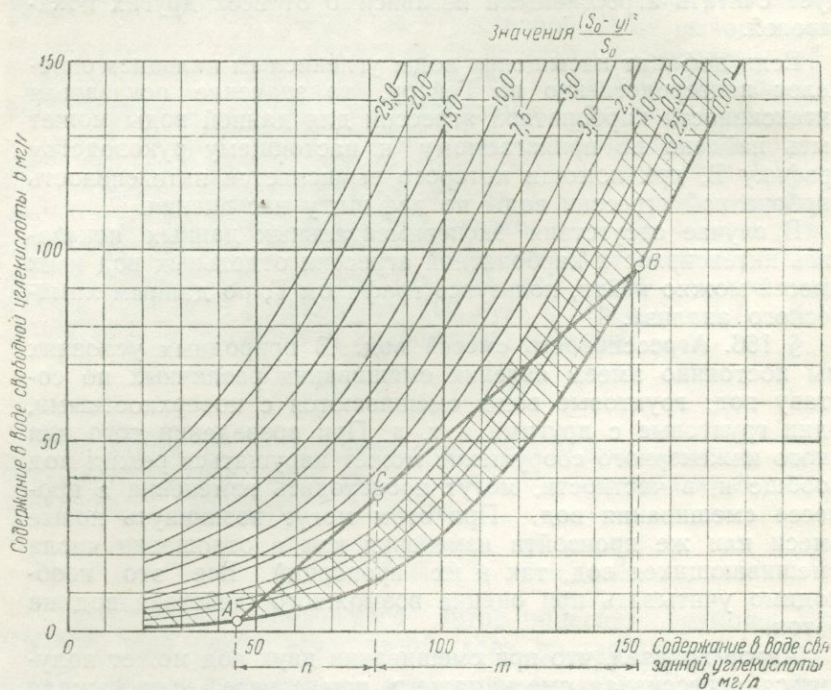


Рис. 21. Графическое изображение интенсивности агрессии смесей вод

Возьмем на отрезке AB точку C . Смесь, отвечающая по содержанию связанной и свободной углекислот точке C , получится (как это видно из рис. 21), если смешать воду № 1 с водой № 2 в объемном отношении $\frac{m}{n} = \sim 2$. Точка C лежит на кривой, соответствующей

$$\frac{(S_0 - y)^2}{S_0} = 2.$$

Таким образом, если два объема воды № 1 смешать с одним объемом воды № 2, то получится агрессивная смесь, причем показатель интенсивности карбонатной агрессии этой смеси будет равен 2, т. е. эта смесь будет обладать значительной агрессивностью. Подобным приемом можно решить вопрос об интенсивности карбонатной агрессии любой смеси двух вод. Практически удобнее всего при решении подобной задачи накладывать на график восковку и на ней делать все построения, не перечерчивая графика или перенося на восковку только часть его, связанную с данным построением. Аналогично решается задача определения дефицита насыщения смеси двух каких-либо вод, только здесь нужно пользоваться графиком А или Б [39].

В том случае, если вопрос касается двух вод, для которых определен дефицит насыщения углекислым кальцием экспериментально, сначала нужно решить обратную задачу, а именно по графику А для вычисления агрессивной углекислоты определить, какое содержание свободной углекислоты должно соответствовать дефициту насыщения каждой из этих вод и соответствующему содержанию связанной углекислоты, после чего задача решается, как указано выше, при помощи графика Г.

§ 167. Оценка сульфатной агрессии. Выше указывалось, что при оценке агрессивности воды вторым основным фактором, наряду со способностью воды к углекислотной агрессии, нужно считать сульфатную агрессию. Несмотря на всю важность оценки воды с точки зрения возможности сульфатной агрессии, никаких обоснованных норм для ее оценки не существует.

Единственное конкретное указание, которое обычно приводят, это максимально допустимое содержание $SO_4^{''}$ в воде, ниже которого сульфаты не опасны. За этот предел обычно принимают содержание $SO_4^{''}$ 300 мг/л [49, 63, 64, 75]. Эта цифра обосновывается наблюдениями из практики. При меньших содержаниях $SO_4^{''}$ сульфатной агрессии не наблюдается. Отсутствие обоснованных норм объясняется в первую очередь тем обстоятельством, что сульфатная агрессия, с одной стороны, тесно связана с углекислотной агрессией: наличие углекислотной агрессии способствует сульфатной агрессии, а с другой, — весьма сильно зависит от тех условий, в которых находится бетон.

Например, при переменном смачивании и высыхании бетона опасность сульфатной агрессии сильно увеличивается. Точно так же при неполном погружении бетонного массива степень вероятности возникновения сульфатной агрессии возрастает.

Несмотря на всю сложность этого вопроса, все же представляется целесообразным высказать некоторые общие соображения, которые могут быть использованы при оценке агрессивности вод. В связи с тем, что в обычном бетоне всегда находится кристаллическая известь, вода, проникающая в поры бетона, будет насыщена гидратом окиси кальция. Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ составляет 1,63—1,70 г/л [23, 45] или около 0,023 г-мол/л, т. е. $2,3 \cdot 10^{-2}$ г-мол/л.

Растворимость гипса в дистиллированной воде составляет, по данным Будникова [7], при температуре 15° около 2,03 г/л. Этой растворимости отвечает произведение концентраций ионов $\left(\frac{2,03}{136,14}\right)^2 = 2,2 \cdot 10^{-4}$. При концентрации ионов кальция, отвечающей насыщенному раствору извести, гипс должен начать выпадать, если молекулярная концентрация SO_4'' достигнет величины

$$[\text{SO}_4''] = \frac{2,2 \cdot 10^{-4}}{2,3 \cdot 10^{-2}} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ г-мол/л, т. е. около } 940 \text{ мг/л.}$$

Однако эта цифра несколько завышена, так как концентрация ионов кальция за счет понижения концентрации ионов OH' будет часто выше, чем мы вычислили. Понижение концентрации ионов OH' может быть обусловлено присутствием или ионов магния или свободной углекислоты.

В связи с этим можно считать, что при концентрации ионов SO_4'' , равной 800—900 мг/л, может происходить интенсивная кристаллизация гипса в порах бетона. При меньших концентрациях SO_4'' кристаллизация гипса может интенсивно происходить только при известных условиях — периодическое смачивание и высыхание бетона, неполное погружение в воду с переменным уровнем ее и т. д.

Можно, вероятно, считать, что воды, содержащие от 250 до 800 мг/л сульфат-ионов, являются слабо агрессивными, а агрессивными они будут только при концентрациях SO_4'' выше 800 мг/л. Такая же примерно цифра получается при вычислении по произведению термодинамических активностей, если принять, что величина ионной силы раствора в рассматриваемых условиях будет $\sim 0,07$.

§ 168. Учет значения рН воды. Многие авторы указывают на рН как на критерий для оценки агрессивности воды. В частности, в проекте норм для оценки воды, принятом упомянутым выше совещанием по коррозии бетона в Академии наук СССР [63], указывается, что агрессивной должна считаться вода при временной жесткости до 24 немецких градусов с рН меньше 7,0 и при жесткости свыше 24 градусов с рН меньше 6,7.

Такое указание едва ли может быть признано целесообразным, если принять во внимание, что обычно применяемые методы определения рН дают значительные ошибки.

На рис. 22 приведены кривые значений рН, отвечающих: 1) водам, находящимся в равновесии с твердым углекислым кальцием; 2) водам с показателем интенсивности карбонатной агрессии, равным 1, и 3) водам, в которых содержания HCO_3^- и свободной углекислоты соответствуют тем содержаниям,

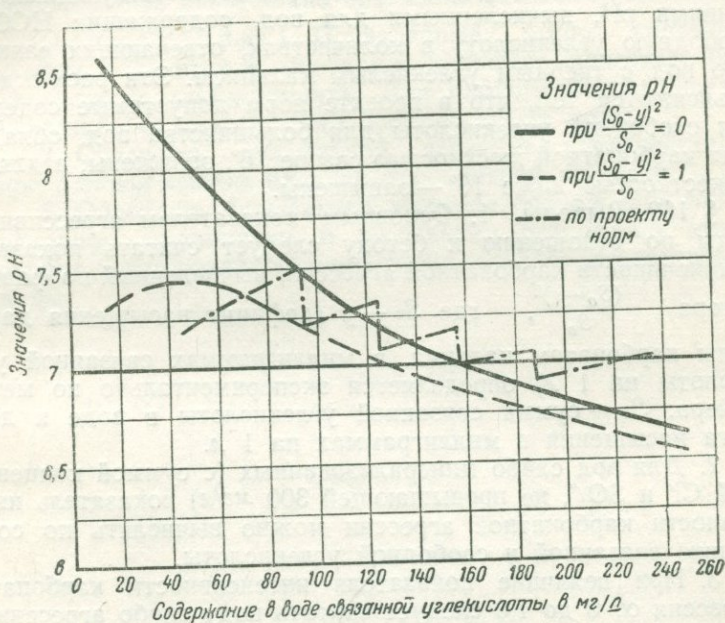


Рис. 22. Значения рН

какие приведены в проекте норм для неагрессивных вод. Из этого рисунка видно, что, по проекту норм, значения рН всех вод с жесткостями в интервале 12—24°, т. е. при содержаниях связанной углекислоты в этих водах от 94,2 до 188,3 мг/л, должны располагаться, как правило, между 7,2 и 7,0.

Такое различие в значениях рН лежит в пределах обычных ошибок при определении рН в полевых и полуполевых условиях (даже в стационарных лабораториях ошибка в 0,1 считается нормальной), т. е. любая неагрессивная вода, имеющая жесткость в указанном интервале, может быть сочтена агрессивной из-за ошибки в определении рН.

Можно несколько исправить положение, если не устанавливать одно какое-то значение (например 7) в качестве критерия оценки, а дать, например, кривую значений рН для неагрессивных вод и кривую, отграничивающую значения рН слабо агрессивных вод, как это показано на рис. 22, но и в этом случае ошибки в определении рН поведут к весьма неточной оценке агрессивности вод. Следует отметить значительные расхождения между значениями рН, которые соответствуют таблице в проекте норм, и соответствующими значениями рН, вычисленными для вод, содержащих HCO_3^- и свободную углекислоту в количествах, отвечающих равновесию вод с твердым углекислым кальцием. Эти расхождения объясняются тем, что в проекте норм допустимые содержания свободной углекислоты для большинства вод, обладающих карбонатной жесткостью свыше 16° , занижены, а для вод с жесткостью ниже 16° — завышены.

§ 169. Выводы. 1. Основным показателем агрессивности воды по отношению к бетону следует считать показатель интенсивности карбонатной агрессии, вычисленный по формуле автора $\frac{(S_0 - y)^2}{S_0}$, где S_0 — y (дефицит насыщения данной

воды карбонатом кальция, в миллиграммах связанной углекислоты на 1 л) определяется экспериментально по методу Гейера: S_0 — сумма связанной углекислоты в воде и дефицита насыщения в миллиграммах на 1 л.

2. Для вод слабо минерализованных (с суммой концентраций Cl^- и SO_4^{2-} , не превышающей 300 мг/л) показатель интенсивности карбонатной агрессии можно вычислять по содержанию связанной и свободной углекислоты.

3. При величине показателя интенсивности карбонатной агрессии от 0 до 1,0 следует считать воду слабо агрессивной, при значении же показателя более 1,0 — агрессивной.

4. Воды, содержащие менее 30 мг/л связанной углекислоты, т. е. имеющие карбонатную жесткость менее $3,8^\circ$, следует считать независимо от других показателей агрессивными.

5. Помимо оценки отдельных вод, необходимо учитывать возможность смешивания их и оценивать агрессивность возможных смесей по методу, изложенному выше.

6. Все перечисленные показатели проще всего находить по графикам автора, так как при этом устраняются все вычисления.

7. Вторым фактором, обуславливающим агрессивность воды, следует считать наличие ионов SO_4^{2-} . Воды с содержанием SO_4^{2-} от 250 до 800 мг/л являются слабо агрессивными, с содержанием же более 800 мг/л — агрессивными.

8. Оценка вод, не являющихся агрессивными или слабо агрессивными, но содержащих в сумме более 1000 мг/л Cl^- и SO_4^{2-} или с высокой концентрацией ионов Mg^{2+} , производится индивидуально соответствующими лабораториями.

9. При разрешении вопросов о выборе цемента для бетона и о защитных мерах против агрессивного действия вод следует принимать во внимание также и условия воздействия их на данное сооружение, а именно: скорость течения воды, полное или частичное погружение бетонного массива в воду и т. д.

Примечания: 1. Приведенные выше критерии оценки относятся к плотному, хорошего качества, бетону на портланд-цементе. Для плохого бетона могут оказаться опасными даже неагрессивные воды.

2. Опасность сульфатной агрессии увеличивается при одновременном наличии карбонатной агрессии.

3. Опасность сульфатной агрессии больше при попеременном смачивании и высыхании бетона — в этом случае могут оказаться опасными и слабо агрессивные воды.

ГЛАВА VII

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВОДЫ ДЛЯ ПОЛЕВЫХ И ПОЛУСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЙ РАБОТЫ

1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

§ 170. Из физических свойств воды, помимо ее температуры, определяют обычно муть, осадок, запах, вкус и цветность. При исследовании воды в стационарных условиях некоторые из перечисленных свойств определяют часто количественно, при работе же в полевых условиях ограничиваются обычно только качественным описанием физических свойств с грубой количественной характеристикой.

§ 171. **Муть.** 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.

§ 172. **Осадок.** Если на дне склянки с пробой воды имеется осадок, то дается его грубая количественная характеристика: ничтожный, незначительный, заметный, большой. При большом осадке указывают (приблизительно) отношение объема осадка к общему объему пробы. Кроме количественной характеристики осадка, дают его качественное описание: кристаллический, аморфный, хлопьевидный, илистый, песчаный и т. д., и отмечают цвет осадка.

§ 173. **Прозрачность.** Прозрачность воды находится в обратной зависимости от мутности воды: чем больше содержание взвешенных веществ в воде, тем меньше ее прозрачность. Количественно прозрачность воды выражают предельной длиной столба воды (налитой в цилиндр), через который

возможно еще чтение стандартного шрифта (шрифт Снеллена). Другой распространенный метод определения прозрачности — определение по кресту. Это определение производится в стеклянной трубке, закрывающейся снизу резиновой пробкой. На пробку помещают белый фарфоровый диск с черными штрихами креста шириной в 1 мм и 4 черными точками диаметром 1 мм. Прозрачность воды выражают длиной столба воды в трубке, через который видны штрихи креста, а точки не видны.

§ 174. Запах. Определение запаха воды производят следующим образом. Слянку, наполненную на $\frac{2}{3}$ исследуемой водой и закрытую пробкой, сильно встряхивают, затем открывают пробку и слегка втягивают в нос воздух из бутылки. Результаты выражают описательно, указывая характер запаха: землистый — запах влажной почвы, болотный — запах торфа, углеводородный — запах нефти, гнилостный, затхлый и т. д. Интенсивность запаха определяют по пятибалльной шкале, согласно данным, приведенным в табл. 29.

Таблица 29

Шкала запахов

Баллы	Интенсивность запаха	Степень ощущаемости запаха
0	Нет запаха	Запах вовсе не ощущается
1	Очень слабый	Обычно не замечается, но обнаруживается привычным наблюдателем
2	Слабый	Обнаруживается потребителем, если последний обратит внимание на его наличие
3	Заметный	Легко замечается и может вызвать неодобрительные отзывы о воде
4	Отчетливый	Обращает на себя внимание и может заставить воздержаться от питья
5	Очень сильный	Настолько силен, что вода не пригодна для питья

Иногда определяют также запах нагретой воды. Для этого помещают 100—200 мл воды в коническую колбу емкостью 250—500 мл и закрывают последнюю часовым стеклом. Затем воду нагревают приблизительно до 65°, взбалтывают вращательным движением, сдвигают стекло в одну сторону и быстро нюхают.

§ 175. Вкус. На вкус испытывают только заведомо не загрязненную воду. При определении вкуса воду берут в рот

маленькими порциями, не проглатывая. Если вода имеет привкус, его выражают описательно: горьковатый, сладковатый, солоноватый и т. д.

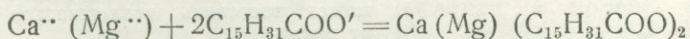
§ 176. **Цветность.** Наличие окраски у природных вод бывает обычно обусловлено растворенными в них органическими соединениями или взвешенными веществами. Если вода не бесцветна, то дают качественное описание имеющегося цвета. Иногда цветность воды выражают количественно в градусах платиново-кобальтовой шкалы. Эта шкала готовится разбавлением стандартного раствора, содержащего хлор-платинат калия, хлористый кобальт и серную кислоту. Иногда для приготовления шкалы пользуются раствором, содержащим двуххромовокислый калий, серноокислый кобальт и серную кислоту.

§ 177. **Изменения при стоянии.** Если после суточного стояния пробы воды наблюдаются изменения каких-либо ее физических свойств, то эти изменения отмечают: появление мути, выпадение осадка, появление запаха и т. д.

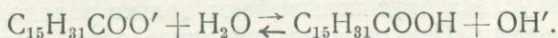
Более подробно о количественном определении физических свойств воды см. в издании «Стандартные методы химического и бактериологического исследования воды» [76].

2. ОБЩАЯ ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

§ 178. Наиболее точно общая жесткость воды вычисляется по содержаниям кальция и магния, найденным методами, указанными в § 185 и 189. Однако так как эти методы определения являются длительными и трудоемкими, то часто кальций и магний отдельно не определяют, а находят более простыми и быстрыми методами лишь общую жесткость. Наиболее распространенными методами определения общей жесткости являются методы Блахера и Варта-Пфейфера. Метод Блахера основан на малой растворимости пальмитиновокислых солей кальция и магния.

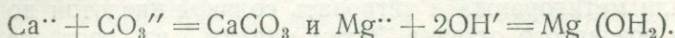


Перед определением в порции исследуемой воды разрушают ионы HCO_3' (титрованием соляной кислотой) и удаляют из нее свободную углекислоту, так как эти ионы и углекислота мешают определению. Затем воду титруют пальмитиновокислым калием в присутствии фенолфталеина. Когда все ионы Ca^{++} и Mg^{++} будут осаждены, избыток пальмитиновокислого калия обусловит вследствие гидролиза щелочную реакцию раствора.

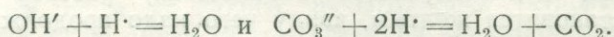


Вследствие этого фенолфталеин окрасит воду в отчетливый розовый цвет. Метод Блахера гораздо проще, чем описываемый ниже метод Варта-Пфейфера.

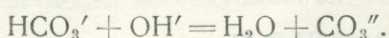
Принцип определения общей жесткости по методу Варта-Пфейфера заключается в следующем. К порции воды прибавляют определенный объем смеси Варта-Пфейфера, представляющей собой смесь растворов NaOH и Na₂CO₃, и кипятят. При этом кальций и магний осаждаются:



После отфильтровывания осадка определяют избыток смеси титрованием фильтрата соляной кислотой в присутствии метилоранжа:



Перед определением жесткости разрушают ионы HCO₃' , содержащиеся в исследуемой воде, так как иначе при прибавлении к воде смеси Варта-Пфейфера будет происходить реакция:



При этом, вместо одного иона OH' , в растворе появится один ион CO₃^{''}, между тем как один ион CO₃^{''} эквивалентен двум ионам OH' . Таким образом, за счет ионов HCO₃' , содержащихся в воде, расход соляной кислоты на избыток смеси будет больше, чем он должен быть при данном содержании ионов Ca⁺⁺ и Mg⁺⁺ в исследуемой воде. Ионы HCO₃' разрушают предварительным титрованием воды соляной кислотой. При этом происходит реакция:



§ 179. Определение общей жесткости по методу Варта-Пфейфера.

Реактивы. 1. Соляная кислота 0,05 N. Готовится из расчета 4,2 мл концентрированной соляной кислоты (уд. веса 1,19) на 1 л дистиллированной воды.

2. Смесь Варта-Пфейфера. Растворить в 1 л дистиллированной воды 2 г едкого натра (NaOH) и 2,6 г безводного углекислого натра (Na₂CO₃). Вместо 2,6 г безводного углекислого натра можно взять 7,1 г десятиводного углекислого натра (Na₂CO₃·10H₂O). Если приготовленная смесь оказалась мутной, ее нужно профильтровать или дать отстояться в цилиндре, а затем слить сифоном прозрачный раствор.

3. 0,05-процентный раствор метилоранжа.

Установка титра соляной кислоты по соде. Взять на аналитических весах навеску химически чистой соды в мерную колбу из расчета 3—4 г Na_2CO_3 на 1 л воды. Растворить навеску в дистиллированной воде, долить колбу до черты и раствор тщательно перемешать. Отмерить пипеткой 25 мл полученного раствора в коническую колбу, разбавить дистиллированной водой приблизительно до 100 мл, прибавить 3 капли метилоранжа и титровать соляной кислотой до появления розоватого оттенка. Затем удалить из раствора свободную углекислоту путем продувания через него воздуха в течение 2—3 минут при помощи резиновой груши или же путем кипячения раствора. После продувания воздуха (или кипячения и последующего охлаждения) раствор обычно снова становится желтым, ввиду чего надо продолжать титрование, пока опять не появится розоватый оттенок. Обычно на такое дотитровывание идет не более 2—3 капель HCl . Нормальность соляной кислоты вычислить по формуле:

$$N = \frac{A \cdot 1000 \cdot 25}{53 \cdot Q \cdot a}$$

где A — навеска соды в г;

Q — емкость мерной колбы в мл;

a — расход соляной кислоты в мл на титрование 25 мл раствора соды;

53 — эквивалентный вес соды.

Примечание. Вместо соды для установки титра соляной кислоты применяют часто также перекристаллизованную бору ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Установка титра по буре производится точно так же, как и по соде, только в этом случае отпадает операция удаления свободной углекислоты (продувка воздуха или кипячение). Навеска буры берется из расчета 1—15 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ на 1 л. Вычисление нормальности производится по приведенной выше формуле, только вместо эквивалентного веса соды, т. е. 53, нужно взять эквивалентный вес буры, т. е. 190,72.

Установка титра смеси Варта-Пфейфера. Отмерить пипеткой 25 мл смеси в мерную колбу емкостью 250 мл, долить колбу до черты водой и раствор перемешать. Взять пипеткой 100 мл полученного раствора в коническую колбу, прибавить 3 капли метилоранжа и титровать соляной кислотой 0,05 N до перехода желтой окраски в розоватую. Титрование повторить с новыми порциями смеси и взять средний расход (a).

Ход определения. Отмерить пипеткой 150 мл исследуемой воды в мерную колбу емкостью 250 мл, прибавить 5 капель метилоранжа и титровать соляной кислотой 0,05 N до появления розоватого оттенка. После этого прибавить к воде пипеткой 25 мл смеси Варта-Пфейфера, нагреть до кипения и кипятить в течение трех минут. Затем раствор охладить, долить колбу до черты водой и тщательно перемешать. Отфильтровать через сухой фильтр около 150 мл раствора, используя первые порции фильтрата на споласкивание стакана, в который производится фильтрование. Отмерить пипеткой 100 мл фильтрата в коническую колбу, прибавить 1—2 капли метилоранжа и титровать соляной кислотой 0,05 N до перехода желтой окраски в розоватую. Титровать нужно до такого же цвета, до какого производилось титрование при установке титра смеси Варта-Пфейфера, как это описано выше.

Общую жесткость воды вычислить по формуле:

$$x = \frac{(a-b) T}{10} \cdot \frac{250}{100} \cdot \frac{1000}{150} = \frac{5}{3} (a-b) T,$$

где x —общая жесткость исследуемой воды в немецких градусах;

$T = N \cdot 28,04$ —число миллиграммов окиси кальция, отвечающее 1 мл соляной кислоты;

N —нормальность соляной кислоты;

a —расход соляной кислоты на 100 мл раствора при установке титра смеси Варта-Пфейфера;

b —расход соляной кислоты на 100 мл фильтрата при определении жесткости.

Примечание. Расход b должен быть больше $\frac{a}{2}$, так как иначе не будет гарантии в полноте осаждения кальция и магния. Если b не превышает $\frac{a}{2}$, то для определения жесткости следует прибавлять к 150 мл воды не 25 мл смеси Варта-Пфейфера, а 50 мл, или же взять для определения меньший объем воды, например 100 мл. Изменение количества прибавляемой смеси или объема взятой для определения воды должно быть, конечно, учтено при вычислении жесткости.

§ 180. Определение общей жесткости по методу Блахера

Реактивы: 1. Раствор пальмитиновокислого калия 0,1 N. Поместить в литровую колбу 30 г пальмитиновокислого калия, прибавить до половины колбы ректификованного спирта и нагреть на водяной бане до растворения. Затем прибавить к раствору 200 мл нейтрального глицерина, долить колбу до

черты ректифицированным спиртом, хорошо перемешать и оставить на несколько дней. Если при этом выпадает небольшой осадок, его отфильтровать.

2. 0,1 N раствор азотнокислого бария для установки титра раствора пальмитиновокислого калия и для проверки. Отвесить в литровую мерную колбу 13,069 г химически чистого перекристаллизованного $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; растворить его в дистиллированной воде; долить колбу до черты и раствор тщательно перемешать. Нормальность полученного раствора точно равна 0,1 N.

3. 1-процентный спиртовый раствор фенолфталеина.

4. 0,05-процентный раствор метилоранжа.

5. Соляная кислота 0,05 N (см. § 179).

6. Раствор едкого натра 0,05 N (готовится из расчета 2 г NaOH на 1 л воды).

Установка титра раствора пальмитиновокислого калия. Отмерить пипеткой 10 мл раствора азотнокислого бария 0,1 N (реактив 2) в коническую колбу, разбавить дистиллированной водой примерно до 100 мл, прибавить 10 капель фенолфталеина и титровать раствором пальмитиновокислого калия до яркорозовой окраски. Титрование повторить и взять средний расход. Нормальность раствора пальмитиновокислого калия вычислить по формуле:

$$N = \frac{0,1 \cdot 10}{a},$$

где a — расход пальмитиновокислого калия на титрование 10 мл раствора азотнокислого бария. Число миллиграммов окиси кальция, отвечающее 1 мл раствора пальмитиновокислого калия $T = N \cdot 28,04$.

Ход определения. Отмерить пипеткой 100 мл исследуемой воды в коническую колбу, прибавить 3 капли метилоранжа и титровать 0,05 N соляной кислотой до появления розоватого оттенка (полученный при этом расход соляной кислоты может быть использован для вычисления содержания HCO_3' в воде; см. § 204). По достижении розоватого оттенка продувать через воду воздух в течение трех минут при помощи резиновой груши. Если после продувания воздуха желтая окраска раствора возвратилась, то продолжать титрование соляной кислотой, пока вновь не появится розоватый оттенок (обычно на дотитрование расходуется не более 2—3 капель кислоты). После продувания воздуха прибавить к раствору 10 капель раствора фенолфталеина и титровать раствором едкого натра 0,05 N до появления устойчивой бледно-розовой окраски. После этого титровать раствор пальмитиново-

кислым калием 0,1 N до яркорозовой окраски. Общую жесткость воды вычислить по формуле:

$$x = a \cdot T,$$

где: x —общая жесткость исследуемой воды в немецких градусах.

a —расход раствора пальмитиновокислого калия;

$T = N \cdot 28,04$ —число миллиграммов окиси кальция, отвечающее 1 мл раствора пальмитиновокислого калия (N —нормальность пальмитиновокислого калия).

Примечание. Если жесткость исследуемой воды более 30 немецких градусов, то перед определением жесткости воду нужно соответственно разбавить дистиллированной водой.

§ 181. **Определение общей жесткости при помощи лаборатории Резникова** производится по методу Блахера так, как это описано выше, с той лишь разницей, что для определения берется не 100 мл исследуемой воды, а 50.

§ 182. **Определение общей жесткости при помощи лаборатории Бутырина** непосредственно не производится: она вычисляется по содержаниям кальция и магния, найденным по методам, описанным в § 187 и 192.

§ 183. **Определение общей жесткости при помощи лаборатории Спецгео.** Принцип метода заключается в том, что при прибавлении коричневого раствора тропеолина к раствору, содержащему соли кальция или магния, тропеолин обесцвечивается, так как образует с ионами Ca^{++} и Mg^{++} нерастворимые соединения. Чем выше содержание в растворе ионов Ca^{++} или Mg^{++} , тем большее количество тропеолина будет израсходовано и тем больше изменится окраска раствора.

Реактивы. Раствор тропеолина. Растворить 4 г тропеолина 00 в 1 л 50-процентного этилового спирта (500 мл спирта 96° + 500 мл дистиллированной воды). Реактив должен быть совершенно прозрачным. Если наблюдается муть или опалесценция, спирт нужно предварительно перегнать.

Примечание. Автор метода пользовался тропеолином 00 Московского алкалоидного завода.

Ход определения. При определении общей жесткости пробирка должна содержать минимум влаги. Пробирку перед определением следует дважды сполоснуть исследуемой водой и освободить от избытка ее путем энергичного трех-четырёхкратного встряхивания, добиваясь этим возможно полного удаления воды. Отмерить в пробирку специальной пипеткой 1 мл исследуемой воды, добавить другой специаль-

ной пипеткой 0,3 мл раствора тропеолина и тщательно перемешать содержимое пробирки. Колориметрирование производить спустя 2—3 минуты сравнением с единой шкалой (табл. 30), глядя на пробирку сбоку.

Таблица 30

Единая шкала для колориметрического определения жесткости

№ эталона	Общее количество добавленного тропеолина		
	0,3 мл	0,6 мл	1,2 мл (+1,0 мл дистиллированной воды)
I	0	6	12
II	1,5	8	16
III	3	10	20
IV	5	12	24
V	6	14	28
VI	7	16	32

Если окраска окажется одинаковой или слабее по сравнению с окраской эталона VI, то в ту же пробирку добавить еще 15 капель (0,3 мл) раствора тропеолина. Если и в этом случае окраска окажется одинаковой или слабее по сравнению с окраской эталона VI, добавить в ту же пробирку еще 0,3 мл тропеолина. Если опять-таки через 2—3 минуты окраска все же окажется одинаковой или светлее, чем окраска эталона VI, то в ту же пробирку поочередно ввести 1 мл дистиллированной воды (пипеткой, предназначенной для отбора исследуемой воды) и еще 0,6 мл тропеолина. Если и в этом случае через 2—3 минуты окраска окажется одинаковой или светлее окраски эталона VI, то исследуемую воду предварительно разбавить и определение повторить. Выпадающие осадки несколько затрудняют колориметрирование. Поэтому для окончательного колориметрирования лучше дать осадку отстояться в течение 20—40 минут и колориметрировать уже прозрачную жидкость. Колориметрировать следует во всех случаях горизонтально, смотря на пробирку сбоку.

Примеры пользования шкалой: если при добавлении к воде 0,3 мл тропеолина окраска совпала с окраской эталона V, то общая жесткость воды равна 6°, если же для другой воды окраска совпала с окраской эталона V только

при добавлении следующей порции (0,3 мл) тропеолина, то жесткость равна 14°.

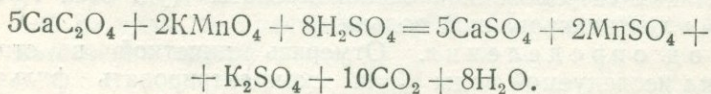
Для приготовления эталонов единой шкалы нужно иметь стандартный раствор с известным содержанием кальция. Из этого раствора следует приготовить путем разбавления растворы с жесткостями, соответствующими какому-нибудь вертикальному ряду шкалы, и к 1 мл каждого раствора прибавить количество тропеолина, соответствующее данному вертикальному ряду, т. е. объем, указанный над этим рядом. В лаборатории Спецгео эталоны шкалы, как и для всех других колориметрических определений, даны в виде стеклянных окрашенных пластинок, вмонтированных в общую оправу. Колориметрирование ведется в компараторе.

3. ИОН КАЛЬЦИЯ (Ca⁺⁺)

§ 184. Для определения кальция его обычно осаждают щавелевокислым аммонием в виде щавелевокислой соли $\text{Ca}^{++} + \text{C}_2\text{O}_4^{--} = \text{CaC}_2\text{O}_4$. Осадок щавелевокислого кальция отфильтровывают и промывают. Далее определение ведется или весовым путем или объемным.

При весовом определении осадок щавелевокислого кальция переводят прокаливанием в окись кальция и взвешивают: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO} + \text{CO}_2$.

При объемном методе осадок растворяют в серной кислоте и титруют марганцевокислым калием:



Объемный метод является значительно более быстрым и в то же время дает вполне хорошие результаты. В природных водах наряду с кальцием всегда присутствует также и магний. При осаждении кальция в виде оксалата в присутствии магния наблюдается соосаждение оксалата магния. Для получения осадка щавелевокислого кальция, свободного от магния, применяют обычно двухкратное осаждение. Однако при небольшом содержании магния по сравнению с кальцием, как это обычно бывает в природных водах, достаточно хорошие результаты можно получить и при однократном осаждении, если проводить осаждение оксалата кальция из кислой среды. Удержанию магния в растворе и полноте осаждения кальция способствует избыток щавелевокислого аммония, но слишком большого избытка приходится избегать, так как он вредит определению магния, которое производится из фильтрации после отделения кальция. При наличии в воде замет-

ных количеств алюминия или железа последние нужно удалить. Для этого пробу воды подкисляют соляной кислотой, нагревают (если нужно, концентрируют), осаждают железо и алюминий аммиаком, отфильтровывают осадок и промывают. В фильтрате определяют кальций и магний. Осадок может быть использован для определения суммы полуторных окислов, для чего его прокаливают и взвешивают полученные окислы железа и алюминия.

§ 185. Объемный метод определения кальция.

Реактивы: 1) раствор марганцевокислого калия 0,05 N; он готовится из расчета 1,7 г $KMnO_4$ на 1 л дистиллированной воды и хранится в темной или обернутой черной бумагой склянке;

2) насыщенный раствор щавелевокислого аммония — 60 г $(NH_4)_2C_2O_4$ на 1 л дистиллированной воды;

3) соляная кислота 1:1; она готовится смешиванием 100 мл дистиллированной воды с 84 мл концентрированной соляной кислоты, уд. веса 1,19;

4) 10-процентный раствор аммиака;

5) 0,05-процентный раствор метилоранжа;

6) 1-процентный раствор азотнокислого серебра;

7) азотная кислота уд. веса 1,4;

8) химически чистая, перекристаллизованная щавелевая кислота или щавелевокислый натрий;

9) 20-процентная серная кислота; готовится прибавлением 14 мл концентрированной серной кислоты (уд. веса 1,84) к 100 мл дистиллированной воды.

Ход определения. Отмерить пипеткой в стакан 100 мл исследуемой воды (или сконцентрировать фильтрат после отделения полуторных окислов приблизительно до 100 мл). В случае если вода имеет малую жесткость (менее 10°), то для определения нужно взять 200—500 мл воды, подкислить соляной кислотой и сконцентрировать приблизительно до 100 мл.

К отмеренной порции воды (или к фильтрату после отделения полуторных окислов) прибавить 5,0 мл соляной кислоты 1:1, 10 мл насыщенного раствора щавелевокислого аммония и 4—5 капель метилоранжа. Смесь нагреть до кипения и прибавлять при постоянном помешивании небольшими порциями 10-процентный раствор аммиака до перехода розовой окраски смеси в желтую. Под конец нейтрализации аммиак следует прибавлять по каплям. Затем прибавить еще 10 мл насыщенного раствора щавелевокислого аммония и оставить смесь на 3—4 часа в теплом месте. Через 3—4 часа осадок отфильтровать через плотный фильтр, промытый предварительно горячей водой, и промыть до исчезновения реакции на

хлор горячей водой, содержащей 1 мл насыщенного раствора щавелевокислого аммония на каждые 100 мл воды (проба фильтрата для реакции на хлор должна быть подкислена азотной кислотой, иначе будет образовываться осадок щавелевокислого серебра). После этого осадок промыть 4 раза чистой горячей водой (не содержащей щавелевокислого аммония), наполняя каждый раз фильтр до краев и давая воде полностью стечь.

Промытый осадок вместе с фильтром перенести в коническую колбу, прибавить приблизительно 200 мл кипящей воды, 15 мл 20-процентной серной кислоты и титровать перманганатом 0,05 N до слабого розового окрашивания, не исчезающего несколько секунд. Нельзя кипятить смесь вместо прибавления горячей воды, так как после кипячения начинает заметно титроваться перманганатом фильтр.

Содержание кальция в воде вычислить по формуле:

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

где: x —искомое содержание кальция в мг на 1 л воды;
 a —расход перманганата;
 $T = N \cdot 20,04$ —число миллиграммов кальция, отвечающее 1 мл перманганата (N —нормальность марганцевокислого калия).

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

Установка титра марганцевокислого калия 0,05 N по щавелевокислему натрию ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$). В мерную колбу взять на аналитических весах точную навеску щавелевокислого натрия из расчета 3,5—5,0 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на 1 л. Растворить навеску в горячей дистиллированной воде, раствор охладить, долить колбу до черты дистиллированной водой и раствор тщательно перемешать. Отмерить в коническую колбу 25 мл полученного раствора, прибавить 15 мл 20-процентного $\text{H}_2\text{SO}_4 \approx 200$ мл кипящей воды и титровать марганцевокислым калием до слабого розового окрашивания. Нормальность марганцевокислого калия вычислить по формуле:

$$N = \frac{A \cdot 1000 \cdot 25}{Q \cdot 67,0 \cdot a},$$

где: A —навеска щавелевокислого натрия в г;
 Q —объем мерной колбы в мл;

- a —расход марганцевокислого калия в $мг/л$ на 25 $мл$ раствора щавелевокислого натрия;
67—эквивалентный вес.

Установка титра марганцевокислого калия 0,05 N по щавелевой кислоте ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$). Следует поступать совершенно так же, как и при установке титра по щавелевокислому натрию. При вычислении нормальности пользоваться приведенной формулой, причем вместо эквивалентного веса $Na_2C_2O_4$, т. е. 67,0, в нее следует поставить эквивалентный вес $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, т. е. 63,034.

Описанный метод объемного определения кальция может применяться при отсутствии аналитических весов, причем, однако, должны быть заранее заготовлены навески щавелевокислого натрия (или щавелевой кислоты) для установки и проверки титра марганцевокислого калия.

§ 186. Определение кальция при помощи лаборатории Резникова не производится, а содержание его вычисляется (на основании результатов, полученных при определении общей жесткости и при определении магния) по формуле:

$$x = \left(\frac{H}{2,8} - \frac{C}{12,16} \right) 20,04$$

где x —искомое содержание Са в $мг/л$;
 H —общая жесткость в немецких градусах;
 C —содержание магния в $мг/л$.

§ 187. Определение Са⁺⁺ при помощи лаборатории Бутырина производится нефелометрически.

Реактив. Сухая смесь щавелевокислого аммония с хлористым аммонием $[(NH_4)_2C_2O_4 + NH_4Cl]$; она готовится смешиванием одной весовой части химически чистого NH_4Cl с двумя весовыми частями химически чистого $(NH_4)_2C_2O_4$ и истиранием смеси в фарфоровой ступке до порошковидного состояния.

Ход определения. Сполоснуть мутномерный цилиндр исследуемой водой, затем налить этой воды до высоты 100—110 $мм$, прибавить 1 лопаточку сухой смеси щавелевокислого аммония с хлористым аммонием $[(NH_4)_2C_2O_4 + NH_4Cl]$ и взболтать до полного растворения смеси. Через несколько минут поместить цилиндр в колориметр и отбирать микропипеткой мутную жидкость до тех пор, пока не станет слабо видимой фигура, нарисованная на дне цилиндра (при некотором поднятии цилиндра в гнезде колориметра нижняя его часть, выступавшая снизу, оказывается затененной и фигура на дне видна отчетливо).

Наблюдение все время следует вести сверху — через весь столб остающейся в цилиндре суспензии. По делениям, нанесенным на цилиндре, определить высоту оставшегося в цилиндре столба жидкости и по этой высоте найти содержание Ca^{++} в исследуемой воде (в мг/л), пользуясь данными, приведенными в табл. 31.

Таблица 31

Определение содержания кальция (Ca^{++}) при помощи мутномера

Высота по мутномеру <i>мм</i>	Содержание Ca^{++} <i>мг/л</i>	Высота по мутномеру <i>мм</i>	Содержание Ca^{++} <i>мг/л</i>
140	7	65	17,5
124	8	60	20
110	9	49	25
100	10	42	30
82	12,5	35	35
72	15	31	40

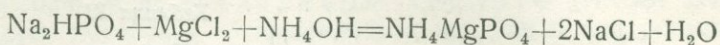
Примечания: 1. Если рисунок на дне цилиндра виден с самого начала отчетливо, то в цилиндр добавить еще исследуемой воды до тех пор, пока рисунок не станет слабо видимым, и по найденной общей высоте столба определить содержание Ca^{++} при помощи табл. 31. Высоту части столба выше 100 *мм* определить на глаз. Если же и при максимальной высоте столба воды в цилиндре, на которую рассчитана табл. 31, т. е. 140 *мм*, рисунок все же отчетливо виден, то записать, что содержание в данной воде кальция меньше 7 мг/л .

2. Если высота столба, при которой рисунок виден слабо, менее 35 *мм*, то исследуемую воду нужно предварительно разбавить дистиллированной водой, а затем уже определять содержание кальция обычным путем. В этом случае полученный результат нужно умножить на коэффициент разбавления: если вода была разбавлена, например, в 2 раза, и найдено, что содержание кальция 25 мг/л , то, очевидно, что в исследуемой воде (в неразбавленном виде) содержание кальция равно $25 \cdot 2 = 50 \text{ мг/л}$.

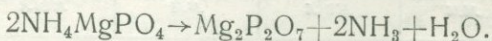
Определение Ca^{++} при помощи лаборатории Спецгео производится тоже нефелометрически: так же, как и при помощи лаборатории Бутырина.

4. ИОН МАГНИЯ (Mg⁺⁺)

§ 188. Наиболее распространенным методом определения магния в стационарных условиях работы является весовой метод. В фильтрате после отделения кальция осаждают магни-й фосфорнокислым натрием (или фосфорнокислым натри-ем-аммонием) в присутствии аммиака:



(фактически осаждается гексагидрат $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Полу-ченный осадок отфильтровывают, промывают раствором ам-миака и прокаливают до постоянного веса. При этом осадок превращается в пирофосфат магния:

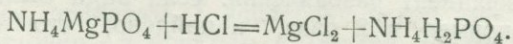


По весу полученного пирофосфата вычисляют количество магния.

Осаждение магния производится всегда в присутствии большого количества аммонийных солей (введенных при осаждении кальция) и избытка фосфорнокислого натрия. Полученный в этих условиях осадок фосфата магния и ам-мония обычно не имеет состава, точно отвечающего фор-муле NH_4MgPO_4 , так как происходит соосаждение фосфатов аммония и фосфатов магния. Фосфаты аммония увеличива-ют вес прокаленного осадка против теоретического, фосфа-ты магния — уменьшают. Чаще преобладает первая ошибка.

В связи с изложенным, при точных анализах производят двукратное осаждение. Полученный при первом осаждении осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте и снова осаждают аммиаком, добавляя небольшое количество фос-фата натрия (или аммония) для уменьшения растворимости NH_4MgPO_4 . При вторичном осаждении получается уже оса-док, строго отвечающий теоретическому составу. Однако при обычных анализах ограничиваются однократным оса-ждением.

Иногда магний определяют объемным путем, титруя оса-док NH_4MgPO_4 соляной кислотой в присутствии метил-оранжа:



В связи с тем, что реакция между осадком и разбавлен-ной соляной кислотой идет медленно (особенно под конец), применяют обычно метод обратного титрования. К осадку приливают отмеренный объем 0,05 N соляной кислоты и от-титровывают избыток раствором едкого натра в присутствии метилоранжа.

§ 189. Весовой метод определения магния.

Реактивы: 1) 8-процентный раствор двузамещенного фосфорнокислого натрия (Na_2HPO_4);

2) соляная кислота 1:1;

3) 10-процентный раствор аммиака;

4) 2,5-процентный раствор аммиака;

5) 1-процентный раствор азотнокислого серебра;

6) азотная кислота уд. веса 1,4.

Ход определения. Фильтрат и промывные воды после отделения кальция подкислить 2 мл соляной кислоты 1:1 и сконцентрировать в стакане приблизительно до 100 мл. Затем прибавить 20 мл 8-процентного раствора фосфорнокислого натрия (реактив 1), смесь нагреть до кипения и прибавить помешивая 10-процентный аммиак в количестве $\frac{1}{3}$ общего объема всей жидкости. После этого покрыть стакан часовым стеклом и оставить до следующего дня. На другой день осадок отфильтровать и промыть 2,5-процентным раствором аммиака до исчезновения реакции на хлорид-ион. (Порция фильтрата для реакции на хлор с азотнокислым серебром должна быть подкислена азотной кислотой, так как хлористое серебро в присутствии аммиака растворяется). Промытый осадок высушить, а затем прокалить до постоянного веса. Содержание магния в воде вычислить по формуле:

$$x = A \cdot 0,2184 \cdot \frac{1000}{Q}$$

где x — искомое содержание магния в воде в мг/л;

A — вес осадка в мг;

0,2184 — множитель для пересчета веса $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на магний;

Q — объем исследуемой воды, взятый для определения кальция и магния.

§ 190. Объемный метод определения магния.

Реактивы: 1. Соляная кислота 0,05 N (приготовление и установку титра см. в § 179);

2. Раствор едкого натра 0,05 N, готовящийся из расчета 2 г NaOH на 1 л.

Продажный едкий натр бывает покрыт коркой углекислого натра. Чтобы избавиться от большей части углекислого натра и от загрязнений, которые тоже обычно присутствуют в едком натре, целесообразно поступить следующим образом. Взять навеску едкого натра на 10% больше, чем нужно по расчету, растворить ее в небольшом количестве воды, слить раствор в цилиндр, перемешать и оставить на сутки. Через сутки слить сифоном прозрачный раствор, оставив на

дне цилиндра десятую часть общего объема жидкости. При этом большая часть углекислого натра и примеси останутся в цилиндре. Слитый сифоном раствор разбавить дистиллированной водой до нужного объема. Бутыль с приготовленным раствором едкого натра следует изолировать от наружного воздуха склянкой Тищенко с крепким раствором едкого калия или колонкой с натронной известью; целесообразно также соединить наглухо с бутылью бюретку, из которой будет производиться титрование раствором едкого натра. Наиболее простая схема такого соединения показана на рис. 25.

3. 0,05-процентный раствор метилоранжа.

Остальные реактивы те же, что и при весовом методе определения магния.

Установка титра раствора едкого натра. Отмерить пипеткой 25 мл соляной кислоты 0,05 N в коническую колбу, прибавить 3 капли метилоранжа и титровать раствором едкого натра до перехода розовой окраски раствора в оранжевую. Титрование повторить (с новыми порциями соляной кислоты) 2—3 раза и взять средний расход. Нормальность едкого натра вычислить по формуле:

$$N = \frac{N_1 \cdot 25}{b},$$

где N — нормальность едкого натра;

b — расход раствора едкого натра;

N₁ — нормальность соляной кислоты.

Ход определения. Осадить магний так же, как и при весовом методе определения, отфильтровать осадок и промыть 2,5-процентным раствором аммиака. После этого осадок промыть еще 2—3 раза чистым спиртом для удаления аммиака. Промытый осадок оставить при комнатной температуре до следующего дня или просушить его в течение 1—1,5 часов при температуре 50—60°C. Температура при высушивании осадка не должна быть выше 60°C, так как иначе осадок может разложиться. Сухой остаток перенести вместе с фильтром в коническую колбу и прибавить пипеткой 25 мл соляной кислоты 0,05 N. К смеси прибавить 3 капли метилоранжа и избыток кислоты оттитровать раствором едкого натра 0,05 N до перехода розовой окраски раствора в оранжевую.

Содержание магния вычислить по формуле:

$$x = (b - a) \cdot T \frac{1000}{Q},$$

где x — содержание магния в исследуемой воде в мг/л;

a — расход раствора едкого натра при титровании избытка кислоты;

b — расход раствора едкого натра на 25 мл соляной кислоты при установке титра едкого натра (см. выше);

$T = N \cdot 12,16$ — число мг магния, отвечающее 1 мл раствора едкого натра (N — нормальность раствора едкого натра; 12,16 — эквивалентный вес магния);

Q — объем исследуемой воды, взятой для определения кальция и магния.

§ 191. Определение Mg⁺⁺ при помощи лаборатории Резникова сводится к следующему.

В отмеренной порции воды, подготовленной соответствующим образом, осаждают кальций в виде щавелевокислого соединения (CaC_2O_4) при помощи раствора щавелевокислого натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Оставшийся после этого в растворе магний титруют раствором пальмитиновокислого калия.

Реактивы: Насыщенный раствор щавелевокислого натра $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (примерно 3-процентный).

Остальные реактивы те же, что и при определении общей жесткости воды по методу Блахера (см. § 180).

Ход определения. Отмерить пипеткой 50 мл исследуемой воды в титровальную банку, прибавить 3 капли метилоранжа и 0,1 N раствора HCl до бледнорозовой окраски, далее прибавить 2,5 мл насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и продувать при помощи резиновой груши через жидкость воздух в течение трех минут. После продувания жидкости прибавить 5 капель 1-процентного фенолфталеина и 0,1 N раствора NaOH до устойчивой бледнорозовой окраски и снова 1 каплю 0,1 N раствора HCl до обесцвечивания смеси. Потом титровать жидкость раствором пальмитиновокислого калия до устойчивого яркорозового окрашивания. Из израсходованного на титрование объема пальмитиновокислого калия при вычислении содержания магния вычесть 0,3 мл (поправку на окрашивание раствора).

Содержание магния вычислить по формуле:

$$x = (a - 0,3)N \cdot 20 \cdot 12,16,$$

где x — искомое содержание магния в миллиграммах на 1 л исследуемой воды;

a — расход раствора пальмитиновокислого калия;

N — нормальность раствора пальмитиновокислого калия;

20 — коэффициент для пересчета результатов на 1 л исследуемой воды $\left(\frac{1000}{50}\right)$;

12,16 — эквивалентный вес магния.

§ 192. Определение Mg^{++} при помощи лаборатории Бутырина производится нефелометрически.

Реактивы: 1) сухой, мелко истертый хлористый аммоний (NH_4Cl);

2) 10-процентный раствор аммиака (NH_4OH);

3) кислый фосфорнокислый натрий-аммоний ($NaNH_4HPO_4$).

Ход определения. Налить в мутномерный цилиндр исследуемую воду до высоты 100—110 мм, прибавить 2 лопаточки хлористого аммония (NH_4Cl), 3—4 капли 10-процентного аммиака и 1 лопаточку кислого фосфорнокислого натрия-аммония ($NaNH_4HPO_4$). Смесь энергично взбалтывать до полного растворения солей. Через несколько минут поместить цилиндр в колориметр и отбирать микропипеткой мутную жидкость до тех пор, пока не станет слабо видимой фигура, нарисованная на дне цилиндра (при небольшом поднятии цилиндра в колориметре, когда затемняется нижняя часть цилиндра, фигура видна отчетливо). По делениям, нанесенным на цилиндре, определить высоту оставшегося в цилиндре столба жидкости и по этой высоте найти содержание Mg^{++} в исследуемой воде, пользуясь данными, приведенными в табл. 32.

Таблица 32

Определение содержания магния (Mg^{++}) при помощи мутномера

Высота по мутномеру <i>мм</i>	Содержание Mg^{++} <i>мг/л</i>	Высота по мутномеру <i>мм</i>	Содержание Mg^{++} <i>мг/л</i>
125	3	55	10
90	4	48	12,5
80	5	42	15
72	6	38	17,5
65	7	34	20
61	8	28	26
58	9		

Примечания: 1. Непосредственно по описанному выше методу содержание магния можно определять при содержании кальция в исследуемой воде не более 35 мг/л. Если при определении кальция оказалось, что содержание его выше 35 мг/л, то перед определением содержания магния исследуемую воду необходимо разбавить дистиллированной водой так, чтобы после разбавления содержание кальция не превышало 35 мг/л.

Найденное в разбавленной воде содержание магния нужно затем умножить на коэффициент разбавления.

2. Если рисунок на дне цилиндра виден с самого начала отчетливо, то следует добавить в цилиндр исследуемой воды до высоты 125—130 мм (на глаз); эта высота, согласно данным табл. 32, отвечает содержанию в воде магния 3 мг/л. Если же и при высоте столба 125—130 мм рисунок отчетливо виден, то записать, что содержание магния в данной воде менее 3 мг/л.

3. При содержании магния в исследуемой воде более 20 мг/л эту воду перед определением следует разбавлять дистиллированной водой.

§ 193. Определение содержания Mg^{++} при помощи лаборатории Спецгео не производится. Содержание магния можно вычислить по общей жесткости и содержанию кальция, пользуясь формулой:

$$x = \left(\frac{H}{2,8} - \frac{C}{20,04} \right) \cdot 12,16$$

где x — искомое содержание магния в мг/л;

H — общая жесткость в немецких градусах;

C — содержание кальция в мг/л.

Практически содержание магния проще вычислить при помощи прилагаемой к лаборатории номограммы.

5. АКТИВНАЯ РЕАКЦИЯ — рН

§ 194. Основным методом определения значения рН является электрометрический, но обычно этот метод применяется только для точной установки стандартных буферных растворов, служащих для колориметрического определения рН. На практике определение рН природных вод производят обычно колориметрическими методами. Наиболее изученным является колориметрический метод Серенсена. Принцип этого метода заключается в следующем. Берут несколько пробирок с одинаковыми объемами стандартных буферных растворов, имеющих различные значения рН, 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 значения рН исследуемой воды и данного стандартного раствора тоже одинаковы. Если окраска испытуемой воды оказалась промежуточной между окрасками двух стандарт-

ных растворов, то значение рН исследуемой воды является промежуточной величиной между значениями рН этих стандартных растворов. Ниже приводится видоизменение метода, рекомендуемое научно-исследовательским санитарным институтом им. Ф. Ф. Эрисмана [76].

§ 195. Колориметрическое определение рН.

Основные растворы для приготовления буферных смесей:

1. Децинормальный раствор буры. Растворить 19,108 г трехкратно перекристаллизованной десятиводной буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) в дистиллированной воде, налитой в литровую мерную колбу, долить колбу до черты и раствор перемешать.

2. Децинормальный раствор едкого натра. Взять навеску едкого натра на 10% больше, чем надо по расчету, растворить в небольшом объеме воды и слить полученный концентрированный раствор в цилиндр; дать раствору отстояться в течение 1—2 суток. Отстоявшийся прозрачный раствор слить сифоном, оставив десятую часть его вместе с осадком в цилиндре. Слитый раствор разбавить дистиллированной водой, лишенной углекислоты (путем кипячения или продувания воздуха) с таким расчетом, чтобы получить раствор более крепкий, чем 0,1 N. Затем определить точно концентрацию полученного раствора и разбавить дистиллированной водой, лишенной углекислоты, с таким расчетом, чтобы получить точно 0,1 N раствор.

3. 0,2-молярный раствор борной кислоты. Растворить 12,404 г перекристаллизованной борной кислоты (H_3BO_3) и 2,925 г перекристаллизованного хлористого натрия в дистиллированной воде и довести полученный раствор до 1 л (в мерной колбе).

4. $\frac{1}{15}$ -молярный раствор однозамещенного фосфорнокислого калия (KH_2PO_4). Растворить в литровой мерной колбе 9,078 г дважды перекристаллизованного KH_2PO_4 и довести раствор до 1 л дистиллированной водой.

5. $\frac{1}{15}$ -молярный раствор двузамещенного фосфорнокислого натрия ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Растворить в литровой мерной колбе 11,876 г трижды перекристаллизованного $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и довести раствор до 1 л дистиллированной водой.

Вместо 11,876 г двуводной соли можно взять 23,883 г двенадцативодной соли ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

6. 0,2-молярный раствор двузамещенного фосфорнокислого натрия. Приготовить из такого расчета, чтобы 1 л раствора содержал точно 35,61 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При замене двуводной соли двенадцативодной 1 л раствора должен содержать 71,113 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

7. 0,1-молярный раствор лимонной кислоты. Растворить в литровой мерной колбе 21,008 г кристаллической лимонной кислоты и довести раствор до 1 л дистиллированной водой.

Основные растворы надо хранить в хорошо пропаренных склянках, закрытых резиновыми или хорошо запарафинированными корковыми пробками. Каждую склянку следует наглухо соединить со специальной бюреткой для отмеривания раствора и изолировать от углекислоты воздуха склянкой Тищенко с крепким раствором щелочи (или трубкой с патронной известью), например по схеме, показанной на рис. 25 в § 199.

Буферные смеси. Шкалы буферных смесей, имеющих различные значения рН, следует готовить в пробирках диаметром 16 мм и длиной 70 мм с резиновыми пробками. На пробирках надо отметить чертой объем 10 мл—высота столба жидкости 5 см. В такую же пробирку отмеривать пробу исследуемой воды. Пробирки, резиновые пробки и трубки предварительно прокипятить в воде. Для получения буферных смесей с определенными значениями рН смешивать основные растворы в объемных отношениях, указанных в табл. 33, 34, 35 и 36.

Таблица 33

Боратно-щелочные буферные растворы

Объем, мл		Значение рН при 18°C
0,1-нормальный раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (раствор 1)	0,1-нормальный раствор NaOH (раствор 2)	
4,30	5,70	12,00
4,67	5,33	11,50
5,05	4,95	11,00
5,40	4,60	10,50
5,95	4,05	10,00
6,70	3,30	9,75
8,00	2,00	9,50
—	—	—

Индикаторы. При определении значения рН почти всех природных вод можно ограничиться всего тремя индикаторами: бромкрезолпурпур, фенолрот и тимолблау. Более точно определять значение рН в интервале 6,4—7,1 можно с индикатором бромтимолблау. В табл. 37 дана характеристика всех этих индикаторов.

Борно-боратные буферные растворы

Объем, мл		Значение pH при 18°C	Объем, мл		Значение pH при 18°C
0,1-нормальный раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (раствор 1)	0,2-молярный раствор H_3BO_3 (раствор 3)		0,1-нормальный раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (раствор 1)	0,2-молярный раствор H_3BO_3 (раствор 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
4,43	5,54	8,40	0,91	9,09	7,30
3,93	6,04	8,30	0,76	9,24	7,20
3,50	6,50	8,20	0,61	9,39	7,10

Таблица 35

Фосфатные буферные растворы

Объем, мл		Значение pH при 18°C	Объем, мл		Значение pH при 18°C
$1/15$ -молярный раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (раствор 5)	$1/15$ -молярный раствор KH_2PO_4 (раствор 4)		$1/15$ -молярный раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (раствор 5)	$1/15$ -молярный раствор KH_2PO_4 (раствор 4)	
8,03	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	5,07	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	—	—	—

Приготовление индикаторов. Перед растворением индикаторы (см. табл. 37) переводятся из сульфокислот в их натриевые соли. Для этого следует отвесить 0,4 г индикатора (для фенолрота 0,2 г), поместить в агатовую ступку, прибавить указанное в табл. 37 количество 0,1-нормального раствора едкого натра и растереть песком до полного растворения. Если полного растворения не происходит, то количество щелочи можно несколько увеличить, но надо следить, чтобы индикатор не показал при этом щелочной

Фосфатно-цитратные буферные растворы

Объем, мл		Значение pH	Объем, мл		Значение pH
0,1-молярная лимонная кислота (раствор 7)	0,2-молярный раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (раствор 6)		0,1-молярная лимонная кислота (раствор 7)	0,2-молярный раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (раствор 6)	
3,68	6,32	6,0	5,46	4,54	4,5
3,95	6,05	5,8	6,14	3,85	4,0
4,20	5,80	5,6	6,96	3,04	3,5
4,42	5,58	5,4	7,94	2,05	3,0
4,64	5,35	5,2	9,14	0,85	2,5
4,85	5,15	5,0	—	—	—

Таблица 37

Характеристика индикаторов

Индикаторы	Интервалы значений pH		Цвет		Концентрация %	Количество 0,1N раствора NaOH мл на 0,1 г индикатора
	полный интервал применимости индикатора	интервал, в котором индикатор дает наилучшие результаты	для кислой среды	для щелочной среды		
Бромкрезол-пурпур . .	5,2—7,0	5,6—6,4	Желтый	Фиолетовый	0,04	1,85
Бромтимол-блау	6,0—7,6	6,3—7,2	"	Синий	0,04	1,60
Фенолрот .	6,8—8,4	7,1—7,9	"	Красный	0,02	2,82
Тимолблау	8,0—9,6	8,2—9,0	"	Синий	0,04	2,15

окраски. После нейтрализации содержимое ступки смыть через воронку в литровую мерную колбу, сполоснуть туда же ступку и пестик, довести количество смеси дистиллированной водой до метки и после перемешивания профильтровать. При извлечении pH надо пользоваться тем же самым раствором индикатора, который применялся при приготовлении шкалы. В обоих случаях следует пользоваться одной и той же капельницей.

Приготовление шкалы. В тщательно вымытую и высушенную пробирку влить из капельницы 5 капель соответственного индикатора; долить пробирку до черты, отвечающей объему 10 мл, нужным буферным раствором и

закрывать ее резиновой пробкой. Шкалу хранить в деревянном ящике, в темноте. Капельницы рекомендуется применять с тонкостенным капилляром (длиной 5 см) и с резиновым баллончиком для выдавливания капель.

Ход определения. Испытуемую воду сейчас же после выемки пробы осторожно налить до черты в пробирку, в которой уже было налито 5 капель индикатора. Пробирку закрыть резиновой пробкой и смешать воду с индикатором перевертыванием пробирки. Затем поставить пробирку в штатив или в компаратор между двумя буферными растворами, из которых один имеет более щелочную реакцию, а другой более кислую, чем 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 надо производить в компараторе, располагая пробирки следующим образом:

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

В найденную величину рН нужно ввести поправку, обусловленную разницей в содержании солей в буферном растворе и в испытуемой воде. Поправка положительна, когда концентрация электролитов в буферном растворе выше, чем в воде, и отрицательна в обратном случае. В табл. 38 даны солевые поправки для индикатора тимолблау и боратов. Для других индикаторов без большой погрешности можно пользоваться этой же таблицей. Для фосфатов поправки не выведены; эти поправки для пресных вод должны быть по абсолютной величине выше, для соленых же вод—ниже, чем для боратных растворов. В среднем эту разницу можно считать равной 0,03 рН.

Солевые поправки к значениям рН для тимолблау и боратов

Нормальность сумм электролитов	Общая жесткость немецкие градусы	Поправки к значениям рН	Нормальность сумм электролитов	Общая жесткость немецкие градусы	Поправки к значениям рН
0,001	2,8	+0,23	0,008	22,4	+0,13
0,002	5,6	+0,21	0,01	28	+0,12
0,003	8,4	+0,19	0,02	56	+0,09
0,004	11,2	+0,17	0,03	84	+0,06
0,005	16,8	+0,16	0,05	168	+0,00

При определении значения рН заметное влияние на получаемый результат оказывают иногда отклонения температуры воды от ее температуры в водоеме и температуры буфера от 18°. Относительно введения температурной поправки см. «Стандартные методы химического и бактериологического исследования воды» [76].

Для полевых условий работы можно, очевидно, вместо шкал из буферных растворов изготовить соответствующие окрашенные светофильтры, но при этом должны быть очень строго стандартизованы все условия работы.

§ 196. Определение значения рН при помощи лаборатории Резникова прежней конструкции производится по методу Михаэляса. Этот метод основан на том, что интенсивность окраски одноцветного индикатора зависит при одной и той же его концентрации от степени его диссоциации. Степень же диссоциации индикатора зависит от величины константы диссоциации данного индикатора и от значения рН раствора, в котором он находится. Определив по окраске индикатора в исследуемом растворе степень его диссоциации, можно вычислить значение рН данного раствора.

Этот метод при определении значения рН малобуферных растворов, какими обычно являются природные воды, даст удовлетворительные результаты в видоизменении, предложенном самим автором, при котором концентрации индикаторов в растворах получаются очень малыми.

Видоизменение этого метода, принятое в лаборатории Резникова старой конструкции, хотя и очень просто, но не может быть рекомендовано, так как часто дает плохие

результаты. Подробнее об определении рН по методу Михальса см. «Анализ минерального сырья» [3].

§ 197. Определение рН при помощи лаборатории СПЕЦГЕО.

Реактивы: 1. 0,02-процентный раствор индикатора фенолрот. Растереть в агатовой ступке 0,20 г индикатора фенолрот с 11,4 мл 0,05 N раствора едкого натра. Перенести смесь в мерную литровую колбу и довести дважды перегнанной и перекипяченной дистиллированной водой до метки. Раствор должен быть совершенно прозрачным.

2. 0,04-процентный раствор индикатора бромкрезолпурпур. Растереть в агатовой ступке 0,40 г индикатора бромкрезолпурпур с 14,8 мл 0,05 N раствора едкого натра. Перенести смесь в мерную литровую колбу и довести дважды перегнанной и прокипяченной дистиллированной водой до метки. Раствор должен быть совершенно прозрачным.

Ход определения. В дважды сполоснутую исследуемой водой пробирку, предназначенную для определения рН, внести 6—7 капель индикатора фенолрот (реактив 1) и налить до метки 5 мл исследуемую воду. Перемешать жидкость легким вращением пробирки и сразу же производить колориметрирование, рассматривая пробирку сбоку на фоне белой бумаги. Если окраска окажется более яркой, чем красный крайний эталон, записать результат: $\text{pH} > 8,61$. Если окраска окажется равной, или более желтой, чем крайний желтый эталон (6,75), вылить жидкость из пробирки, ополоснуть ее исследуемой водой, внести 6—7 капель индикатора бромкрезолпурпур (реактив 2) и налить до метки 5 мл исследуемую воду. Перемешивание и колориметрирование производить так же, как и в первом случае (рассматривать пробирку сбоку). Если окраска окажется более желтой, чем крайний эталон (5,5), записать результат: $\text{pH} < 5,5$. Для определения значения рН имеется три шкалы светофильтров: 2 шкалы для индикатора фенолрот со значениями рН: 6,75—6,95—7,1—7,3—7,5—7,7—7,9—8,1—8,3—8,45—8,65 и 1 шкала для индикатора бромкрезолпурпур со значениями рН: 5,5—5,7—5,9—6,1—6,3—6,5.

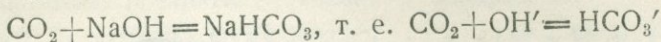
Примечания: 1. Фильтрация воды при определении рН недопустима.

2. Окраска светофильтров при их изготовлении подбирается по буферным растворам при тех же условиях, при каких производится определение рН в воде.

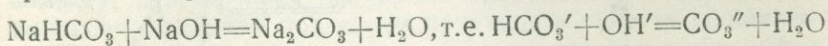
3. Шкала светофильтров рассчитана на анализ обычных, слабо минерализованных вод. В связи с этим значения рН, обозначенные на светофильтрах, даны со средней солевой поправкой +0,2.

6. СВОБОДНАЯ УГЛЕКИСЛОТА (СО₂ СВОБ.)

§ 198. Проба воды, из которой производится определение свободной углекислоты, обязательно должна быть отобрана с предосторожностями, указанными в § 66. Общепринятый объемный метод определения свободной углекислоты основан на реакции:



К пробе воды прибавляют строго определенное количество фенолфталеина и титруют воду раствором едкого натра. Когда закончится указанная выше реакция, рН титруемого раствора будет $\sim 8,4$. Этой концентрации водородных ионов отвечает вполне определенная окраска, соответствующая прибавленному количеству фенолфталеина. При дальнейшем прибавлении раствора едкого натра происходит реакция:



При этом рН 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. Так как 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 кончик бюретки, из которой производится титрование, через другое—трубка с краном (рис. 23). 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 и с обычной точностью при помощи пипетки, но только не засасывая ее в пипетку, а наполняя пипетку снизу, как это показано на рис. 24. Для этого опускают верхнее колено сифона с загнутым концом в бутыл 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.

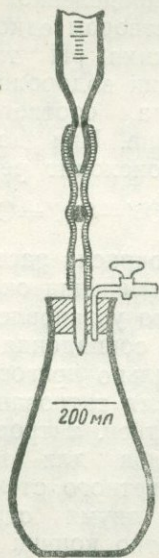


Рис. 23. Колбы для титрования свободной углекислоты

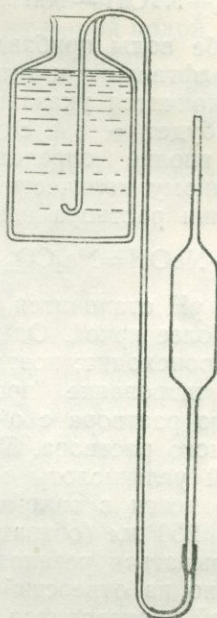


Рис. 24. Отмеривание воды пипеткой без насыщения

§ 199. Объемный метод определения свободной углекислоты.

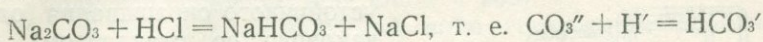
Реактивы: 1) 1-процентный спиртовой раствор фенолфталеина;

2) нейтральный по фенолфталеину раствор сегнетовой соли, содержащий 500 г соли на 1 л;

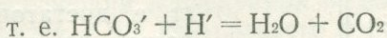
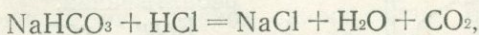
3) щелочной раствор сегнетовой соли, содержащий 10 г едкого натра и 500 г соли на литр;

4) раствор едкого натрия 0,05 N (о приготовлении его см. в § 190).

Установка титра раствора едкого натра. Отмерить бюреткой, которая предназначена для титрования едким натром, 25 мл раствора едкого натра (в колбу для титрования свободной углекислоты); прибавить одну каплю 1-процентного раствора фенолфталеина и титровать 0,05 N раствором соляной кислоты до обесцвечивания раствора. Надо, чтобы углекислый натрий, содержащийся в растворе едкого натра, превратился только в бикарбонат:



и реакция не прошла дальше:



Поэтому при титровании кислоту следует прибавлять понемногу, перемешивая все время титруемый раствор (побалтыванием колбы), а под конец прибавлять кислоту по каплям.

Нормальность едкого натра (для титрования с фенолфталеином) вычислить по формуле:

$$N = N_1 \frac{a}{25},$$

где N—искомая нормальность;

N_1 —нормальность соляной кислоты;

a—расход соляной кислоты на 25 мл едкого натра.

Число миллиграммов свободной углекислоты, отвечающее 1 мл раствора едкого натра, $T = N \cdot 44,01$.

Приготовление стандарта. В колбу, в которой ведется титрование свободной углекислоты, влить 200 мл дистиллированной воды; прибавить 2,5 мл щелочного раствора сегнетовой соли (реактив 3) и 0,2 мл 0,01-процентного раствора фенолфталеина и закрыть колбу резиновой пробкой. 0,01-процентный раствор фенолфталеина готовится путем разбавления спиртом одного миллилитра 1-процентного раствора фенолфталеина (реактив 1) до 100 мл в мерной колбе. Если исследуемая вода окрашена, то стандартный раствор готовится специально для определения углекислоты в этой воде. Это приготовление производится так же, как описано выше, но не на дистиллированной воде, а на исследуемой.

Ход определения. Отмерить в коническую колбу, предназначенную для титрования, свободной углекислоты 200 мл исследуемой воды, прибавить микропипеткой 0,2 мл 1-процентного раствора фенолфталеина и титровать едким натром 0,05 N до устойчивого розового окрашивания, одина-

кового с окраской стандартного раствора, приготовленного, как описано выше. Титрование следует вести в закрытой колбе, как указано выше (см. рис. 23).

Иногда конец титрования затягивается, ввиду того что при перебалтывании раствора во время титрования часть свободной углекислоты выделяется в находящийся над раствором воздух, и постепенно опять поглощается раствором. Нужно добиться вполне устойчивого окрашивания (одинакового со стандартом), не исчезающего при стоянии и перебалтывании.

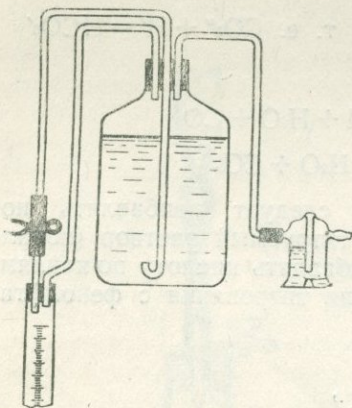


Рис. 25. Изоляция титрованного раствора от углекислоты воздуха

Если есть возможность (т. е. достаточно исследуемой воды), то титрование следует повторить с новой порцией воды. При втором титровании нужно в коническую колбу сразу влить столько раствора едкого натра 0,05 N, сколько было его израсходовано при первом титровании, затем отмерить в колбу 200 мл воды, прибавить 0,2 мл 1-процентного раствора фенолфталеина и дотитровать раствором едкого натра 0,05 N до совпадения окраски титруемого раствора

с окраской стандартного. Для вычисления содержания свободной углекислоты следует пользоваться расходом едкого натра, полученным при втором титровании.

Содержание углекислоты вычислить по формуле:

$$x = T \cdot a \cdot 5,$$

где $T = N \cdot 44,01$ — число миллиграммов свободной углекислоты, отвечающее 1 мл раствора едкого натра;
 a — расход раствора едкого натра при титровании.

Примечания: 1. При значительном содержании, в исследуемой воде свободной углекислоты для определения можно брать 100 мл воды. В этом случае нужно прибавлять 0,1 мл 1-процентного раствора фенолфталеина.

2. Если при добавлении к исследуемой воде фенолфталеина она окрашивается в розовый цвет, одинаковый с цветом стандартного раствора, то это означает, что

данная вода не содержит практически свободной углекислоты, а содержит углекислоту только в виде ионов HCO_3' (определение HCO_3' см. в § 204). Если же после прибавления фенолфталеина исследуемая вода приобрела окраску, более интенсивную, чем окраска стандарта, то это свидетельствует об отсутствии в этой воде свободной углекислоты и о присутствии в ней ионов CO_3'' наряду с ионами HCO_3' (определение CO_3'' и HCO_3' при совместном присутствии см. в § 209).

3. Если в исследуемой воде содержится заметное количество железа, то при титровании свободной углекислоты оно осаждается в виде гидрата, причем получается завышенный расход едкого натра. В этом случае к отмеренной порции исследуемой воды прибавляют перед титрованием 2 мл нейтрального раствора сегнетовой соли (реактив 2), а затем уже титруют едким натром, как указано выше.

4. При определении свободной углекислоты в воде, обладающей очень высокой жесткостью (свыше 30°), так же как и в воде, содержащей железо, перед титрованием едким натром нужно к отмеренной порции воды прибавить 2 мл нейтрального раствора сегнетовой соли.

§ 200. Определение свободной углекислоты при помощи лаборатории Резникова производится в принципе так же, как описано выше. Разница заключается в концентрации растворов и в технике работы. Определение ведется в титровальной банке, закрываемой резиновой пробкой. В такую банку отмеривают с помощью мерной колбы 100 мл исследуемой воды, прибавляют на кончике стеклянной лопаточки мелкоистертой сегнетовой соли и 1 мл 0,1-процентного раствора фенолфталеина и титруют 0,1 N раствором NaOH до появления бледнорозовой окраски, не исчезающей в течение 5 минут. Для уточнения результатов определение повторяют, для чего в титровальную банку прибавляют NaOH в количестве, израсходованном при первом титровании, столько же сегнетовой соли, 100 мл испытуемой воды и 1 мл фенолфталеина; затем закрывают банку резиновой пробкой, взбалтывают раствор и дотитровывают его 0,1 N раствором NaOH до бледнорозовой окраски, не исчезающей в течение 5 мин.

§ 201. Определение свободной углекислоты по Бутырину. Реактивы: 1. Раствор едкого натра 0,05 N (приготовлен и установку титра см. в § 199).

2. Фенолфталеиновая бумага, которая готовится следующим путем: фильтровальную бумагу пропитывают 1-процентным спиртовым раствором фенолфталеина, высушивают и

разрезают на листочки шириной 1—1,5 см и длиной 5—6 см; для удобства эти листочки скрепляют в виде книжечки.

Ход определения. Сначала надо определить примерное содержание в исследуемой воде углекислоты. Для этого в мутномерный цилиндр следует налить 20 мл исследуемой воды (не забывать предварительно споласкивать цилиндр исследуемой водой), бросить в воду $\frac{1}{4}$ листочка фенолфталеиновой бумаги и после взбалтывания титровать раствором NaOH 0,05 N до появления бледнорозовой, но устойчивой окраски. Затем титрование повторить с новой порцией воды, поступая при этом следующим образом. Бросить в мутномерный цилиндр $\frac{1}{4}$ листочка фенолфталеиновой бумаги и прилить такое количество раствора NaOH 0,05 N, сколько пошло на первое титрование. Затем осторожно (чтобы не потерять углекислоту) влить в цилиндр 20 мл исследуемой воды и дотитровать ее 0,05 N раствором NaOH до устойчивой бледнорозовой окраски. Эту окраску наблюдать сверху (через весь слой жидкости), поместив цилиндр в гнездо колориметра. Содержание свободной углекислоты в исследуемой воде вычислить по формуле:

$$x = a \cdot T \cdot 50,$$

где x — содержание свободной углекислоты в исследуемой воде в мг/л;

a — расход едкого натра 0,05 N в миллиграммах на титрование 20 мл воды;

$T = N \cdot 44$ — число миллиграммов свободной углекислоты, отвечающее 1 мл раствора едкого натра (N — нормальность едкого натра).

§ 202. Определение свободной углекислоты при помощи лаборатории СПЕЦГЕО.

Реактивы 1. Раствор едкого натра, одна капля которого соответствует 0,1 мг свободной углекислоты. При титровании 20 мл исследуемой воды одна капля раствора будет отвечать содержанию $0,1 \frac{1000}{20} = 5$ мг свободной углекислоты в 1 л воды. При приготовлении этого раствора нужно учитывать объем капли для капельницы, из которой будет производиться титрование. Если 1 мл дает n капель, то раствор едкого натра готовится из расчета, чтобы 1 мл его отвечал 0,1 n мг свободной углекислоты ($T = 0,1 \cdot n$).

2. Твердая мелко истертая сегнетова соль.

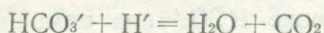
3. 1-процентный спиртовой раствор фенолфталеина.

Ход определения. В мутномерную пробирку, ополоснутую исследуемой водой, налить до метки, отвечающей

20 мл, исследуемую воду, добавить две капли раствора фенолфталеина, примерно половину стеклянной лопаточки сегнетовой соли и титровать по каплям раствором едкого натра до появления бледнорозовой окраски, не исчезающей в течение 1—2 минут. Если на титрование израсходовано a капель, то содержание свободной углекислоты в исследуемой воде будет: $x = a \cdot 5$ мг/л.

7. ГИДРОКАРБОНАТ-ИОН (HCO_3^-)

§ 203. Содержание в воде ионов HCO_3^- определяют обычно объемным методом, основанным на реакции



Титрование воды ведется 0,05 N соляной кислотой в присутствии метилоранжа. При титровании воды соляной кислотой ион водорода расходуется не только на реакцию с ионом HCO_3^- , но также и на анионы других слабых кислот. Ввиду этого количество ионов HCO_3^- , вычисленное по расходу соляной кислоты, может оказаться преувеличенным. Однако в подавляющем большинстве случаев все ионы слабых кислот, кроме HCO_3^- , содержатся в природных водах в ничтожных количествах, и перечисление всего расхода соляной кислоты на ион HCO_3^- практически ошибки не дает. Иногда расход соляной кислоты не перечисляют на HCO_3^- , а выражают только в миллиграмм-эквивалентах. Число миллиграмм-эквивалентов кислоты, затрачиваемой на титрование 1 л воды, называют бикарбонатной щелочностью воды.

§ 204. Объемное определение HCO_3^- .

Реактивы. 1. Соляная кислота 0,05 N (приготовление и установку титра см. в § 179).

2. 0,05-процентный раствор метилоранжа.

3. Химически чистая сода (Na_2CO_3) для установки и проверки титра соляной кислоты (или бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Ход определения. Отмерить пипеткой 100 мл исследуемой воды в коническую колбу, прибавить 3 капли метилоранжа и титровать соляной кислотой 0,05 N 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 минут или кипячением). Если окраска воды сделалась при этом снова желтой, то продолжить титрование, пока снова не появится розоватый оттенок.

Содержание HCO_3' вычислить по формуле:

$$x = a \cdot T \cdot 10$$

где x — содержание в исследуемой воде HCO_3' в мг/л ;
 a — расход соляной кислоты 0,05 N на титрование 100 мл воды;
 $T = N \cdot 61,02$ — число миллиграммов HCO_3' , отвечающее 1 мл соляной кислоты (N — нормальность соляной кислоты).

§ 205. Определение 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 .

§ 206. Определение HCO_3' при помощи лаборатории Бутырина.

Реактивы. 1. Соляная кислота 0,05 N (о приготовлении и установке титра см. в § 179).

2. Метилоранжевая бумага. Готовится пропитыванием фильтровальной бумаги 0,05-процентным раствором метилоранжа и последующим высушиванием. После этого бумага разрезается на листочки длиной 5—6 см и шириной 1,0—1,5 см , которые скрепляются в книжечки.

Ход определения. Влить в градуированную пробирку 10 мл исследуемой воды, бросить кусочек метилоранжевой бумаги такого размера, чтобы при взбалтывании вода окрасилась в отчетливый желтый цвет. Затем титровать воду соляной кислотой 0,05 N до перехода желтой окраски раствора в оранжевую; содержание HCO_3' вычислить по формуле:

$$x = \frac{a \cdot T \cdot 1000}{Q}$$

где x — искомое содержание в воде HCO_3' в мг/л ;
 a — расход соляной кислоты на титрование;
 $T = N \cdot 61$ — число миллиграммов HCO_3' , отвечающее 1 мл соляной кислоты;
 Q — объем взятой для титрования воды (в данном случае $Q = 10 \text{ мл}$).

Примечание. При высоком содержании в воде HCO_3' для титрования нужно брать не 10 мл , а соответственно меньшее количество воды с тем, чтобы расход соляной кислоты был в пределах 1—2 микропипеток. Напротив, при малом содержании HCO_3' для титрования нужно брать 20 мл воды и вести определение в мутномерном цилиндре.

§ 207. Определение HCO_3' при помощи лаборатории СПЕЦГЕО.

Реактивы: 1) 0,1-процентный раствор метилоранжа; 2) соляная кислота, одна капля которой соответствует 0,2 мг HCO_3' .

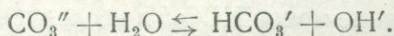
При титровании 10 мл исследуемой воды одна капля кислоты будет отвечать содержанию $0,2 \cdot 100 = 20$ мг HCO_3' в 1 л воды. Соляная кислота готовится с учетом объема капли для той капельницы, из которой будет производиться титрование. Если 1 мл дает n капель, то раствор соляной кислоты готовится из расчета, чтобы 1 мл его соответствовал $0,2 \cdot n$ мг HCO_3' ($T = 0,2 \cdot n$).

Ход определения. В мутномерную пробирку, сполоснутую исследуемой водой, налить до метки, отвечающей 10 мл, исследуемую воду, прибавить одну каплю метилоранжа, перемешать содержимое пробирки мешалкой, сполоснутой исследуемой водой, и добавлять по каплям раствор соляной кислоты (реактив 2) до появления розоватого оттенка. Содержание HCO_3' в исследуемой воде $x = 20 \cdot a$, где a — число капель соляной кислоты, израсходованной на титрование.

8. СОВМЕСТНОЕ ПРИСУТВИЕ КАРБОНАТ-И ГИДРОКАРБОНАТ-ИОНОВ (CO_3'' И HCO_3')

§ 208. Содержание ионов CO_3'' и HCO_3' при совместном присутствии их обычно определяют путем титрования воды соляной кислотой. Это определение основано на следующих реакциях: 1) $\text{CO}_3'' + \text{H}^+ = \text{HCO}_3'$ и 2) $\text{HCO}_3' + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

Если к воде, содержащей одновременно ионы CO_3'' и HCO_3' , прибавлять кислоту, то, ввиду большого различия между константой первой ступени диссоциации углекислоты ($k_1 = 3 \cdot 10^{-7}$) и константой второй ступени диссоциации ($k_2 = 6 \cdot 10^{-11}$), вначале идет только первая реакция, вторая же практически не идет. Ионы HCO_3' начинают реагировать с ионами водорода только после того, как все ионы CO_3'' практически превратятся в ионы HCO_3' , т. е. когда закончится первая реакция. Вначале вода имеет сильно щелочную реакцию вследствие гидролиза:



В конце первой реакции вода будет содержать ионы HCO_3' и не будет практически содержать свободной углекислоты и ионов CO_3 , а pH воды в этот момент будет $\approx 8,4$; в конце же второй реакции вода будет содержать только

свободную углекислоту и рН будет ≈ 4 . Конец первой реакции устанавливается по фенолфталеину, конец второй — по метилоранжу.

§ 209. Объемный метод определения ионов $\text{CO}_3^{''}$ и HCO_3' при их совместном присутствии.

О реактивах см. в § 179 и 199.

Приготовление стандарта. В такую же коническую колбу, в какой проводится определение ионов $\text{CO}_3^{''}$ и HCO_3' влить 100 мл дистиллированной воды, прибавить 1,3 мл щелочного раствора сегнетовой соли, 0,1 мл 0,01-процентного раствора фенолфталеина и закрыть колбу резиновой пробкой. 0,01-процентный раствор фенолфталеина готовится путем разбавления спиртом 1 мл 1-процентного раствора фенолфталеина до 100 мл в мерной колбе. Если исследуемая вода окрашена, то стандартный раствор готовится специально для анализа этой воды. Это приготовление производится так же, как описано выше, но не на дистиллированной воде, а на исследуемой.

Ход определения. Отмерить пипеткой 100 мл исследуемой воды в коническую колбу, закрывающуюся резиновой пробкой, прибавить 0,1 мл 1-процентного раствора фенолфталеина и титровать соляной кислотой 0,05 N до тех пор, пока окраска титруемого раствора не сделается одинаковой с окраской стандартного раствора. Пусть при этом израсходуется a миллилитров соляной кислоты. Затем прибавить к раствору 3 капли метилоранжа и продолжать титрование раствора соляной кислоты до появления розоватого оттенка. Пусть общий расход соляной кислоты (на оба титрования) будет b миллилитров.

Содержание ионов $\text{CO}_3^{''}$ вычислить по формуле:

$$x = 2 \cdot a \cdot T_1 \cdot 10$$

где x — содержание ионов $\text{CO}_3^{''}$ в исследуемой воде в мг/л;

$T_1 = N \cdot 30,01$ — число миллиграммов $\text{CO}_3^{''}$, отвечающее 1 мл соляной кислоты.

Содержание ионов 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;
 $T_2 = N \cdot 61,02$ — число миллиграммов HCO_3 , отвечающее 1 мл 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 до бледнорозового окрашивания или даже до обесцвечивания; при этом получается несколько завышенное количество ионов $\text{CO}_3^{''}$, но обычно эта ошибка не имеет практического значения.

§ 210. Определение ионов $\text{CO}_3^{''}$ и HCO_3' , при их совместном присутствии, производится при помощи лаборатории Резникова так же, как описано выше, но для определения берут не 100 мл воды, а 50 мл, прибавляют к воде 5 капель 1-процентного раствора фенолфталеина и титруют до обесцвечивания, поступаая в остальном так, как описано выше.

§ 211. Определение ионов $\text{CO}_3^{''}$ и HCO_3' , при их совместном присутствии, при помощи лаборатории Бутырина.

О реактивах см. в § 201 и 206.

Ход определения. Влить в мутномерный цилиндр 20 мл исследуемой воды, прибавить $\frac{1}{4}$ листочка фенолфталеиновой бумаги и после взбалтывания титровать по каплям соляной кислотой 0,05 N до очень слабой розовой окраски. Затем бросить в воду кусочек метилоранжевой бумаги и после взбалтывания продолжать титрование соляной кислотой до перехода желтой окраски раствора в розоватую.

Содержание ионов $\text{CO}_3^{''}$ вычислить по формуле:

$$x = 2a \cdot T_1 \cdot 50.$$

где a — расход соляной кислоты на титрование до обесцвечивания фенолфталеина;

$T_1 = N \cdot 30,01$ — число миллиграммов $\text{CO}_3^{''}$, отвечающее 1 мл соляной кислоты.

Содержание ионов HCO_3' вычислить по формуле:

$$y = T_2 \cdot (b - 2a) \cdot 50,$$

где $T_2 = N \cdot 61,62$ — число миллиграммов HCO_3' , отвечающее 1 мл соляной кислоты;

b — общий расход соляной кислоты на оба титрования

§ 212. Определение ионов $\text{CO}_3^{''}$ и HCO_3' , при их совместном присутствии, при помощи лаборатории СПЕЦГЕО.

О реактивах см. в § 202 и 207.

Ход определения. В мутномерную пробирку, ополоснутую исследуемой водой, налить до метки, отвечающей 20 мл, исследуемую воду, добавить две капли фенолфталеина и добавлять по каплям раствор соляной кислоты пока окраска раствора не сделается бледнорозовой. Содержание $\text{CO}_3^{''}$ в исследуемой воде $x = n \cdot 10$, где n — число капель израсходованной соляной кислоты.

Определение содержания HCO_3^- в присутствии ионов CO_3^{2-} производится так, как это указано в § 207, но при расчете содержания HCO_3^- из числа капель соляной кислоты, израсходованных на определение иона HCO_3^- вычитается число капель соляной кислоты, израсходованной на определение иона CO_3^{2-} .

9. АГРЕССИВНАЯ УГЛЕКИСЛОТА

§ 213. Агрессивную углекислоту (подробно о ней см. в § 34 и 163) определяют по методу Гейера, для чего пользуются специальной пробой воды, к которой при взятии ее был прибавлен мрамор (см. § 72). После отбора пробы воды с добавкой мелко истертого и хорошо промытого мрамора ее встряхивают в течение 6 часов на шюттель-аппарате или же оставляют 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 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$), 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 метилоранжем 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.

§ 214. Определение агрессивной углекислоты по методу Гейера.

Реактивы: 1) соляная кислота 0,05 N;

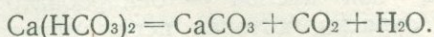
2) 0,5-процентный раствор метилоранжа (о приготовлении реактивов см. в § 179).

Ход определения. Пробу воды, обработанную, как указано выше мрамором, профильтровать, отмерить пипеткой 100 мл фильтрата в коническую колбу и титровать соляной кислотой 0,05 N в присутствии метилоранжа, как описано в § 204. Пусть при этом будет израсходовано b миллилитров соляной кислоты. Одновременно оттитровать совершенно аналогично соляной кислотой 0,05 N 100 мл воды, не обработанной мрамором. Пусть при этом расход соляной кислоты будет a миллилитров (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:

$$x = (b - a) N \cdot 22 \cdot 10,$$

где x — содержание агрессивной углекислоты в мг/л;
 N — 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 в результате следующей реакции:



Вместо фильтрования пробе воды после обработки ее мрамором можно дать отстояться и отмерить 100 мл совершенно прозрачной воды по методу, описанному в § 198 (рис. 24).

2. Если расход b получается равным расходу a или меньше его, то это обозначает, что исследуемая вода не содержит агрессивной углекислоты.

10. ИОН ХЛОРА (Cl^-)

§ 215. Как в полевых и полустационарных, так и в стационарных условиях ион хлора обычно определяют по методу Мора. Этот метод основан на малой растворимости хлористого серебра $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$. В качестве индикатора при титровании применяется хромовокислый калий K_2CrO_4 , который дает с ионами серебра труднорастворимую соль Ag_2CrO_4 красного цвета. При титровании азотнокислым серебром хлорид-иона в присутствии иона CrO_4^{2-} вначале выпадает хлористое серебро, раствор же сохраняет желтую окраску, обусловленную наличием ионов CrO_4^{2-} . Когда все ионы хлора практически будут осаждены в виде AgCl , то при дальнейшем прибавлении азотнокислого серебра ионы Ag^+ начнут соединяться с ионами CrO_4^{2-} , образуя красный осадок Ag_2CrO_4 , и 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 Ag_2CrO_4 по реакции $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Cl}^- = 2\text{AgCl} + \text{CrO}_4^{2-}$ превращается в AgCl , т. е. в конечном итоге вначале осаждаются только хлористое серебро и только после полного (практически) осаждения ионов хлора начинает образовываться хромовокислое серебро. Из сказанного ясно, что титрование надо вести до появления устойчивого красноватого оттенка, не исчезающего при взбалтывании.

Хромовокислое серебро растворяется в кислотах; поэтому нельзя вести определение иона хлора по методу Мора —

в кислом растворе. Если раствор кислый, то его необходимо перед определением хлора нейтрализовать бикарбонатом натрия. Значение рН титруемого раствора не должно быть менее 6,3. Недопустима также и слишком щелочная реакция воды: при $\text{pH} > 10$ вода должна быть нейтрализована азотной или серной кислотой, не содержащей хлоридов.

Нейтрализацию воды можно производить по фенолфталейну: при щелочной реакции воды ($\text{pH} > 10$) кислотой до обесцвечивания, при кислой — бикарбонатом натрия до бледнорозовой окраски, которая перед определением хлора легко устраняется взбалтыванием воды.

Так как определению содержания в воде ионов хлора мешает сероводород, то при наличии в воде последнего его окисляют прибавлением нескольких капель 3-процентной перекиси водорода. При большой окисляемости воды (выше 15 мг кислорода на 1 л) к 100 мл воды добавляют кристаллик марганцевокислого калия, после чего ее кипятят, избыток же марганцевокислого калия удаляют прибавлением нескольких капель алкоголя и отфильтровыванием образующихся хлопьев перекиси марганца. При определении хлора в воде, содержащей закисное железо, последнее можно удалить взбалтыванием воды с окисью цинка и последующим отфильтровыванием осадка.

Точность определения хлора по методу Мора сильно зависит от условий титрования и в первую очередь от концентрации индикатора; поэтому для получения точных результатов следует придерживаться приведенной ниже рецептуры.

§ 216. Объемное определение хлора по методу Мора.

Реактивы: 1. Раствор азотнокислого серебра, каждый миллилитр которого соответствует 1 мг хлора, приготовить путем растворения 4,791 г чистого AgNO_3 в 1 л дистиллированной воды.

2. Раствор хромата калия. Растворить 100 г K_2CrO_4 в дистиллированной воде, прибавить некоторое количество раствора азотнокислого серебра до образования небольшого красного осадка и оставить смесь на сутки. Через сутки осадок отфильтровать и разбавить фильтрат до 1 л дистиллированной водой.

3. Раствор хлористого натра (NaCl) для установки титра (и проверки) раствора азотнокислого серебра. Растворить в дистиллированной воде, налитой в литровую мерную колбу, 1,6486 г химически чистого хлористого натрия, разбавить раствор до черты дистиллированной водой и перемешать. Полученный раствор содержит 1 мг хлора в 1 мл (нормальность $N = 0,0282$).

Установка титра азотнокислого серебра. Отмерить пипеткой 25 мл раствора хлористого натрия (реактив 3) в коническую колбу, прибавить 1 мл раствора хромовокислого калия (реактив 2), разбавить дистиллированной водой приблизительно до 100 мл и титровать смесь азотнокислым серебром (реактив 1) до перехода желтой окраски раствора в бледнооранжевую, не исчезающую при перемешивании раствора в течение 15—20 сек. Для уточнения полученного результата к оттитрованной, как указано выше, смеси прибавить несколько капель раствора хлористого натрия (при этом оранжевая окраска смеси 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 титруемого (слегка оранжевая) и стандартного (желтая) растворов.

Нормальность раствора азотнокислого серебра вычисляется по формуле:

$$N = \frac{1,6486 \cdot 25}{58,46 \cdot a} = 0,0282 \frac{25}{a}$$

1 мл раствора азотнокислого серебра отвечает

$$T = N \cdot 35,46 = \frac{25}{a} \text{ мг хлора};$$

a — расход азотнокислого серебра при титровании 25 мл NaCl.

Примечание. При приготовлении раствора азотнокислого серебра для работы в полустационарных или полевых условиях часто 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, причем требуется ее систематическая проверка.

Ход определения. Отмерить пипеткой 100 мл исследуемой воды в коническую колбу, прибавить (пипеткой) 1 мл раствора хромовокислого калия (реактив 2) 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/л;
 a — расход раствора азотнокислого серебра при титровании;

$T = N \cdot 35,46$ — число миллиграммов хлора, отвечающее 1 мл раствора азотнокислого серебра.

Из найденного по этой формуле содержания хлора нужно вычесть 0,5 мг (поправка 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 его нужно сконцентрировать 250—300 мл воды до объема ~ 100 мл.

§ 217. **Определение хлора при помощи лаборатории Резникова** производится почти так же, как описано выше; разница заключается только в отдельных деталях: технике работы и концентрации растворов. В лаборатории Резникова вместо конических колб для титрования обычно применяются широкоголовые «титровальные» склянки. Для определения хлора отмеривают 50 мл воды, прибавляют 5 капель 10-процентного раствора хромовокислого калия и титруют азотнокислым серебром 0,1 N. 1 мл этого раствора отвечает 3,55 (точнее 3,546) мг хлора. Установка нормальности раствора азотнокислого серебра и его проверка производится по 0,1 N раствору хлористого натрия. Для этого берут 10 мл раствора хлористого натрия, разбавляют дистиллированной водой до 50 мл и титруют раствором азотнокислого серебра в присутствии 5 капель 10-процентного раствора хромовокислого калия.

§ 218. **Определение хлора по Бутырину.**

Реактивы: 1. Раствор азотнокислого серебра, 1 мл которого отвечает 1 мг хлора.

2. Кали-хромовая бумага, которая готовится следующим путем: фильтровальную бумагу пропитывают 10-процентным раствором хромовокислого калия, высушивают и разрезают на листочки шириной 1—1,5 см и длиной 5—6 см. Для удобства эти листочки скрепляют в виде книжечки.

Ход определения. Сполоснуть градуированную пробирку исследуемой водой, затем влить в нее 10 мл этой воды, бросить кусочек кали-хромовой бумаги и взболтать. Кусочек бумаги должен быть такого размера, чтобы вода окрашивалась от него в отчетливый желтый цвет. Окрасившаяся в желтый цвет воду титровать раствором азотнокислого серебра из градуированной микропипетки до появления оранжевого оттенка, не исчезающего при взбалтывании. Содержание хлора в воде вычислить по формуле:

$$x = T \cdot a \cdot 100,$$

где x — содержание иона хлора в исследуемой воде
в $мг/л$;

$T = N \cdot 35,46$ — число миллиграммов хлора, отвечающее
1 $мл$ раствора азотнокислого серебра;

a — расход азотнокислого серебра на 10 $мл$ исследуемой воды.

Примечание. При высоком содержании в воде хлора для титрования нужно брать соответственно меньшее количество воды, чтобы расход раствора азотнокислого серебра не превышал 1—2 пипеток. Наоборот, при малом содержании хлора нужно брать для титрования 20 $мл$ воды и титровать в мутномерном цилиндре. Взятый объем воды должен быть, конечно, учтен при вычислении содержания хлор-иона.

§ 219. Определение хлора при помощи лаборатории СПЕЦГЕО.

Реактивы: 1. Раствор азотнокислого серебра, 1 капля которого соответствует 0,1 $мг$ хлора. При титровании 20 $мл$ исследуемой воды 1 капля будет отвечать содержанию $0,1 \cdot \frac{1000}{20} = 5$ $мг$ хлора в 1 $л$ воды. При приготовлении этого

раствора нужно учитывать объем капли для капельницы, из которой будет производиться титрование. Если объем капли таков, что 1 $мл$ дают n капель, накапанных из данной капельницы, то раствор азотнокислого серебра готовится из расчета, чтобы 1 $мл$ его отвечал $0,1 \cdot n$ $мг$ хлора ($T = 0,1 \cdot n$).

2. Раствор азотнокислого серебра, 1 капля которого отвечает 0,4 $мг$ хлора. При титровании 20 $мл$ исследуемой воды 1 капля будет соответствовать содержанию: $0,4 \cdot \frac{1000}{20} = 20$ $мг$ хлора в 1 $л$ воды. При приготовлении этого раствора, так же как и при приготовлении реактива 1, нужно учитывать объем капли, даваемый капельницей, из которой будет производиться титрование данным раствором.

3. 10-процентный раствор хромовокислого калия.

Ход определения. В мутномерную пробирку, дважды ополоснутую исследуемой водой, налить 20 $мл$ исследуемой воды, капнуть 2 капли раствора хромовокислого калия (реактив 3), перемешать мешалкой, ополоснутой исследуемой водой и добавлять по каплям реактив 1 (раствор азотнокислого серебра, каждая капля которого соответствует содержанию 5 $мг$ хлора в 1 $л$ исследуемой воды) до перехода окраски раствора из желтой в буроватую.

Если к воде добавлено 20 капель реактива 1, а конец реакции еще не наступил (окраска раствора не изменилась), то в ту же пробирку добавлять по каплям реактив 2 до пере-

хода окраски в буроватую. Каждая капля реактива 2 соответствует содержанию 20 мг хлора в 1 л исследуемой воды.

Р а с ч е т. На титрование израсходовано a капель реактива 1 и b капель реактива 2. Содержание хлора в исследуемой воде: $x = 5 \cdot a + 20 \cdot b$ мг/л.

§ 220. Ориентировочное определение содержания хлора. Некоторое представление о содержании хлора в исследуемой воде дает характер осадка, образующегося при прибавлении к воде раствора азотнокислого серебра.

Р е а к т и в: 10-процентный раствор азотнокислого серебра, подкисленный азотной кислотой.

Ход определения. Налить в пробирку 5 мл исследуемой воды, прибавить 3 капли раствора азотнокислого серебра и по образовавшемуся осадку оценить содержание хлора в исследуемой воде, пользуясь данными, приведенными в табл. 39.

Таблица 39
Определение содержания хлора по характеру осадка

Характер осадка	Содержание хлора мг/л
Опалесценция, слабая муть	1—10
Сильная муть	10—50
Образование хлопьев (оседающих не сразу)	50—100
Белый объемистый осадок	Более 100

11. СУЛЬФАТ—ИОН (SO_4^{2-})

§ 221. Основным методом определения содержания иона SO_4^{2-} в воде является весовой метод, основанный на ничтожно малой растворимости сернокислого бария в воде. К исследуемой воде добавляют хлористый барий; при этом ион SO_4^{2-} осаждается в виде BaSO_4 . По весу образовавшегося осадка BaSO_4 вычисляют содержание иона SO_4^{2-} в исследуемой воде. Несмотря на всю свою простоту, этот метод относится к числу наименее точных весовых методов. Дело в том, что сульфат бария никогда не получается чистым, а всегда содержит, ввиду явлений соосаждения, посторонние вещества. Изучению процесса осаждения сернокислого бария посвящено огромное количество работ. Однако, несмотря на это, не найдено общих условий осаждения, позволяющих получать чистый осадок при осаждении сульфата бария в присутствии

посторонних электролитов в том растворе, из которого производится осаждение. При этом вес осадка может оказаться меньше теоретического за счет соосаждения сульфатов щелочных металлов и кальция и больше — за счет соосаждения посторонних примесей.

Рецептуры осаждения, рекомендуемые различными авторами для тех или иных конкретных условий, основаны, по существу, на компенсации взаимно противоположных ошибок и на сведении алгебраической суммы ошибок до минимума. Следует однако, отметить, что при анализе обычных, слабо минерализованных вод ошибки, обусловленные методикой весового определения SO_4^{2-} , не велики и не имеют обычно практического значения.

§ 222. Весовой метод определения сульфат-иона.

Реактивы: 1. Соляная кислота 1:1. Она готовится смешиванием 100 мл дистиллированной воды со 100 мл концентрированной соляной кислоты (уд. веса 1,19).

2. 2,5-процентный раствор хлористого бария (BaCl_2).

3. 1-процентный раствор азотнокислого серебра (AgNO_3).

Ход определения. Отмерить пипеткой 100 мл исследуемой воды в стакан, прибавить 30 капель ($\approx 1,0$ мл) соляной кислоты (реактив 1) и нагреть до кипения. К горячему раствору прибавить 10 мл нагретого до кипения 2,5-процентного раствора хлористого бария (реактив 2). Смесь нагревать на слабом огне (чтобы раствор не кипел) в течение 3 часов, а затем оставить до следующего дня. На следующий день осадок сернокислого бария отфильтровать через плотный фильтр (синяя лента), промыть горячей водой до исчезновения реакции на хлор, высушить, прокалить до постоянного веса и взвесить. Содержание сульфат иона вычислить по формуле:

$$x = A \cdot 0,4115 \cdot 10,$$

где x — содержание SO_4^{2-} в исследуемой воде мг/л;

A — вес осадка сернокислого бария;

0,4115 — коэффициент для пересчета веса BaSO_4 на SO_4^{2-} ;

10 — коэффициент для пересчета результатов 1 л исследуемой воды.

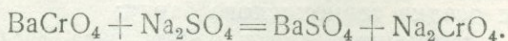
Если вода содержит много сульфат-ионов и получается большой осадок сернокислого бария, то следует после осаждения проверить раствор на полноту осаждения. Для этого к отстоявшемуся прозрачному раствору надо осторожно по стенке стакана прибавить несколько капель 2,5-процентного раствора хлористого бария. Если осаждение полное, то новых количеств сернокислого бария не должно образовываться.

При малом содержании в воде сульфат-ионов (менее 100 мг/л) для определения отмеривают обычно 250—500 мл воды, подкисляют соляной кислотой и концентрируют до объема ~ 100 мл. Если при этом образуется осадок, то его отфильтровывают, а затем уже производят осаждение сернокислого бария.

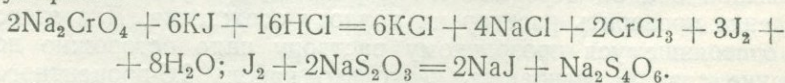
Если вода содержит значительное количество кремнекислоты, то при точных анализах последнюю предварительно выделяют путем выпаривания отмеренной порции воды с соляной кислотой и повторной обработки сухого остатка соляной кислотой с последующим высушиванием. Выделенную кремнекислоту отфильтровывают, промывают и уже в фильтрате (вместе с промывными водами) осаждают сернокислый барий.

В полустационарных лабораториях часто отсутствуют аналитические весы, а следовательно, и определение SO_4^{2-} в этих случаях не может производиться весовым методом. Предложено несколько объемных методов определения SO_4^{2-} ; все эти методы страдают рядом недостатков и являются менее надежными, чем весовой метод, но они более быстрые и, главное, не требуют применения аналитических весов. Наилучшим из этих методов для полустационарных условий является описанный ниже метод Комаровского.

§ 223. **Определение содержания иона SO_4^{2-} по методу Комаровского.** Принцип этого метода заключается в следующем. К исследуемой воде прибавляют хромовокислый барий и соляную кислоту. При этом хромовокислый барий растворяется, содержащиеся же в воде ионы SO_4^{2-} связывают эквивалентное количество ионов Ba^{2+} и осаждаются в виде сернокислого бария. Затем раствор нейтрализуют аммиаком, причем оставшиеся в растворе ионы бария снова выпадают в осадок в виде хромовокислого бария. В результате этих реакций в растворе останутся ионы CrO_4^{2-} в количестве, эквивалентном имевшимся в воде ионам SO_4^{2-} . Итог всех этих реакций можно выразить одним уравнением:



Затем осадок, состоящий из смеси сернокислого и хромовокислого бария, отфильтровывают, к фильтрату прибавляют иодистый калий и выделившийся при этом иод титруют гипосульфитом:



По расходу гипосульфита вычисляют содержание иона SO_4^{2-} в исследуемой воде.

Согласно приведенным выше уравнениям, эквивалентный вес иона SO_4^{2-} будет равен одной трети ионного веса, т. е.

$$\frac{96,06}{3} = 32,02.$$

Реактивы: 1. Сухой хромовокислый барий (BaCrO_4). Он готовится из химически чистого хромовокислого калия и хлористого бария следующим образом.

Точно отвесить 48,86 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 38,84 г K_2CrO_4 и каждую из этих солей растворить в 1 л дистиллированной воды. Оба эти раствора нагреть до кипения и количественно соединить. Выпавший осадок промыть несколько раз декантацией, а затем окончательно на фильтре. Вначале промывать горячей водой, подкисленной уксусной кислотой, а затем чистой горячей водой. Тщательно промытый осадок высушить.

2. Соляная кислота 1 : 1.

3. 20-процентный раствор иодистого калия (KI).

4. Раствор гипосульфита 0,02 N. Он готовится путем растворения 5 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1 л дистиллированной воды, лишенной углекислоты.

5. 10-процентный раствор аммиака.

6. Раствор крахмала. 0,5 г растворимого крахмала разболтать в небольшом объеме холодной дистиллированной воды и вылить полученную кашичу при постоянном помешивании в 100 мл кипящей дистиллированной воды.

7. Сухой, химически чистый, перекристаллизованный двухромовокислый калий ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

8. Лакмусовая бумага.

Установка титра гипосульфита 0,02 N. Взять на аналитических весах точную навеску химически чистого перекристаллизованного двухромовокислого калия в пределах 1,0—1,5 г. Растворить навеску в дистиллированной воде, налитой в литровую мерную колбу, долить последнюю до черты дистиллированной водой и раствор тщательно перемешать. Отмерить пипеткой 25 мл полученного раствора в коническую колбу, прибавить 5,0 мл соляной кислоты 1 : 1 и 5 мл 20-процентного раствора иодистого калия. Выделившийся иод титровать гипосульфитом до перехода бурой окраски раствора в желтовато-зеленую, затем разбавить раствор дистиллированной водой приблизительно до 150 мл, прибавить 2—3 мл раствора крахмала, что вызовет окраску раствора в синий (или черный) цвет, и продолжать титрование до перехода синей окраски раствора в светлозеленую. Титрование повторить 2—3 раза с новыми порциями двухромовокислого калия, разбавляя раствор водой и прибавляя крахмал перед самым концом титрования. Для вычисления нормальности взять средний расход гипосульфита.

Нормальность вычислить по формуле:

$$N = \frac{A \cdot 25}{49,035 \cdot a},$$

где A — навеска двуххромовокислого калия в г;

a — расход гипосульфита в *мл*;

49,035 — эквивалентный вес $K_2Cr_2O_7$.

Число миллиграммов иона $SO_4^{''}$, отвечающее 1 *мл* гипосульфита, $T = N \cdot 32,02$.

Ход определения. Отмерить в стакан или в коническую колбу 200 *мл* исследуемой воды, прибавить 30 капель (~1,0 *мл*) соляной кислоты 1:1 (реактив 2) и около 0,5 г сухого хромовокислого бария (реактив 1). Смесь нагреть до кипения и кипятить в течение 5 минут. После этого смесь охладить и нейтрализовать 10-процентным раствором аммиака (реактив 5) до отчетливой щелочной реакции на лакмус (при этом оранжевый цвет смеси переходит в чисто желтый). Перед пробой на лакмус надо продуть над раствором воздух, чтобы удалить пары аммиака. Нейтрализованный раствор количественно перенести в мерную колбу емкостью 250 *мл*, долить ее до черты дистиллированной водой и раствор тщательно перемешать. Отфильтровать через сухой фильтр 125—150 *мл* раствора (первые порции фильтрата отбросить). Отмерить пипеткой 100 *мл* фильтрата в коническую колбу, прибавить 20 *мл* соляной кислоты 1:1 и 5 *мл* 20-процентного раствора иодистого калия (реактив 3), закрыть колбу часовым стеклом и оставить смесь (после перемешивания ее) на 10 минут. Через этот промежуток времени оттитровать выделившийся иод гипосульфитом 0,02 *N* прибавляя в конце титрования крахмал в качестве индикатора. Содержание $SO_4^{''}$ в исследуемой воде вычислить по формуле:

$$x = T \cdot a \cdot 2,5 \cdot 5,$$

где x — искомое содержание $SO_4^{''}$ в исследуемой воде *мг/л*;

a — расход гипосульфита на титрование иода;

2,5 — множитель для пересчета расхода гипосульфита на весь фильтрат (250 *мл*);

5 — множитель для пересчета результатов вычисления на 1 *л* воды (взято для анализа 200 *мл* воды);

$T = N \cdot 32,02$ — число миллиграммов $SO_4^{''}$, отвечающее 1 *мл* раствора гипосульфита.

Если в воде содержится ионов $SO_4^{''}$ более 250 *мг/л*, то надо брать не 200 *мл* воды, а соответственно меньший объем (50—100 *мл*), и разбавлять ее перед определением дистиллированной водой до 200 *мл*. При очень малых содержаниях $SO_4^{''}$ в воде, наоборот, нужно брать для определения

400—500 *мл* и после подкисления соляной кислотой концентрировать приблизительно до 200 *мл*. Во всех этих случаях при вычислении следует учитывать взятый для определения объема воды: в приведенной выше формуле для вычисления содержания SO_4^{2-} вместо множителя 5 будет соответственно другой множитель.

Определение SO_4^{2-} по методу Комаровского может производиться без аналитических весов, но должны быть заранее заготовлены навески двуххромовокислого калия для установки и проверки титра гипосульфита.

При определении сульфатов по методу Комаровского в водах, имеющих высокую окисляемость, получаются значительные ошибки за счет восстановления хрома содержащимися в этих водах восстановителями. Однако и в этих случаях можно получить правильные результаты, если вводить соответствующие поправки. Для получения поправки 200 *мл* исследуемой воды обрабатывают так же, как при определении сульфатов, но вместо BaCrO_4 прибавляют эквивалентное количество двуххромовокислого калия. Количество последнего, восстановившееся при этой обработке, и дает величину поправки.

§ 224. **Определение содержания ионов SO_4^{2-} при помощи лаборатории Резникова** сводится к следующему. К пробе воды, подготовленной соответствующим образом, прибавляют пипеткой определенный объем 0,1 N раствора хлористого бария. При этом все ионы SO_4^{2-} , содержащиеся в воде, соединяются с эквивалентным количеством ионов Ba^{2+} , образуя осадок сернокислого бария. Затем избыток ионов бария определяют путем титрования раствором пальмитиновокислого калия. При этом титровании осаждаются, конечно, не только ионы бария, но также и содержащиеся в воде ионы кальция и магния. Расход пальмитиновокислого калия на осаждение кальция и магния надо, очевидно, вычесть из общего расхода пальмитиновокислого калия, полученного при определении избытка ионов бария. Эта поправка вводится на основании результатов, полученных при определении жесткости воды.

Р е а к т и в ы те же, что и при определении общей жесткости по методу Блахера (см. § 180).

Определение SO_4^{2-} производится одновременно с определением общей жесткости.

Ход определения. Отмерить пипеткой в титровальную банку 50 *мл* исследуемой воды, прибавить 3 капли раствора метилоранжа и титровать соляной кислотой 0,1 N до отчетливого розоватого оттенка. Затем продувать через раствор воздух при помощи резиновой груши в течение 2—3 минут (для удаления CO_2).

• После продувки прибавить к воде пипеткой 5 мл 0,1 N раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 5 капель 1-процентного раствора фенолфталеина и прибавлять по каплям 0,1 N раствор NaOH до появления устойчивой бледнорозовой окраски. Затем титровать смесь пальмитиновокислым калием до получения не исчезающего отчетливого красного цвета. Для вычисления содержания $\text{SO}_4^{''}$ нужно еще определить расход пальмитиновокислого калия на 5 мл 0,1 N раствора азотнокислого бария.

С этой целью отмерить пипеткой в титровальную банку 5 мл 0,1 N раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, прибавить 5 капель 1-процентного раствора фенолфталеина, а затем прибавлять по каплям 0,1 N раствор NaOH до устойчивого бледнорозового окрашивания. После этого смесь титровать пальмитиновокислым калием до получения не исчезающего отчетливого красного цвета. Содержание $\text{SO}_4^{''}$ вычислить по формуле:

$$x = (a + b - c) \cdot T \cdot 20,$$

где x — искомое содержание $\text{SO}_4^{''}$ в мг/л исследуемой воды;

a — расход пальмитиновокислого калия на 50 мл воды при определении общей жесткости ;

b — расход пальмитиновокислого калия на 5 мл 0,1 N раствора азотнокислого бария;

c — расход пальмитиновокислого калия на смесь 50 мл исследуемой воды и 5 мл раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 N;

$T = N \cdot 48,03$ — число миллиграммов $\text{SO}_4^{''}$, отвечающее 1 мл раствора пальмитата (N — нормальность раствора пальмитата; 48,03 — эквивалентный вес $\text{SO}_4^{''}$).

Примечание. При содержании в воде $\text{SO}_4^{''}$ более 400 мг/л надо прибавлять 10 мл BaCl_2 вместо 5, при этом расход пальмитиновокислого b будет, конечно, в два раза больше.

В настоящее время Резников несколько видоизменил метод определения $\text{SO}_4^{''}$. Определение производится в том же самом растворе, в котором производилось определение жесткости воды. Для этого к воде, оттитрованной, согласно § 180, пальмитатом калия, прибавляют 5 мл раствора азотнокислого бария и смесь снова титруют пальмитатом калия до не исчезающего отчетливого красного цвета. При таком методе определения в приведенной выше формуле для вычисления содержания $\text{SO}_4^{''}$ в исследуемой воде исключается значение, т. е. расход, пальмитата калия на титрование 50 мл воды при определении общей жесткости.

§ 225. **Определение $\text{SO}_4^{''}$ при помощи лаборатории Бутырина** производится нефелометрически.

Реактивы: 1. Соляная кислота (HCl) 1:1. Она готовится смешиванием 100 мл воды со 100 мл концентрированной соляной кислоты уд. веса 1,19.

2. Сухой мелкоистертый азотнокислый барий — Ba(NO₃)₂.

Ход определения. Налить в мутномерный (предварительно сполоснутый исследуемой водой) цилиндр исследуемой воды до высоты 100—110 мм, прибавить 1—2 капли соляной кислоты 1:1 и 1 лопаточку Ba(NO₃)₂. Азотнокислый барий прибавлять вначале понемногу, взбалтывая воду после каждой маленькой порции реактива; через несколько минут поместить цилиндр в колориметр и отбирать микропипеткой мутную жидкость до тех пор, пока не станет слабо видимой фигура, нарисованная на дне цилиндра (при небольшом поднятии цилиндра, когда затемняется нижняя часть цилиндра, фигура видна отчетливо). По делениям, нанесенным на цилиндре, определить высоту оставшегося в цилиндре столба жидкости и по этой высоте найти содержание в исследуемой воде SO₄^{''}, пользуясь данными, приведенными в табл. 40.

Таблица 40

Определение содержания в воде сульфат-ионов (SO₄^{''}) по мутномеру

Высота по мутномеру мм	Содержание SO ₄ ^{''} мг/л	Высота по мутномеру мм	Содержание SO ₄ ^{''} 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		

Примечания: 1. Если рисунок на дне цилиндра отчетливо виден с самого начала определения, то надо добавлять исследуемую воду до тех пор, пока рисунок не станет виден слабо. По найденной общей высоте столба определить содержание SO₄^{''}, пользуясь данными табл. 40.

Высоту части столба, лежащую выше 100 мм, определить на глаз. Если же и при высоте столба 140 мм рисунок все же отчетливо виден, то записать, что содержание SO₄^{''} в данной воде меньше 20 мг/л,

или же произвести определение $\text{SO}_4^{''}$ по методу, описанному далее.

2. Если высота столба, при которой слабо виден рисунок, менее 35 мм, то исследуемую воду нужно предварительно разбавить дистиллированной водой, а затем уже определять содержание $\text{SO}_4^{''}$ обычным путем. Полученный результат умножить в этом случае на коэффициент разбавления; например, если вода разбавлена в 4 раза, причем после разбавления найдено, что в этой воде содержится ионов $\text{SO}_4^{''}$ 40 мг/л, тогда содержание ионов $\text{SO}_4^{''}$ в исследуемой воде будет равно $40 \cdot 4 = 160$ мг/л.

§ 226. Определение $\text{SO}_4^{''}$ при содержании его менее 20 мг/л. Малые количества сульфат-иона можно определить, сравнивая мутность воды, получающуюся от прибавления азотнокислого бария, с мутностью воды, обусловленной прибавлением стандартной суспензии.

Реактив. Стандартная суспензия может быть приготовлена из каолина или инфузورной земли. Для этого нужно отмутнить фракцию, не осаждающуюся в течение одних суток, но осаждающуюся в течение двух суток. Из этой фракции приготовить суспензию, 1 мл которой после прибавления к 20 мл дистиллированной воды, находящейся в мутномерной пробирке, даст такую же мутность, какая получается при прибавлении азотнокислого бария к 20 мл раствора сульфата калия (или натрия), содержащего 10 мг $\text{SO}_4^{''}$ на 1 л, т. е. 0,2 мг в 20 мл. Таким образом, титр приготовленной суспензии в пересчете на $\text{SO}_4^{''}$ будет равен $T = 0,2$ мг $\text{SO}_4^{''}$.

Ход определения. В два мутномерных цилиндра налить исследуемой воды до высоты, соответствующей объему 20 мл. В обоих цилиндрах высота столба воды должна быть одинаковой. Затем в один из цилиндров прибавить реактивы в таком же порядке, как и при обычном определении $\text{SO}_4^{''}$ (см. выше). В другой цилиндр приливать из градуированной микропипетки стандартную суспензию до тех пор, пока в обоих цилиндрах степень мутности не будет одинакова. Сравнение производится в колориметре. Содержание $\text{SO}_4^{''}$ в исследуемой воде вычислить по формуле:

$$x = \frac{T \cdot a \cdot 1000}{Q},$$

где x — содержание $\text{SO}_4^{''}$ в исследуемой воде в мг/л;
 T — концентрация суспензии в пересчете на $\text{SO}_4^{''}$;
 a — расход суспензии;
 Q — объем взятой для определения воды.

Примечание. Перед определением SO_4^{4-} стандартная суспензия должна быть тщательно взболтана.

§ 227. Определение SO_4^{4-} при помощи лаборатории Спецгео производится нефелометрически: так же, как и при помощи лаборатории Бутырина (см. выше).

§ 228. Ориентировочное определение содержания SO_4^{4-} . Некоторое представление о содержании SO_4^{4-} в исследуемой воде дает характер осадка, образующегося при прибавлении к воде раствора хлористого бария.

Реактивы: 1) соляная кислота 1:1;
2) 2,5-процентный раствор хлористого бария.

Ход определения. К 5 мл исследуемой воды прибавить в пробирке 3 капли соляной кислоты 1:1 и 10—15 капель 2,5-процентного раствора хлористого бария. По образовавшемуся осадку оценить содержание SO_4^{4-} в исследуемой воде, пользуясь данными, приведенными в табл. 41.

Таблица 41

Определение содержания сульфат-иона по характеру осадка

Характер осадка	Содержание SO_4^{4-} мг/л
Слабая муть, появляющаяся через несколько минут	1—10
Слабая муть, появляющаяся сразу	10—100
Сильная муть	100—500
Осадок, который быстро садится на дно пробирки	Более 500

12. НИТРИТ-ИОН (NO_2^-)

§ 229. Наиболее подходящим методом определения NO_2^- в природных водах является колориметрический метод Грисса, отличающийся большой чувствительностью. Этот метод основан на образовании азокрасок при взаимодействии в кислой среде нитритов и ароматических аминов. При определении NO_2^- по методу Грисса пользуются раствором, содержащим сульфаниловую кислоту и α -нафтиламин (реактив Грисса). Этот раствор дает с нитритами красную азокраску.

§ 230. Определение NO_2^- по методу Грисса.

Реактивы: 1. Раствор сульфаниловой кислоты. Приготавливается растворением 0,5 г чистой сульфаниловой кислоты в 150 мл 12-процентной уксусной кислоты.

2. Раствор α -нафтиламина. Отвесить 0,2 г нафтиламина, прибавить 20 мл дистиллированной воды и смесь прокипятить в течение нескольких минут. Затем раствор профильтровать через хорошо промытый фильтр и прибавить к фильтрату 150 мл 12-процентной уксусной кислоты.

3. Реактив Грисса готовится смешиванием равных объемов сульфаниловой кислоты (реактив 1) и раствора α -нафтиламина (реактив 2). Реактив Грисса следует хранить в темноте, в склянке с притертой пробкой.

4. Основной стандартный раствор азотистокислого натрия (NaNO_2). Отвесить точно 1,5 г химически чистого NaNO_2 , растворить в дистиллированной воде и разбавить в мерной колбе до 1 л. Полученный раствор содержит 1 мг NO_2' в 1 мл.

5. Рабочий стандартный раствор азотистокислого натрия, содержащий 0,01 мг NO_2' в 1 мл. Приготавливается разбавлением в 100 раз основного стандартного раствора (реактив 4) дистиллированной водой, не содержащей нитритов. Полученный раствор консервировать прибавлением 1 мл хлороформа на 1 л раствора и хранить в желтой склянке в темноте.

Ход определения. Отмерить в цилиндре 100 мл исследуемой воды и прибавить 5 мл реактива Грисса. В другой цилиндр отмерить определенный объем рабочего стандартного раствора (реактив 5), разбавить дистиллированной водой до 100 мл и прибавить 5 мл реактива Грисса. Нужно брать такой объем рабочего раствора, чтобы после разбавления до 100 мл получить раствор с концентрацией NO_2' , не очень сильно отличающейся от концентрации NO_2' в исследуемой воде (примерное содержание NO_2' в исследуемой воде нужно установить предварительным опробованием ее реактивом Грисса).

Через 20 минут 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 , разбавленный дистиллированной водой до 100 мл.

Примечание. Концентрация NO_2' при определении не должна быть выше $0,3 \text{ мг/л}$. Если в исследуемой воде концентрация NO_2' более высокая, то перед определением исследуемую воду надо соответственно разбавить дистиллированной водой, не содержащей нитритов.

§ 231. **Определение NO_2' при помощи лабораторий Резникова, Бутырина и Спецгео** производится по методу Грисса. Во всех этих лабораториях реактив Грисса дается в сухом виде. Колориметрирование производится путем сравнения окраски исследуемой воды после добавления реактива Грисса с окрашенными стеклянными эталонами (светофильтрами) стандартных шкал. При изготовлении эталонов берутся стандартные растворы азотистокислого натрия с точно известными содержаниями и к ним добавляется реактив Грисса. К окраскам полученных растворов и подгоняется окраска соответствующих светофильтров. Очевидно, что светофильтры можно применять только для строго стандартных условий определения, аналогичных тем, при которых производилось сопоставление окрасок светофильтров, наблюдавшихся при их изготовлении, с окрасками стандартных растворов. Ниже дана методика определения NO_2' по инструкции к лаборатории Спецгео.

Реактив Грисса. Растереть в агатовой ступке до пудрообразного состояния 10 г α -нафтиламина, 100 г сульфаниловой кислоты, 890 г виннокаменной кислоты, а затем тщательно смешать.

Ход определения. В дважды сполоснутую исследуемой водой пробирку налить до метки 5 мл исследуемой воды и прибавить неполную стеклянную лопаточку реактива Грисса. Содержание пробирки перемешать встряхиванием. Через 20 — 30 минут после прибавления реактива колориметрировать раствор, смотря на пробирку сверху. Шкала светофильтров изготовлена для концентрации NO_2' : $0,02$; $0,05$; $0,1$; $0,3$; $0,5 \text{ мг/л}$.

§ 232. **Ориентировочное определение содержания NO_2' .** Ориентировочно содержание NO_2' в исследуемой воде может быть определено по характеру окрашивания воды при прибавлении реактива Грисса. О приготовлении реактива Грисса см. в § 230.

Ход определения. К 10 мл исследуемой воды прибавить в пробирке $0,5 \text{ мл}$ реактива Грисса и через 20 минут наблюдать сверху вниз окраску полученного раствора. Приблизительное содержание NO_2' в исследуемой воде определить, пользуясь данными, приведенными в табл. 42.

Таблица 42

Определение содержания NO_2' по окрашиванию воды с реактивом Грисса

Цвет раствора	Содержание NO_2' мг/л
Едва заметное розовое окрашивание	Менее 0,01
Бледнорозовый	0,01 — 0,1
Розовый	0,1 — 0,2
Яркорозовый	0,2 — 0,5
Красный	Более 0,5

13. НИТРАТ-ИОН (NO_3')

§ 233. Наиболее известным методом определения NO_3' в природных водах является колориметрический метод Грандваль-Ляжу, принцип которого заключается в следующем. Нитраты переводят действием дисульфифеноловой кислоты в тринитрофенол, а затем действуют аммиаком и получают желтое нитросоединение. По интенсивности получаемой окраски определяют содержание NO_3' .

§ 234. Определение NO_3' по методу Грандваль-Ляжу.

Реактивы: 1. Дисульфифеноловая кислота. Смешать 3 г чистого кристаллического фенола с 37 г (20,1 мл) серной кислоты (уд. веса 1,84) и нагревать в течение 6 часов при 100°C в кипящей воде в колбе с пробкой, в которую вставлена длинная трубка. Реактив хранится в темноте.

2. Стандартный раствор KNO_3 . Растворить 0,163 г химически чистого сухого KNO_3 в 1 л дистиллированной воды. Затем этот раствор точно разбавить еще в 10 раз. В полученном после разбавления растворе содержится 0,01 мг NO_3' на 1 мл.

3. Раствор сернистого серебра. Растворить 4,44 г Ag_2SO_4 в 1 л дистиллированной воды; 1 мл этого раствора соответствует 1 мг хлора.

4. 10-процентный раствор аммиака.

Ход определения. Отмерить в фарфоровую чашку 100 мл исследуемой воды, прибавить раствор сернистого серебра (реактив 3) в количестве, эквивалентном количеству хлора, содержащемуся в отмеренном объеме воды (ни в коем случае не больше). Затем выпарить смесь на водяной бане до суха. Если в воде содержится много хлора, то перед выпариванием следует отфильтровать осадок хлористого серебра, выпавший после прибавления к воде сернистого серебра.

Одновременно в другой фарфоровой чашке выпарить такой объем стандартного раствора KNO_3 , в котором содержится примерно такое же количество NO_3' , какое содержится в 100 мл исследуемой воды (примерное содержание NO_3' в исследуемой воде предварительно устанавливается качественной реакцией). Сухие остатки в обеих чашках охладить и обработать 1 мл дисульфосоеновой кислоты (реактив 1), тщательно растирая смесь стеклянной палочкой до получения однородной массы, и оставить стоять 10 минут. Затем прибавить в каждую чашку 10 мл дистиллированной воды, перемешать и прибавить по 10 мл 10-процентного раствора аммиака (до щелочной реакции). Полученные окрашенные растворы довести дистиллированной водой в мерных колбах до 100 мл и сравнить между собой в колориметре. Содержание NO_3' вычислить по формуле:

$$x = \frac{h_2 \cdot a \cdot 0,01 \cdot 10}{h_1},$$

где x — содержание NO_3' в исследуемой воде в мг/л;
 h_2 — высота стандартного раствора;
 h_1 — высота испытуемого раствора;
 a — количество миллилитров стандартного раствора KNO_3 .

Примечание. При высоком содержании NO_3' в исследуемой воде для определения нужно брать не 100 мл воды, а соответственно меньший объем.

§ 235. **Определение NO_3' при помощи лаборатории Резникова** производится только качественно и только при отсутствии в исследуемой воде NO_2' . Для качественного определения NO_3' к 5 мл воды в пробирке прибавляют на кончике стеклянной лопаточки KHSO_4 (для подкисления), и несколько кусочков металлического цинка; после чего оставляют пробирку на 10—15 минут. При этом если в исследуемой воде присутствует азотная кислота, то она восстанавливается до азотистой. Через 10—15 минут прибавляют сухой реактив Грисса: появление красного окрашивания будет свидетельствовать о наличии в исследуемой воде NO_3' . Попытки использовать этот метод для количественного определения NO_3' не дали удовлетворительных результатов, так как количественного перевода NO_3' в NO_2' не происходит: восстановление сразу идет дальше вплоть до образования аммиака.

§ 236. **Ориентировочное определение содержания NO_3' .**

Реактивы: 1) твердый бруцин;

2) концентрированная серная кислота (уд. веса 1,84).

Ход определения. В фарфоровую палетку или в фарфоровую чашечку отмерить 0,5 мл исследуемой воды, приба-

вить на кончике стеклянной лопаточки бруцина и осторожным вращением палетки равномерно размешать бруцин с водой. Затем прибавить 1 мл концентрированной серной кислоты и снова перемешать раствор осторожным вращением палетки. Через 5 минут (не больше) определить по окраске раствора примерное содержание NO_3' , пользуясь данными, приведенными в табл. 43.

Таблица 43

Определение примерного содержания NO_3' по окраске воды с бруцином

Цвет раствора	Содержание NO_3' мг/л
Без краски	0,0—0,5
Бледнорозовый	1—2
Розово-оранжевый	2—10
Оранжевый	10—20
Желтый	Более 20

14. ИОН NH_4'

§ 237. Определение содержания NH_4' обычно производят при помощи реактива Несслера ($\text{K}_2 [\text{HgJ}_4] + \text{KOH}$), который дает с аммиаком, в зависимости от концентрации последнего, окраску от светложелтой до бурой; при большом содержании аммиака выпадает красно-бурый осадок.

§ 238. Колориметрическое определение NH_4' .

Реактивы: 1. Безаммиачная вода. Она получается вторичной перегонкой дистиллированной воды, подкисленной серной кислотой.

2. Реактив Несслера. Растворить в 50 мл безаммиачной воды 50 г иодистого калия (KJ) и в 150 мл нагретой до кипения безаммиачной воды 35 г сулемы (HgCl_2). Горячий раствор сулемы приливать к раствору иодистого калия до появления нерастворимого красного осадка. Смесь профильтровать через стеклянную вату. К фильтрату прибавить 150 г чистого едкого калия, растворенного в 300 мл безаммиачной воды. К полученному раствору прилить 5 мл раствора HgCl_2 и долить смесь безаммиачной водой, доведя объем раствора до 1 л. Приготовленный реактив оставить стоять в темном месте до полного осветления и хранить в дальнейшем также в темноте в склянке, закрытой корковой пробкой. При употреблении брать раствор, не взмучивая осадка.

3. Сегнетова соль. Растереть в ступке 500 г сегнетовой соли ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), растворить при нагревании в воде и долить водой, доведя объем раствора до 1 л. Затем прибавить к раствору 50 мл реактива Несслера и дать смеси отстояться в течение трех суток (проверить на полноту осаждения аммиака реактивом Несслера).

4. Стандартный раствор хлористого аммония (NH_4Cl). Растворить в безаммиачной воде 2,965 г чистого хлористого аммония и довести объем раствора точно до 1 л. Затем этот раствор разбавить еще точно в 100 раз безаммиачной водой. Полученный после разбавления раствор содержит 0,01 мг NH_4^+ в 1 мл.

Ход определения. Произвести предварительно качественное опробование исследуемой воды на содержание аммиака с приближенной количественной оценкой. Если содержание в воде NH_4^+ не превышает 1 мг/л, то для определения его содержания следует взять 100 мл исследуемой воды в мерную 100-миллилитровую колбу. В другую такую же колбу отмерить такой объем стандартного раствора NH_4Cl (реактив 4), в котором содержится примерно столько же NH_4^+ , сколько в 100 мл исследуемой воды, и долить колбу до черты безаммиачной водой. Затем в обе колбы прибавить сначала по 2 мл раствора сегнетовой соли (реактив 3), потом по 2 мл реактива Несслера (реактив 2), перемешивая растворы в колбах после прибавления каждого реактива. Через 10 минут сравнить окраски растворов в колориметре. Содержание NH_4^+ вычислить по формуле:

$$x = \frac{h_2 \cdot a \cdot 0.01 \cdot 10}{h_1},$$

где x — содержание NH_4^+ в исследуемой воде в мг/л;
 h_2 — высота стандартного раствора;
 h_1 — высота испытуемого раствора;
 a — объем стандартного раствора NH_4Cl в мл.

Если содержание NH_4^+ в исследуемой воде более 1 мг/л, то для определения нужно взять не 100 мл, а соответственно меньший объем исследуемой воды и довести его до 100 мл дистиллированной водой. В этом случае при вычислении результатов определения по приведенной выше формуле вместо множителя 10 нужно взять соответственно другой.

§ 239. Определение NH_4^+ при помощи лабораторий Резникова, Бутырина и Спецгео тоже производится с реактивом Несслера. Разница с описанным выше методом заключается в том, что для определения берется не 100 мл, а 5 мл исследуемой воды и полученная с реактивом Несслера окраска

сравнивается не с окраской стандартного раствора, а со стеклянными окрашенными эталонами стандартной шкалы. Эти эталоны (светофильтры) изготавливаются по стандартным растворам хлористого аммония с точно известным содержанием NH_4^+ . С этими растворами поступают точно так же, как и с исследуемой водой при определении NH_4^+ , и к полученным (с реактивом Несслера) окраскам подгоняют окраски соответствующих светофильтров.

§ 240. Ориентировочное определение содержания NH_4^+ .

Реактивы: 1) раствор сегнетовой соли;
2) реактив Несслера (о приготовлении реактивов см. в § 238).

Ход определения. К 10 мл исследуемой воды, взятой в пробирку, прибавить 0,2—0,3 мл раствора сегнетовой соли (при большой жесткости воды количество прибавляемого раствора сегнетовой соли нужно увеличить) и 0,2 мл реактива Несслера. По интенсивности полученного окрашивания определить примерное содержание NH_4^+ , пользуясь данными, приведенными в табл. 44.

Таблица 44

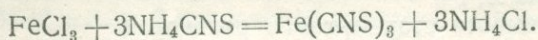
Определение содержания NH_4^+ по сокращению воды с реактивом Несслера

Цвет раствора (при рассматривании сверху вниз)	Содержание NH_4^+ мг/л
Без окраски	0,00—0,05
Бледножелтоватый	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

15. ЖЕЛЕЗО

§ 241. Методов для количественного определения всех форм, в виде которых может находиться железо в природных водах, не имеется. Существующие методы позволяют определять только общее содержание закисного (двухвалентного) и общее содержание окисного (трехвалентного) железа. Наиболее распространенным методом определения является колориметрический метод с роданистым аммонием. Этот метод

основан на том, что роданистый аммоний дает с ионами трехвалентного железа красное окрашивание:



Содержание окисного железа и общее содержание железа определяют обычно отдельно. Для определения общего содержания железа двухвалентное железо предварительно окисляют до трехвалентного. Содержание двухвалентного железа вычисляют по разности между общим содержанием железа и содержанием трехвалентного железа.

§ 242. Колориметрическое определение железа с роданистым аммонием.

Реактивы: 1. Стандартный раствор железа. Растворить 0,8636 г железо-аммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в литровой мерной колбе, прибавить 10 мл концентрированной серной кислоты и довести объем раствора дистиллированной водой до 1 л. 1 мл этого раствора содержит 0,1 мг Fe.

2. 50-процентный раствор роданистого аммония (NH_4CNS). Растворить 500 г роданистого аммония в 500 мл дистиллированной воды.

3. Пересульфат аммония в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ или 3-процентная перекись водорода.

4. Концентрированная соляная кислота (уд. веса 1,19), не содержащая железа.

Ход определения общего содержания железа. Произвести предварительно качественное опробование воды на содержание железа с приближенной количественной оценкой. Если общее содержание железа не превышает 2 мг/л, то для определения взять 100 мл исследуемой воды в мерную 100-миллилитровую колбу. В другую такую же колбу отмерить такой объем стандартного раствора железа (реактив 1), в котором содержится примерно столько же железа, сколько в 100 мл исследуемой воды, и долить колбу до черты дистиллированной водой. В обе колбы прибавить по 2 мл концентрированной соляной кислоты, по несколько кристаллов персульфата аммония (или по 10 капель 3-процентной перекиси водорода), после чего содержимое колбочек хорошо перемешать. Затем в обе колбы добавить по 2 мл раствора роданистого аммония (реактив 2) 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 его нужно взять не 100 мл, а соответственно меньший объем исследуемой воды и разбавить дистиллированной водой до 100 мл. Разбавление учесть при вычислении содержания железа: вместо множителя 10 приведенная выше формула будет иметь соответственно другой множитель.

Ход определения окисного железа. Содержание в воде окисного железа следует определять так же, как и общее содержание, за исключением добавки персульфата аммония (или перекиси водорода) к испытуемой воде и к стандартному раствору. Сравнение полученных окрасок следует производить в этом случае тотчас же по добавлении реактивов, так как интенсивность окраски исследуемой воды может здесь быстро меняться.

§ 243. **Определение общего содержания железа и окисного железа при помощи лабораторий Бутырина и Спецгео** производится по методам, аналогичным описанным, только для определения берут вместо 100 мл исследуемой воды 5 мл и для колориметрирования пользуются не стандартными растворами, а наборами светофильтров.

§ 244. **Определение железа при помощи лаборатории Резникова.** При определении окисного железа при помощи лаборатории Резникова подкисление воды производится не соляной кислотой, а твердым KHSO_4 . В остальном определение производится так же, как указано выше. Общее содержание железа при помощи лабораторий Резникова прежних выпусков не определяется, но зато определяется при помощи красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ содержание закисного железа. Красная кровяная соль при соединении с ионами двухвалентного железа дает в зависимости от концентрации в растворе Fe^{2+} от зеленоватого до синего окрашивание раствора, но реакция эта значительно менее чувствительна, чем реакция с роданистым аммонием (на ионы трехвалентного железа) и не позволяет определять небольшие концентрации закисного железа, с какими при анализе природных вод и приходится чаще всего иметь дело.

§ 245. **Ориентировочное определение общего содержания железа.**

О реактивах см. в § 242.

Ход определения. К 10 мл исследуемой воды, взятой в пробирку, прибавить 2—3 капли концентрированной соляной кислоты и несколько кристалликов персульфата аммония (или 1—2 капли 3-процентной перекиси водорода), после чего смесь взболтать. Затем добавить 0,2 мл 50-процентного раствора роданистого аммония и снова смесь взболтать. По интенсивности полученного окрашивания определить примерное содержание железа, пользуясь данными, приведенными в табл. 45.

Таблица 45

Определение содержания железа по окрашиванию воды с роданистым аммонием

Цвет раствора при рассмотрении сверху вниз	Содержание железа мг/л
Без окраски	Менее 0,05
Едва заметный желтовато-розоватый	0,05—0,1
Слабо желтовато-розоватый	0,1—0,5
Желтовато-розовый	0,5—0,1
Желтовато-красный	1,0—2,0
Красный	Более 2

Пользуясь данными табл. 45, можно определить также, кроме общего содержания железа, отдельно и содержание окисного. При определении содержания последнего следует поступать так же, как и 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 поступать так, как это указано выше. Полученный при определении результат нужно в этом случае умножить на коэффициент разбавления.

16. ОКИСЛЯЕМОСТЬ ВОДЫ

§ 246. Окисляемость воды дает некоторое представление о количестве органических веществ, содержащихся в этой воде. При загрязнении воды органическими веществами окисляемость ее увеличивается, поэтому величина окисляемо-

сти является одним из характерных показателей загрязнения воды. В качестве окислителя применяют обычно марганцево-кислый 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 часто также и такие вещества, которые окисляются им медленно, причем скорость окисления сильно зависит от условий реакции: температуры, концентрации марганцевокислого калия, кислотности среды и т. д.; поэтому сравнимые между собой результаты определения можно получать только в строго стандартных условиях. В связи с этим при определении окисляемости надо строго придерживаться условий, указываемых в методике. Наиболее распространенным методом определения окисляемости является метод Кубеля.

Определение окисляемости по методу Кубеля

Реактивы: 1. 0,01 N раствор марганцевокислого калия, содержащий 0,316 г $KMnO_4$ в 1 л.

2. Раствор серной кислоты, приготовляемый из расчета 18 мл концентрированной серной кислоты (уд. веса 1,84) на 100 мл дистиллированной воды. К этому раствору кислоты прибавить по каплям раствор марганцевокислого калия до устойчивой розоватой окраски для окисления восстановителей, которые могут присутствовать в кислоте.

3. 0,01 N раствор щавелевой кислоты. Растворить в литровой колбе 0,6302 г перекристаллизованной и высушенной на воздухе щавелевой кислоты в 500 мл дистиллированной воды; прибавить для консервации 30 мл раствора серной кислоты (реактив 2) и долить колбу дистиллированной водой до черты. 1 мл этого раствора соответствует 0,08 мг кислорода.

Ход определения. В колбу Эрленмейера емкостью 250 мл отмерить пипеткой 100 мл исследуемой воды и 5 мл серной кислоты (реактив 2), бросить в колбу несколько кусочков пемзы или стеклянных капилляров и отмерить при помощи бюретки, из которой в дальнейшем будет производиться титрование, 10 мл 0,01 N раствора марганцевокислого калия (реактив 1). Смесь сначала нагреть на сильном огне до состояния кипения, а затем пламя уменьшить и поддерживать

слабое кипение смеси точно 10 минут. Через этот промежуток времени прибавить в колбу пипеткой 10 мл 0,01 N раствора щавелевой кислоты (реактив 3) и к обесцвешенной жидкости прибавлять по каплям из бюретки раствор марганцевокислого калия до приобретения смеси бледно-розового оттенка. Окисляемость воды вычислить по формуле:

$$x = [(10 + a)N - 0,1]80,$$

где x — окисляемость исследуемой воды в мг/л кислорода на 1 л воды;

a — расход марганцевокислого калия на титрование избытка щавелевой кислоты;

N — нормальность раствора марганцевокислого калия.

Примечания: 1. Если окисляемость надо выразить в миллиграммах $KMnO_4$ (а не в миллиграммах кислорода), то в приведенной формуле вместо множителя 80 следует взять 316,1.

2. После прибавления в раствор 10 мл марганцевокислого калия и кипячения раствора в течение 10 минут смесь должна оставаться окрашенной в розово-фиолетовый цвет, указывающий на наличие в ней избытка марганцевокислого калия. В противном случае определение нужно повторить, но с предварительным разбавлением исследуемой воды.

3. При содержании в исследуемой воде ионов хлора более 300 мг/л воду перед определением окисляемости тоже надо соответственно разбавить дистиллированной водой и затем определять окисляемость, как описано выше.

4. Если определение окисляемости производилось в разбавленной воде, то в отдельной пробе надо определить по той же методике окисляемость дистиллированной воды. Вычисление окисляемости исследуемой воды в этом случае следует производить по формуле:

$$y = p_1 \frac{100}{a} - p_2 \frac{100 - a}{a},$$

где y — окисляемость исследуемой воды в мг/л 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.

5. При наличии в исследуемой воде значительных количеств минеральных веществ, окисляющихся перманганатом (соли закиси железа, серовород и др.), следует в отдельной порции исследуемой воды оттитровать эти вещества марганцевокислым калием без нагревания и израсходованный объем вычесть из общего количества марганцевокислого калия, израсходованного при определении окисляемости.

Установка титра марганцевокислого калия 0,01 N. Для установки титра марганцевокислого калия надо пользоваться раствором, полученным при определении окисляемости. В ту колбу, в которой производилось определение окисляемости, тотчас после оттитровывания избытка щавелевой кислоты следует снова прибавить (пипеткой) 10 мл 0,01 N раствора щавелевой кислоты и оттитровать ее марганцевокислым калием до такой же окраски, какая получилась при титровании избытка щавелевой кислоты. Нормальность раствора марганцевокислого калия вычислить по формуле:

$$N = \frac{10 \cdot 0,01}{a},$$

где N — нормальность марганцевокислого калия и
a — расход марганцевокислого калия на 10 мл щавелевой кислоты.

17. СУХОЙ ОСТАТОК

§ 247. **Сухой остаток.** Величина сухого остатка характеризует (как указывалось в § 95—98) общее содержание в воде нелетучих веществ. Определение этой величины имеет большое значение для контроля результатов химического анализа.

Реактив. 1-процентный раствор соды. Растворить в дистиллированной воде 10 г чистой безводной соды и разбавить раствором водой, доведя объем его до 1 л.

Ход определения. В платиновую (или фарфоровую) чашку емкостью 100—150 мл, доведенную до постоянного веса при 180°, отмерить пипеткой 25 мл 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°С: разница между двумя результатами взвешивания не должна превышать 1 мг. Таким же методом следует от-

дельно 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 веса сухого остатка в водах 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 на бане в холодный термостат, а затем уже поднимать его температуру постепенно до 180°.

3. Если исследуемая вода мутна, то перед определением веса сухого остатка ее необходимо профильтровать.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров В. А. Классификация минеральных вод. Основы курортологии, т. I, 1932.
2. Александров И. А. К вопросу о коррозии бетона. Строительная промышленность, № 8, 1935.
3. Анализ минерального сырья. Сборник методов химического анализа, принятых в лабораториях хим. сектора ЦНИГРИ. ОНТИ, 1936.
4. Астапов С. В. Промывка заселенных земель. ОГИЗ, 1943.
5. Белоусов В. В. Очерки геохимии природных газов. ОНТИ, 1937.
6. Биндеман Н. Н. Справочник по использованию подземных вод для полевого и временного водоснабжения. ОГИЗ, 1943.
7. Будников П. П. Гипс и его исследования. АН СССР, 1933.
8. Бутырин П. Н. Полевой количественный химический гидроанализ пробирочно-капельным методом. ГОНТИ, 1931.
9. Бутырин П. Н., Лаптев Ф. Ф. Таблицы для пересчета анализов вод в эквивалентную форму. Геол.-развед. издат., 1933.
10. Верещагин Г. Ю. Методы полевого гидрохимического анализа в их применении к гидрологической практике. ГОНТИ, 1930.
11. Вернадский В. И. О классификации и химическом составе природных вод. Природа, № 9, 1929.
12. Вернадский В. И. История минералов земной коры. История природных вод, ч. I, вып. 1, 2 и 3, 1933—1936.
13. Геологическое бюро Азнефти. Классификация подземных вод нефтяных месторождений Апшеронского полуострова, входящих в состав эксплуатационных площадей треста Азнефти. ГОНТИ, 1934.
14. Дементьев Г. К. Коррозия неметаллических строительных материалов. ГОНТИ, 1935.
15. Евланов А. В., Штуковская Л. А. Технический и санитарный анализы воды в условиях экспедиции. ОНТИ, 1934.
16. Запорожец И. Д., Кинд В. В. Стойкость пуццолановых портланд-цементов и шлако-портланд-цементов против действия агрессивной углекислоты. Цемент, № 5—6, 1937.
17. Засосов С. П. Борьба с потерями на фильтрацию методом искусственного солонцевания. Изд. Сельхоз. акад., 1939.
18. Ильчуков П. П. Влияние калийных солей на бетон. Строительная промышленность, № 8—9, 1938.

19. Инструкция для полевых аналитических лабораторий. Геолком, 1929.

20. Карстенс Э. Э. Способы изображения состава минеральных вод и необходимость однообразного метода вычисления анализов. Курортное дело, № 1, 1923.

21. Карстенс Э. Э. Типы источников кавказских минеральных вод. Курортное дело, № 3—4, 1923.

22. Карстенс Э. Э. Физика и химия минеральных вод. Основы курортологии, т. I, 1923.

23. Кертман Л. Курс качественного анализа. Пер. с англ., ГОНТИ, 1938.

24. Кинд В. В. Установление зависимости между стойкостью пуццолановых портланд-цементов в растворах сернистого и хлористого магния и концентрацией последних. Цемент, № 1, 1931.

25. Кинд В. А., Скороков С. Д. Строительные материалы, их получение, свойства и применение. Госстройиздат, 1934.

26. Кинд В. В. О стойкости некоторых цементов в отношении минерализованных грунтовых вод Левшинского гидроузла. Гидротехническое строительство, № 1, 1937.

27. Кинд В. В. Влияние искусственной карбонизации на солейстойкость и водопроницаемость портланд-цементных растворов. Цемент, № 5, 1936.

28. Кинд В. В. Определение солейстойкости пуццоланового портланд-цемента. Гидротехническое строительство, № 8, 1935.

29. Клейнлогель А. С. Влияние на бетон. Высшие курсы по организации и реконструкции капитального строительства, 2-й созыв, сообщение 33, 1930.

30. Клют Г. Исследование воды на месте. Пер. с нем., ГОНТИ, 1931.

31. Ковда В. А. и Селяков С. Н. Селитряные солончаки Средней Азии. Природа, № 5, 1935.

32. Ковда В. А. Происхождение и режим засоленных почв. АН СССР, 1946.

33. Кольтгоф И. М., Сендел Е. Б. Количественный анализ. Пер. с англ., ОНТИ, 1938.

34. Коротеев А. П. Спутник гидрогеолога. ОНТИ, 1936.

35. Краткое руководство по химическому анализу воды в экспедиционных условиях. АН СССР, 1946.

36. Кротов И. В. Подземная коррозия металлов и меры борьбы с ней. ОНТИ, 1939.

37. Курлов М. Г. Классификация сибирских целебных минеральных вод. Томск, 1928.

38. Лаптев Ф. Ф. Агрессивность смесей различных вод. Гидротехническое строительство, № 10, 1937.

39. Лаптев Ф. Ф. Агрессивное действие воды на карбонатные породы, гипсы и бетон. ОНТИ, 1939.

40. Лапшин М. И., Строганов С. В. Химия и микробиология питьевых и сточных вод. Госстройиздат, 1938.

41. Леонтьев П. И., Москвин В. М. Долговечность сооружений из бетона в условиях химической агрессии. Строительная промышленность, № 6, 1934.

42. Линдгрэн В. Минеральные месторождения. Вып. III. Пер. с англ., ОНТИ, 1935.

43. Линдтроп Н. Классификация буровых вод грозненского района. Грозненское нефтяное хозяйство, № 7—9, 1922.
44. Лисицын К. И. О зональной минерализации грунтовых вод на земном шаре и об оценке питьевой воды в сухой степи. Тр. Геол. кабинета Донского политехн. ин-та, Новочеркасск, 1927.
45. Лурье Ю. Ю. Расчетные и справочные таблицы для химиков. Госхимиздат, 1947.
46. Максимович Г. А. Методы графического изображения анализов буровых вод. Баку, 1932.
47. Маляров К. Л. Химический состав буровых вод Грозненского района. ГОНТИ, 1929.
48. Материалы научно-методических и производственных лабораторий геологических управлений. Бюллетень № 7(19), ВИМС, 1944.
49. Майер Р. А. Защита бетонных сооружений от действия агрессивных вод на Канакирстрое. Гидротехническое строительство, № 6, 1936.
50. Огильви А. Н. К вопросу о методике изучения минеральных источников. Тр. Бальнеологического института, т. II, 1925.
51. Огильви А. Н. К вопросу о происхождении минеральных источников района кавказских минеральных вод. Тр. Бальнеологического института, т. II, 1925.
52. Огильви А. Н. О происхождении минеральных источников и об их каптаже. Основы курортологии, т. I, 1932.
53. Орлов И. Е. Агрессивность естественных вод. ГОНТИ, 1932.
54. Основы курортологии, т. I, Гос. мед. изд., Москва, 1932.
55. Палей П. Н. Руководство по анализу полезных ископаемых. Ч. III. Анализ воды, ГГРУ, 1930.
56. Полюнов Б. Б. Кора выветривания. Ч. I, ОНТИ, 1934.
57. Приклонский В. А. Изучение физических свойств и химического состава подземных вод. ОНТИ, 1935.
58. Приклонский В. А. Гидрогеологический очерк низменности Восточного Закавказья. Материалы к общей схеме использования водных ресурсов Кура-Араксинского бассейна, вып. 6, Тифлис, 1932.
59. Приклонский В. А. Гидрогеологический очерк Мильской степи. Материалы к общей схеме использования водных ресурсов Кура-Араксинского бассейна, вып. 10, Тифлис, 1930.
60. Приклонский В. А. Общее грунтоведение. Госгеолиздат, 1943.
61. Пригула В. А. Определение коррозийности почв. ОНТИ, 1934.
62. Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород. Ч. I, ОНТИ, 1940.
63. Резолюции расширенного совещания по коррозии бетона. АН СССР, 1936.
64. Саваренский Ф. П. Инженерно-геологические исследования для площадок промышленного строительства. ОНТИ, 1935.
65. Саваренский Ф. П. Гидрогеология. ОНТИ, 1934.
66. Садовский А. А. О влиянии органических обрастаний на морские гидротехнические сооружения из бетона. Бетон в море. Тр. Закавказского ин-та сооружений, вып. 4, 1932.
67. Скрамтаев Б. Г. и Москвин В. М. Коррозия бетона при действии едкого натра. Строительная промышленность, № 5, 1938.
68. Славянов Н. Н. Инструкция для регистрации минеральных источников. ОНТИ, 1932.

69. Славянов Н. Н. Таблицы для пересчета химических анализов воды. ОНТИ, 1932.
70. Славянов Н. Н. Эквивалентная форма выражения анализа воды и ее применение. ОНТИ, 1932.
71. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. ОНТИ, 1936.
72. Соколов И. Ю. Походная гидрохимическая лаборатория типа Спецгео. Бюллетень ВИМС № 7(19), 1944.
73. Соколов И. Ю. Полевые гидрохимические лаборатории. Советская геология № 21, 1947.
74. Солодовник С. М. Действие растворов солей на асбоцементные трубы. Строительный бюллетень Центрального правления и Мособл-отделения рационализаторов строительства, № 9—10, 1932.
75. Справочник по инженерной геологии под ред. Ф. П. Саваренского ОНТИ, 1939.
76. Стандартные методы химического и бактериологического исследований воды. Моск. научно-исслед. сан. ин-т им. Ф. Ф. Эрисмана, 1940.
77. Субботкин М. И. Разрушение бетона аммонийными солями. Строительная промышленность, № 7—8, 1937.
78. Субботкин М. И. Разрушение бетона углекислотой. Строительная промышленность, № 12, 1934.
79. Сулин В. А. Воды нефтяных месторождений СССР. ОНТИ, 1935.
80. Сулин В. А. Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. Гостоптехиздат, 1946.
81. Суриц А. А. Водоснабжение. Ч. I. Кубуч, 1926.
82. Тильманс. Вода. Берл-Лунге. Химико-технические методы исследований. Т. II, ч. I, вып. I. Пер. с нем.; ОНТИ, 1936.
83. Толстихин Н. Н. К вопросу о графическом изображении анализов вод. Методы исследов. и опробов. жидких полезных ископаемых. Геолразведиздат, 1933.
84. Тредвелл Ф. Курс аналитической химии. Т. II. Пер. с нем., ГОНТИ, 1931.
85. Трусов М. Г. Оценка питьевой промышленной и хозяйственной воды. Азчериздат, 1936.
86. Указания по полевому санитарно-бактериологическому анализу питьевой воды в условиях военного времени. Водгео. Стройиздат, 1942.
87. Уклонский. Материалы для геохимической характеристики вод Туркестана. Ташкент, 1925.
88. Уклонский А. С. Принципы геохимической характеристики естественных вод. Вестник ирригации, № 6, 1925.
89. Уклонский А. С. Средний химический состав естественных вод. Вестник ирригации, № 8, 1928.
90. Учебник гигиены, под ред. проф. А. Н. Сысина. Медгиз, 1938.
91. Ферсман А. Е. Геохимия. Тт. I—IV, ОНТИ, 1934—1939.
92. Филатов К. Новый прибор для отбора проб воды из скважин. Мин. сырье, № 5, 1936.
93. Хельквист Г. Методы обработки химических анализов вод нефтяных месторождений. Азербайджанское нефтяное хозяйство, № 2, 1926.
94. Хлопин Г. В. Методы санитарных исследований, т. I. 1928.

95. Шишкин В. Графико-аналитические методы исследований вод источников и буровых скважин. Нефтяное и сланцевое хозяйство, № 2, 1925.

96. Штуковская Л. А. Чтение анализов воды как среды для бетона и вычисление количественных показателей агрессивности. Водоснабжение и сан. техника, № 3, 1937.

97. Штуковская Л. А. Действие бикарбонатсодержащих вод на свободную известь бетона. Водоснабжение и сантехника № 12, 1937.

98. Штумпер. Р. Физико-химические основы образования и предотвращения накипи. Госэнергоиздат, 1932.

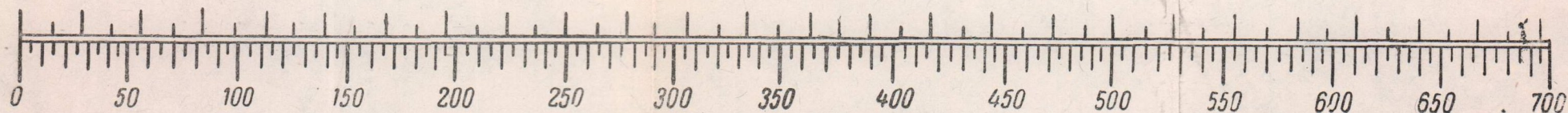
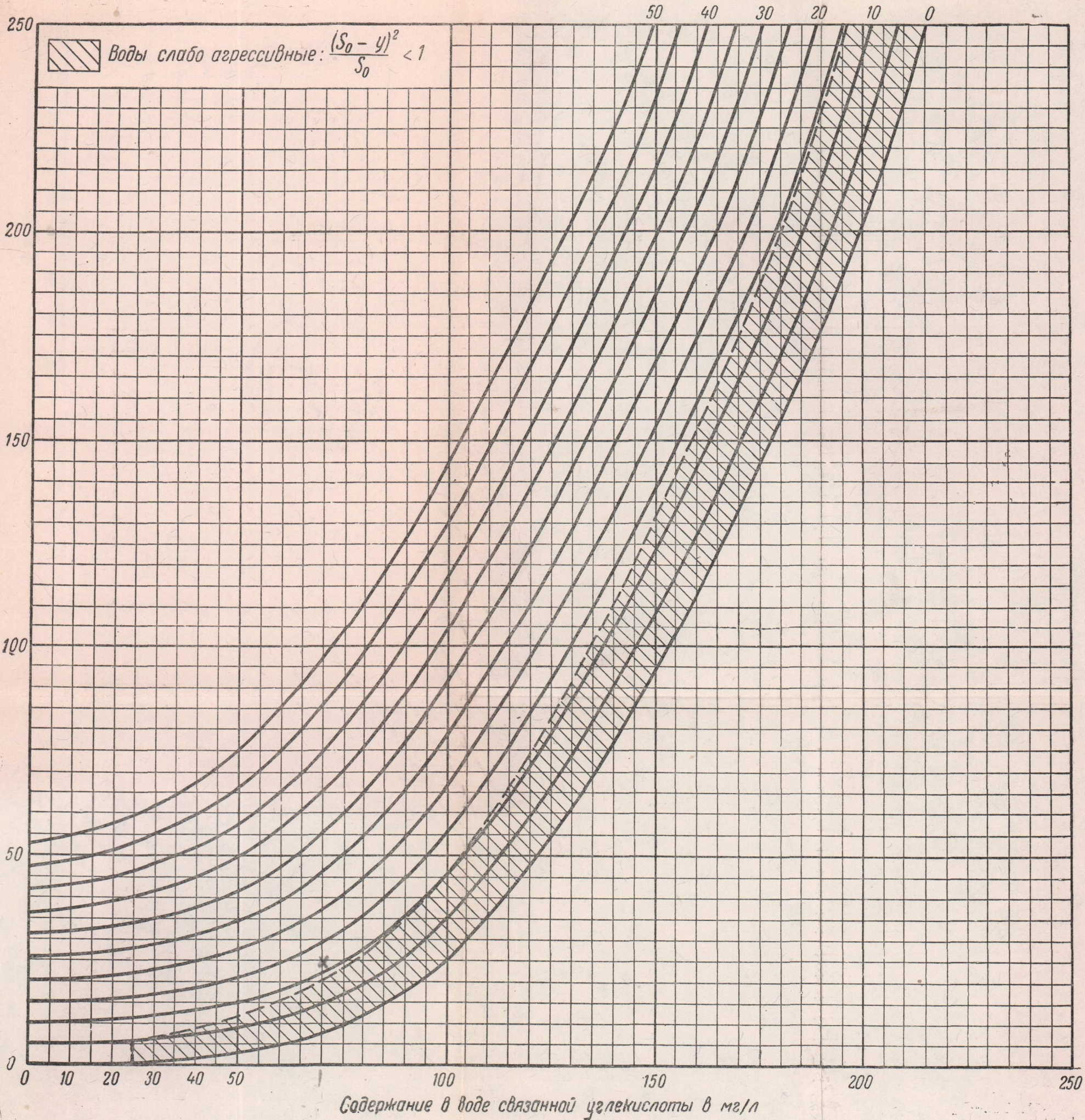
99. Шукарев С. А. Попытка общего обзора грузинских вод с геохимической точки зрения. Тр. Гос. ин-та курортологии. Т. 4. 1934.

100. Эммонс В. Вторичное обогащение рудных месторождений. Пер. с англ., ОНТИ, 1935.

101. Tillmans I., Hirsch P. Eschenbrenner über die Geschwindigkeit der Entsäuerung kohlen-säurhaltiger Wässer beim Marmorrieslungsverfahren. Vom Wasser, VI, 1932.

Содержание в воде свободной углекислоты в мг/л

Содержание агрессивной углекислоты в мг/л



Содержание в воде HCO_3^- в мг/л

График А для вычисления содержания в воде агрессивной углекислоты

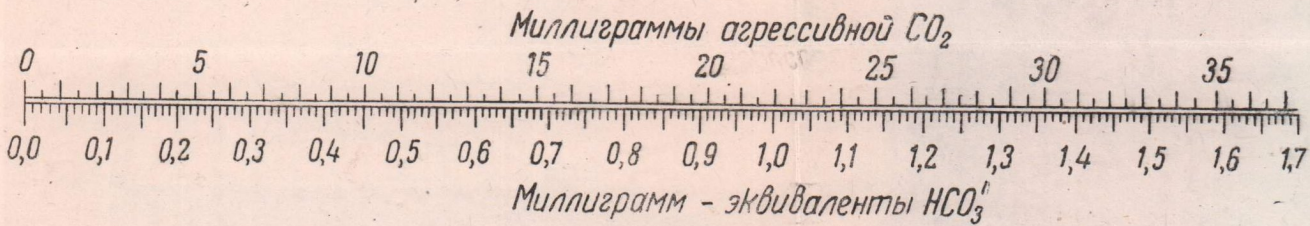
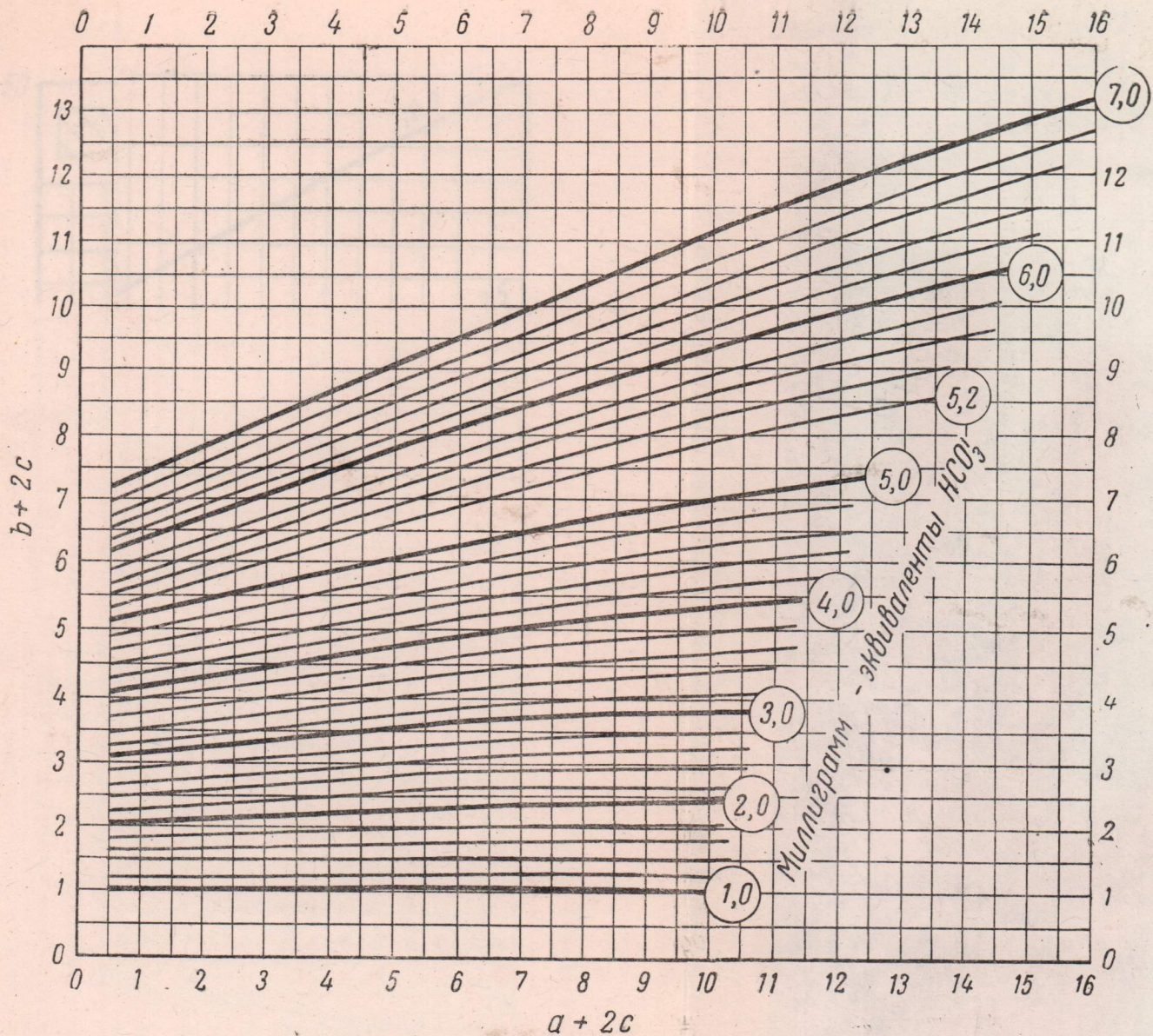
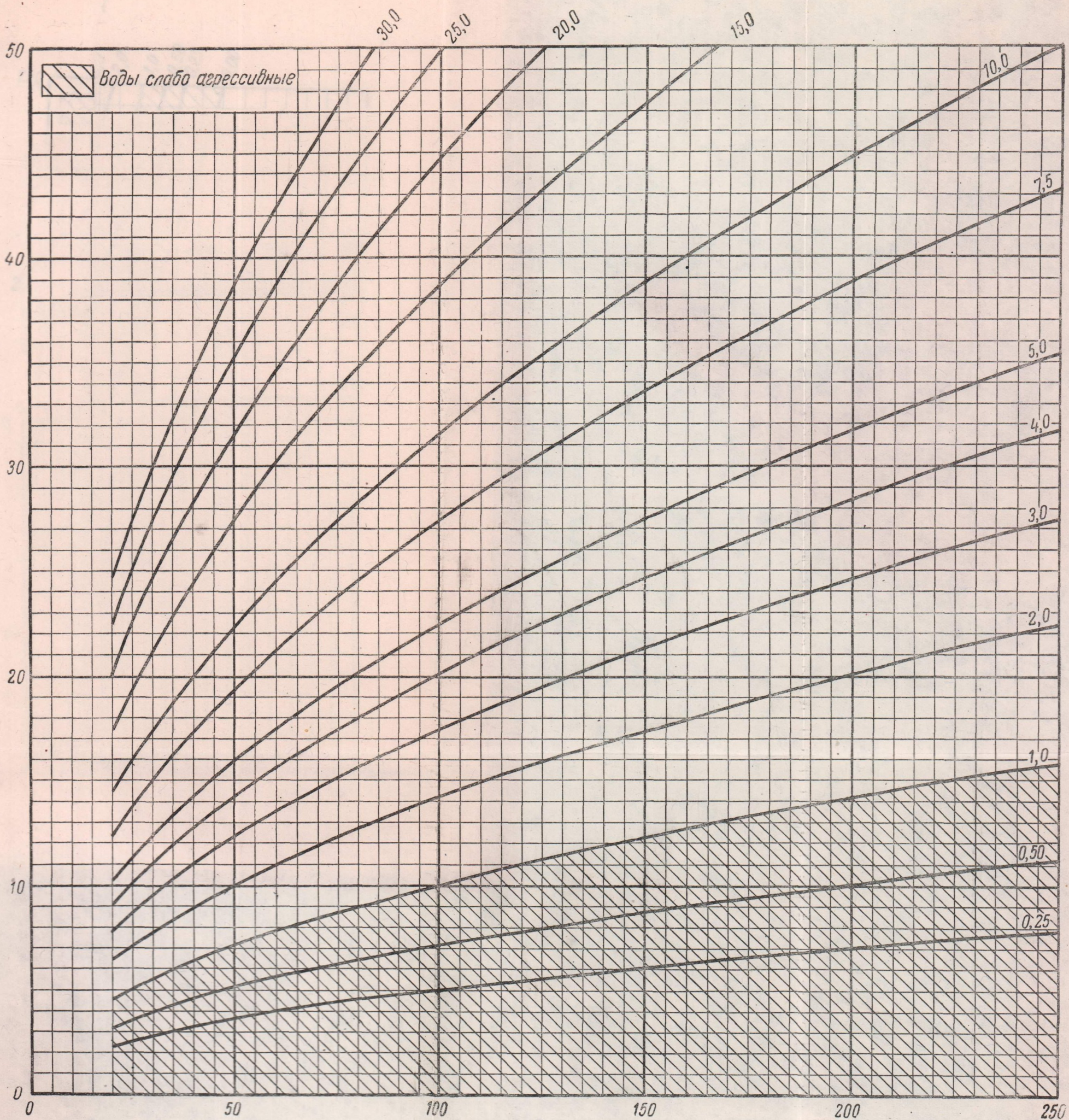


График Б для вычисления содержания в воде агрессивной углекислоты:

a —содержание в воде Ca^{++} в мг-экв на 1 л; b —содержание в воде HCO_3^- в мг-экв на 1 л; c —содержание в воде свободной CO_2 в мг-мол на 1 л

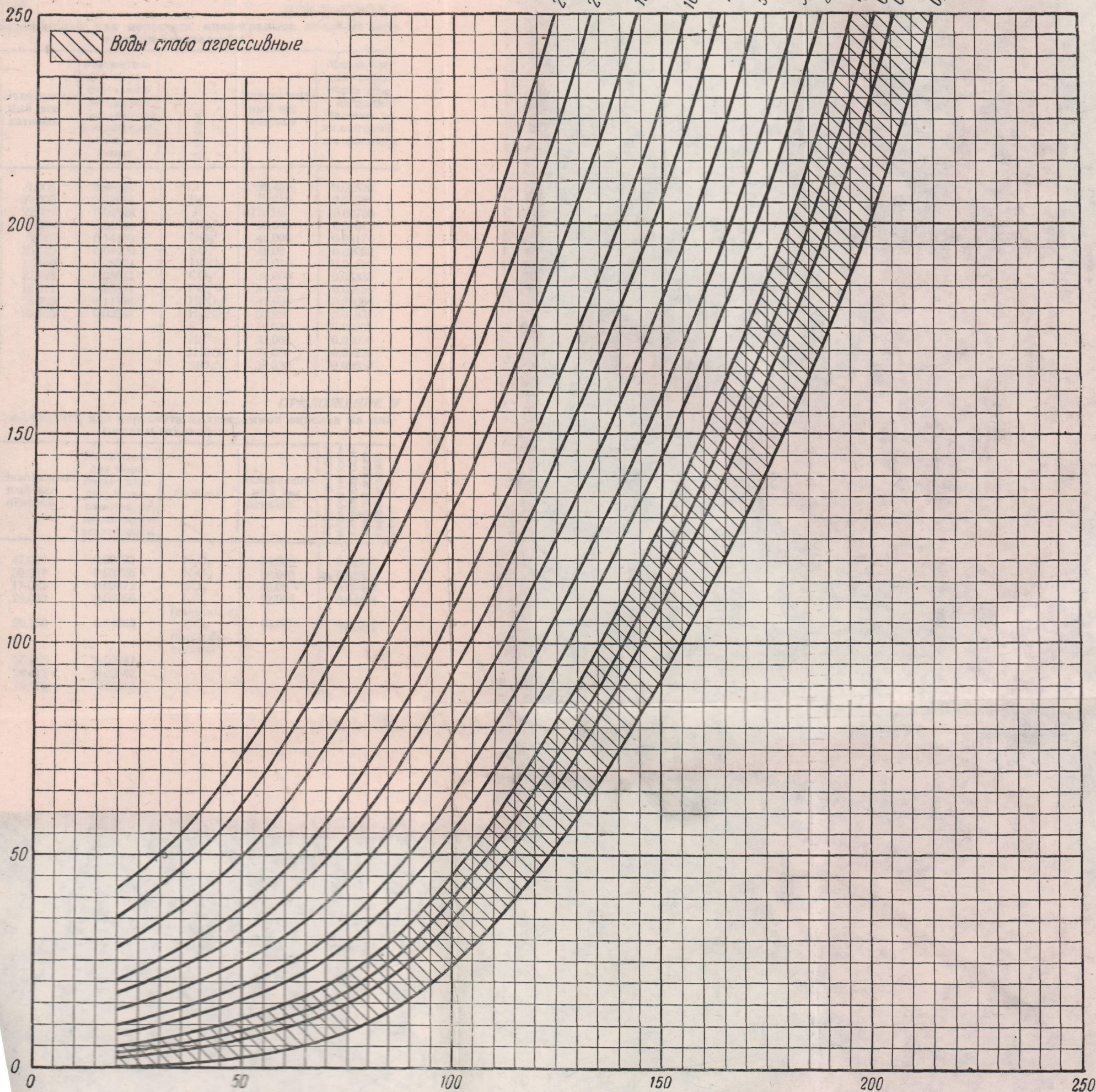
Дефицит насыщения связанной углекислоты в мг/л



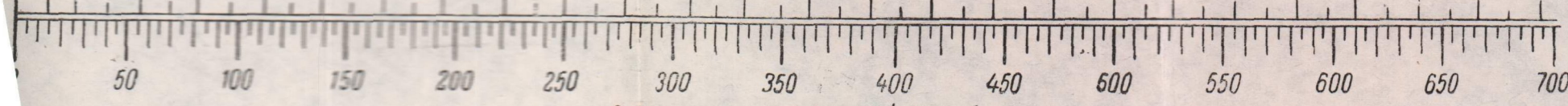
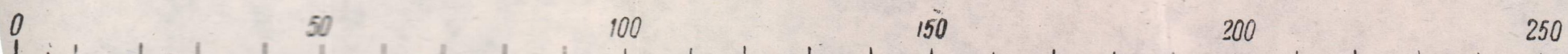
Значения S_0 { Содержание в воде связанной углекислоты в мг/л +
+ дефицит насыщения выраженный в мг связанной углекислоты

График В для вычисления интенсивности карбонатной агрессии вод по дефициту насыщения

Содержание в воде свободной углекислоты в мг/л



Содержание в воде связанной углекислоты в мг/л



Содержание в воде HCO_3^- в мг/л

График Г для вычисления интенсивности карбонатной агрессии вод и их смесей

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Таблица множителей для пересчета миллиграммов ионов на миллиграмм-эквиваленты

Катионы	Эквивалентный вес катионов	Множитель для пересчета миллиграммов катионов на миллиграмм-эквиваленты	Анионы	Эквивалентный вес анионов	Множитель для пересчета миллиграммов анионов на миллиграмм-эквиваленты
H ⁺	1,008	0,99206	Cl [']	35,457	0,02820
K ⁺	39,096	0,02558	Br [']	79,916	0,01251
Na ⁺	22,997	0,04348	J [']	126,92	0,00788
NH ₄ ⁺	18,040	0,05543	NO ₃ [']	62,008	0,01613
Li ⁺	6,940	0,14409	NO ₂ [']	46,008	0,02174
Ca ⁺⁺	20,040	0,04990	SO ₄ ^{''}	48,08	0,02082
Mg ⁺⁺	12,160	0,08224	HCO ₃ [']	61,018	0,01639
Fe ⁺⁺	27,925	0,03581	CO ₃ ^{''}	30,005	0,03333
Fe ⁺⁺⁺	18,617	0,05371	PO ₄ ^{'''}	31,660	0,03159
Al ⁺⁺⁺	8,990	0,11124	HPO ₄ ^{''}	47,994	0,02084
Mn ⁺⁺	27,465	0,03641	H ₂ PO ₄ [']	96,996	0,01031
			S ^{''}	16,030	0,06238
			HS [']	33,068	0,03024
			HSiO ₃ [']	77,068	0,01298
			SiO ₃ ^{''}	38,030	0,02630

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Таблица множителей для пересчета миллиграммов окислов на миллиграмм-эквиваленты

Окислы	Эквивалентный вес окислов	Множитель для пересчета миллиграммов окислов на миллиграмм-эквиваленты	Окислы	Эквивалентный вес окислов	Множитель для пересчета миллиграммов окислов на миллиграмм-эквиваленты
K ₂ O	47,096	0,02123	N ₂ O ₅	54,008	0,01852
Na ₂ O	30,997	0,03226	N ₂ O ₃	38,008	0,02631
NH ₃	17,032	0,05872	SO ₃	40,03	0,02498
CaO	28,040	0,03566	CO ₂	22,005	0,04544
MgO	20,160	0,04960	(связанная) CO ₂ (бикарбонатная)	44,01	0,02272
FeO	35,925	0,02784			
Fe ₂ O ₃	26,617	0,03757			
Al ₂ O ₃	16,990	0,05886			

Таблица для пересчета миллиграммов ионов на миллиграмм-эквиваленты

Миллиграммы ионов	K'	Na'	Ca''	Mg''	Cl'	NO ₃ '	SO ₄ ''	HCO ₃ '	Миллиграммы ионов
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
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
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

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
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	2,944	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
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	7,990	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

Таблица для пересчета миллиграммов окислов на миллиграмм-эквиваленты

Миллиграммы окислов	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	N ₂ O ₅	SO ₃	CO ₂ (связанная)	CO ₂ (бикарбонатная)	Миллиграммы окислов
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
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	0,797	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	1,327	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
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

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
42	0,892	1,355	1,498	2,083	0,778	1,049	1,909	0,954	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	7,250	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	1,385	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
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	2,009	88
89	1,890	2,871	3,174	4,415	1,648	2,223	4,045	2,022	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

Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
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

ПРИЛОЖЕНИЕ V

Таблица для пересчета миллиграмм-эквивалентов Ca^{++} и Mg^{++} (или HCO_3^-) на немецкие градусы жесткости

Милли-грамм-эквиваленты	Немецкие градусы жесткости	Милли-грамм-эквиваленты	Немецкие градусы жесткости	Милли-грамм-эквиваленты	Немецкие градусы жесткости	Милли-грамм-эквиваленты	Немецкие градусы жесткости
1	2	3	4	5	6	7	8
0,1	0,28	2,6	7,29	5,1	14,30	7,6	21,31
0,2	0,56	2,7	7,57	5,2	14,58	7,7	21,59
0,3	0,84	2,8	7,85	5,3	14,86	7,8	21,87
0,4	1,12	2,9	8,13	5,4	15,14	7,9	22,15
0,5	1,40	3,0	8,41	5,5	15,42	8,0	22,43
0,6	1,68	3,1	8,69	5,6	15,70	8,1	22,71
0,7	1,96	3,2	8,97	5,7	15,98	8,2	22,99
0,8	2,24	3,3	9,25	5,8	16,26	8,3	23,27
0,9	2,52	3,4	9,53	5,9	16,54	8,4	23,55
1,0	2,80	3,5	9,81	6,0	16,82	8,5	23,83
1,1	3,08	3,6	10,09	6,1	17,10	8,6	24,11
1,2	3,36	3,7	10,37	6,2	17,38	8,7	24,39
1,3	3,64	3,8	10,65	6,3	17,66	8,8	24,67
1,4	3,92	3,9	10,93	6,4	17,94	8,9	24,95
1,5	4,21	4,0	11,21	6,5	18,22	9,0	25,23
1,6	4,49	4,1	11,49	6,6	18,50	9,1	25,51
1,7	4,77	4,2	11,78	6,7	18,78	9,2	25,79
1,8	5,05	4,3	12,06	6,8	19,06	9,3	26,07
1,9	5,33	4,4	12,34	6,9	19,34	9,4	26,35
2,0	5,61	4,5	12,62	7,0	19,62	9,5	26,63
2,1	5,89	4,6	12,90	7,1	19,90	9,6	26,91
2,2	6,17	4,7	13,18	7,2	20,19	9,7	27,19
2,3	6,45	4,8	13,46	7,3	20,47	9,8	27,47
2,4	6,73	4,9	13,74	7,4	20,75	9,9	27,75
2,5	7,01	5,0	14,02	7,5	21,03	10,0	28,04

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
-----------------------	---

Глава I

Цели и задачи определения физических свойств и химических состава подземных вод	5
---	---

Глава II

Общие сведения о физических свойствах и химическом составе подземных вод	11
1. Общая характеристика	11
2. Физические свойства	18
3. Растворенные в воде газы	21
4. Вещества, образующие истинные растворы	25
5. Вещества, находящиеся в коллоидальном состоянии	33

Глава III

Отбор и консервирование проб воды и полевые лаборатории	35
1. Отбор проб воды для химического анализа	35
2. Консервирование и отбор специальных проб	40
3. Полевые лаборатории.	47

Глава IV

Формы выражения анализов воды и контроль результатов анализа	56
1. Формы выражения анализа	56
2. Контроль результатов анализа	63

Глава V

Обработка результатов анализа и химическая классификация вод	69
1. Общие замечания	69
2. Классификация вод по температуре	70
3. Классификация вод по общей минерализации	71

4. Классификация вод по соотношению анионов и катионов	72
5. Классификация вод по содержанию анионов и катионов	77
6. Выделение типов воды с помощью характерных коэффициентов.	81
7. Специальные формулы состава воды	81
8. Характеристика газового состава воды	84
9. Характеристика радиоактивности вод	85
10. Графическое изображение анализов	86
11. Гидрохимические карты	93

Глава VI

Оценка вод для различных целей	97
1. Оценка питьевых вод	97
2. Оценка жесткости воды	103
3. Оценка воды для питания паровых котлов	104
4. Оценка воды в целях ирригации	108
5. Оценка воды для промышленных целей	110
6. Оценка агрессивности вод по отношению к бетону	111

Глава VII

Методы анализа воды для полевых и полустационарных условий работы.	128
1. Физические свойства	128
2. Общая жесткость воды	130
3. Ион кальция (Ca^{++}).	137
4. Ион магния (Mg^{++}).	142
5. Активная реакция — pH	147
6. Свободная углекислота (CO_2 своб.)	155
7. Гидрокарбонат-ион (HCO_3')	161
8. Совместное присутствие карбонат- и гидрокарбонат-ионов (CO_3'' и HCO_3')	163
9. Агрессивная углекислота	166
10. Ион хлора (Cl')	167
11. Сульфат-ион (SO_4'')	172
12. Нитрин-ион (NO_2')	181
13. Нитрат-ион (NO_3')	184
14. Ион NH_4	186
15. Железо.	188
16. Окисляемость воды	191
17. Сухой остаток	194
Литература	196
Приложения	201

О П Е Ч А Т К И

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
14	8 снизу	465,0	265,0
15	табл. 6	Пропущено примечание: „растворимость CO ₂ дана при давлении самой CO ₂ в 1 ат“	7,147 мг Ca
31	19 снизу	7,147 мг CaO).	несколько раз градуированной
39	1 сверху	несколько больше	Na ₂ SO ₄ —1,05
45	6 “	градуированной	
56	15 снизу	Na ₂ SO ₄ —1,05	
76	табл. 16		
	2 графа		
	6 строка		
	сверху	S ₁ , S ₂ , A ₂ , A ₃	S ₁ , S ₂ , A ₃
76	табл. 16		
	3 графа		
	4 строка		
	сверху	отсутствие A ₁ и S ₁	отсутствие A ₁ и S ₂
94	Подпись к рис. 19	читать к рис. 18	
95	Подпись к рис. 18	читать к рис. 19	
113	21 сверху	CeOSiO ₂ aq	CaOSiO ₂ aq
“	“	Mg(OH) ₂ SiOaq	Mg(OH) ₂ SiO ₂ aq
		5	5 ²
120	19 снизу	$\frac{105}{1-15}$	$\frac{105}{11-15}$
132	12 “	(Na ₂ HPO ₂)	(Na ₂ HPO ₄)
143	3 сверху	2Na ₂ S ₂ O ₃	2Na ₂ S ₂ O ₃
174	3 снизу	значение	значение a
178	5 “		
188	Заголовок к табл. 44	по сокращению	по окрашиванию

Цена 14 руб.

8538

9574