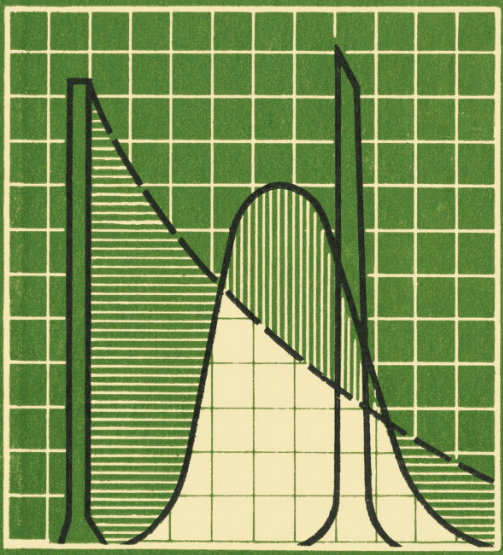
МЕТОДИКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ РАБОТЫ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ ГОРОДСКОЙ КАНАЛИЗАЦИИ



МИНИСТЕРСТВО ЖИЛИЩНО-КОММУНАЛЬНОГО ХОЗЯЙСТВА РСФСР
ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ВОДОПРОВОДНО-КАНАЛИЗАЦИОННОГО ХОЗЯЙСТВА

МЕТОДИКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ РАБОТЫ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ ГОРОДСКОЙ КАНАЛИЗАЦИИ

Издание третье, переработанное и дополненное

Утверждена Министерством жилищно-коммунального хозяйства РСФСР по согласованию с Министерством мелиорации и водного хозяйства СССР и Министерством здравоохранения РСФСР

МОСКВА СТРОЙИЗДАТ 1977

УДК 628.313

Методика технологического контроля работы очистных сооружений городской канализации. Изд. 3-е, перераб. и доп. М., Стройиздат, 1977. 299 с. (М-во жил.-коммун. хоз-ва РСФСР. Гл. упр. водопроводно-канализац. хоз-ва).

Описаны порядок организации и проведения технологического контроля работы очистных устройств канализации, методы оценки результатов контрольных измерений и расчета технологических параметров работы очистных сооружений.

Методика предназначена для инженерно-технических работников городской канализации.

М $\frac{30213-501}{047(01)-77}$ инструкт.-нормат. III вып.—18—77

© Стройиздат, 1977

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы все более важное значение приобретает проблема охраны природы и, прежде всего, водных объектов от загрязнения. В принятых XXV съездом КПСС «Основных направлениях развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы» большое внимание уделено созданию и эксплуатации в городах высокоэффективных очистных сооружений. В этих условиях приобретает большое значение правильная организация технологического контроля процессов очистки сточных вод.

Настоящее третье издание методики существенно переработано и дополнено. В нее включены современные инструментальные методы анализа сточных вод с применением спектрофотометрии, газовой и газожидкостной хроматографии и флюорографии. Для определения нефтепродуктов даны несколько методов: газовой хроматографии, турбидихроматографический, ускоренный абсорбционно-люминесцентный. Приведены новые методы определения фенолов, азокрасителей. Методика дополнена расчетами технологических параметров, характеризующих работу очистных сооружений, а также перечнем необходимого оборудования и посуды. Предлагаемые методы анализа городских сточных вод и воды водоемов согласуются с унифицированными методами исследования состава вод, рекомендованными совещанием руководителей водохозяйственных органов стран — членов СЭВ и с американскими стандартными методами исследования воды и сточных вод. Помимо этого, в книге даны отдельные определения, разработанные и принятые в лабораториях московских станций в результате многолетнего опыта, накопленного в процессе контроля очистных сооружений городской канализации.

Над третьим изданием методики работали: О. Т. Болотина (главы 1, 2, 5, 6, 12, 14); М. Н. Болховитинова (главы 16, 17); Ю. П. Беличенко (глава 5); П. В. Бонвеч, И. Ф. Вебер, О. С. Догадаева (главы 3, 13); Ю. А. Елисеева (глава 4); Т. М. Жданова (глава 4); А. С. Ильина (главы 14, 15, формы отчетов), Н. Н. Карзухин, Л. С. Кривицкая (глава 4); М. В. Козлова (главы 8, 9); Е. С. Липеровская (главы 10, 11); О. А. Плечева (глава 4); М. Г. Савиковская (главы 6, 7); Г. А. Смольянинов (глава 4); Т. М. Савранская (глава 4); Н. Ф. Титкова (глава 4); А. Л. Фролова (глава 3); В. А. Шпицберг (глава 1).

Общую редакцию осуществляла кандидат технических наук О. Т. Болотина (Институт водных проблем АН СССР), в редактировании 4 й главы принимал участие кандидат химических наук Ю. М. Дедков (ВНИИ ВОДГЕО).

Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРИИ

Для контроля очистки сточных вод необходимо знать состав исходного сырья, т. е. характер и концентрацию загрязнений, следить за правильностью процесса очистки на разных его этапах, а также иметь характеристику получаемых продуктов — очищенной сточной воды, выпускаемой в водоем, и отходов (осадков, активных илов, газов брожения и т. п.).

Лабораторию следует располагать вблизи очистных сооружений, так как при транспортировке проб изменяются физико-химические свойства сточной воды и осадков. Даже для небольших очистных установок на суточный приток воды около 100—1000 м^3 желательно иметь небольшую лабораторию, обслуживаемую лаборантом под руководством специалиста.

Для очистных станций с усложненной схемой очистки при наличии метантенков, аэротенков и сооружений доочистки организация лаборатории на самой станции становится особенно необходимой и вполне себя оправдывает уже при суточной производительности станции 10 000 м^3 сточных вод. Размеры лабораторных помещений, число специалистов и характер оборудования зависят от состава сооружений и их мощности.

Лабораторию для станций на 20—30 тыс. м^3/сут размещают в 2—3 комнатах, в ней работают один дипломированный специалист-химик, один лаборант и два подсобных рабочих.

При суточной производительности станции 100 тыс. м^3 и более лабораторию организуют в специальном здании. В такой лаборатории можно не только осуществлять технологический контроль за работой сооружений, но и научно-исследовательские работы.

В лаборатории целесообразно иметь несколько отделов:

анализа сточной воды (поступающей на станцию после механической очистки, после биологической очистки, после доочистки и дезинфекции) и воды водоема — приемника очищенных сточных вод;

анализа осадков из первичных отстойников, активного ила, осадка и активного ила на различных этапах обработки в метантенках, на сооружениях по обезвоживанию и сушки, а также донных отложений водного объекта;

биологический, контролирующий флору и фауну сточных вод, активного ила, осадков и водоема приемника сточных вод.

В отделах желательно предусмотреть организацию следующих лабораторий: по анализу сточных вод и воды водоема; по контролю сооружений биологической очистки и доочистки; по контролю сооружений обработки осадков; инструментальных методов анализа; бак-

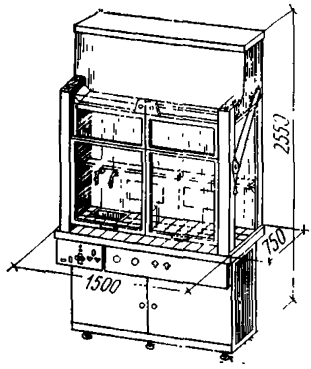


Рис. 1. Вытяжной шкаф

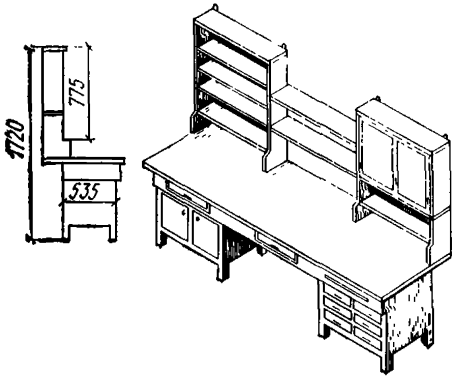


Рис. 2. Лабораторный стол

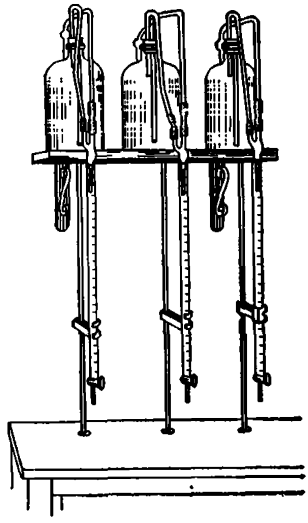


Рис. 3. Стол для титрованных растворов

териологической, гидробиологической, токсикологической, гельминтологической. Одновременно предусматриваются помещение для подготовки проб к анализу, а также дополнительные и вспомогательные помещения: препараторская, термостатная, весовая, автоклавная, бокс, мойки и сушки посуды, аквариумная, фотолаборатория, стеклодувная, комната для приема пищи, библиотека и архив, душевая, складские помещения и зал заседаний.

К основному оборудованию лабораторий относятся: вытяжные шкафы, лабораторные столы и стенды для монтажа приборов и установок. Для небольших лабораторий можно рекомендовать оборудование, представленное на рис. 1, 2, 3, для лабораторий крупных станций — стандартное оборудование, разработанное в ГипроНИИ АН СССР (Каталог-справочник, серия 811, инв. № 127425, М., Изд-во АН СССР, 1974). Примерная спецификация основного оборудования и посуды приведена в приложении 1.

Лаборатории должны быть обеспечены центральным отоплением, электрическим освещением, вводом силового электротока, газа, воз-

духа, приточно-вытяжной вентиляцией, водопроводом и канализацией.

К панелям химических столов и вытяжным шкафам необходимо подвести водопровод, канализацию, газ, электроэнергию переменного и постоянного тока.

Полупромышленные установки для проведения научно-исследовательских работ могут быть размещены в полуподвальном помещении с приточно-вытяжной вентиляцией, водопроводом и канализацией, силовым электрическим током. Следует предусмотреть подвод сточных вод и осадков от сооружений очистной станции, а также воздуха от здания воздуходувок.

УЧЕТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И АВТОМАТИЗАЦИИ РАБОТЫ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Учитываемые параметры. Успешное введение технологического контроля работы очистных сооружений немыслимо без надежного количественного учета важнейших параметров технологического процесса. Правильно оценить работу очистных сооружений можно лишь в том случае, если наряду с химическими, бактериологическими и другими показателями очищаемой сточной воды учитывать следующие важные параметры: количество очищаемой воды; задерживаемых отбросов на решетках, ситах и т. п.; количество осадка, выгружаемого из песколовок и первичных отстойников; циркулирующего, а также избыточного уплотненного и неуплотненного активного ила; воздуха, поступающего на аэротенки, аэрофильтры, песколовки, преаэраторы, усреднители, вакуум-фильтры, промывку осадка перед механическим обезвоживанием и прочие технологические нужды; количество израсходованной энергии (механической, электрической или тепловой) на каждом виде сооружений; количество осадка или ила, поступающего на обработку (в метантенки, перегниватели, аэробные сбраживатели, а также на промывку, уплотнение, механическое обезвоживание, термическую или естественную сушку и пр.); коагулянтов (хлорное железо, известь) при механическом обезвоживании; промытого уплотненного, а также механически обезвоженного и термически высушенного осадка; технической (промывной) воды, поступающей на дробилку, а также на промывку осадка перед обезвоживанием и загрузки песчаных фильтров; фильтрата от вакуум-фильтров и сливной воды, поступающих на очистные сооружения станции; количество газа, образующегося при сбраживании осадков в метантенках, и газа, поступающего в производственную котельную и барабанную сушилку при термической сушке осадка; иловой воды, возвращаемой с иловых площадок на очистные сооружения станции; пара или другого теплоносителя,

расходуемого на подогрев осадка в метантенках; хлора или другого дезинфицирующего средства, подаваемого на обеззараживание воды; перепад уровней воды до и после решеток; давление воздуха в напорном воздуховоде аэротенков; температуру поступающей сточной воды, осадка и воздуха, подаваемого в аэротенки; давление газа в метантенках; концентрацию водородных ионов (pH) в поступающей сточной воде; концентрацию растворенного кислорода в аэротенках, регенераторах и очищенной сточной воде; предельный уровень ила во вторичных отстойниках и осадка в первичных отстойниках; предельный уровень активного ила в нижнем иловом канале (резервуаре, куда выгружается циркулирующий активный ил из вторичных отстойников); предельный уровень уплотненного ила в илоуплотнителях; уровень осадка в корыте вакуум-фильтра; потери напора в песчаном фильтре при наличии доочистки сточных вод.

Общие требования. Организация контроля перечисленных параметров технологического процесса очистки сточных вод существенно упрощается, если на стадии проектирования сооружений предусматриваются специальные устройства, механизмы и приборы.

Важное значение для равномерного распределения жидкой и твердой фаз сточных вод по отдельным сооружениям имеют специальные приспособления: распределительные камеры, лотки или чаши, которые должны быть предусмотрены при проектировании очистных станций. В проекте должны быть определены места отбора проб воды, отбросов с решеток, осадка, ила, газа, фильтрата и прочих контролируемых сред.

Контроль расхода воды, протекающей по самотечным лоткам и каналам, осуществляется с помощью специальных измерительных лотков (лотков Паршаля) или незатопленных водосливов. В отдельных случаях расход воды может быть определен при истечении из-под щита. Надежность в эксплуатации, малые потери напора и одноточечный замер уровня воды способствовали наибольшему распространению лотков Паршаля. Принцип работы этих лотков заключается в следующем: при движении воды по суженной части лотка за счет большого уклона (равного 0,375) образуется быстроток с критической глубиной в начале и гидравлическим прыжком в конце суженной части. Таким образом устанавливается однозначная зависимость между расходом и уровнем воды перед лотком до начала кривой спада, которая выражается формулами:

при ширине суженной части лотка 0,15 м

$$Q = 0{,}384\ H^{1{,}58};$$

при ширине суженной части b=0,3—1,5 м

$$Q = 2{,}365\ bH^{m},$$

где Q — расход жидкости, м³/с; H — глубина слоя жидкости перед лотком, м;

m — коэффициент, зависящий от b (принимается по таблицам), при b=0,3—1,5 м m=1,522—1,585.

При применении незатопленных водосливов в значительной степени увеличиваются потери напора, в лотках (каналах) создаются подпоры, скорости движения воды уменьшаются, что может привести к отложению осадков перед водосливом. По этой причине водосливы применяются реже, чем лотки Паршаля. Количество воды, протекающей через незатопленный водослив с тонкой стенкой без бокового сжатия (м³/с), определяется по формуле

$$Q = 2/3\ \mu b H\sqrt{2gH} = 2{,}95\ \mu b H^{3/2},$$

где μ — коэффициент расхода, принимаемый 0,5—0,7; b — ширина водослива, м; H — высота слоя над водосливом, измеряемая до начала кривой спада, м; g — ускорение силы тяжести.

При истечении из-под щита расход воды (м³/с) через щель, образующуюся при поднятии щита, определяется по формуле

$$Q = 2{,}75\ bh\sqrt{H_1 - H_2}$$

где b — ширина щита (шибера) м; h — высота поднятия щита, м; H_1—H_2 — разность уровней воды до и после щита, м.

Последний способ измерения расхода воды менее точен и используется в тех случаях, когда первые два способа невозможно применить по местным условиям.

Во всех трех способах необходимо измерять глубину слоя воды. Ручной способ замера трудоемок, неточен и неудобен, поэтому глубину слоя измеряют специальными приборами-уровнемерами. Наибольшее распространение получили уровнемеры с мембранными дифманометрами типа ДМ. Для обеспечения непрерывной записи показаний на диаграмме дифманометры укомплектованы вторичным прибором типа ДСР или ЭПИД. При повышении уровня воды в лотке (канале) давление воздуха в системе повышается, увеличивается усилие на диафрагму дифманометра, в результате чего изменяется запись на диаграмме вторичного прибора.

Контроль расхода воды, воздуха, газа и пара, движущихся по напорным трубопроводам, осуществляется расходомерами, которые измеряют перепад давления, создаваемого диафрагмой, соплом или трубой Вентури. Мерой скорости потока служит перепад давления. Давление среды после прохождения сужающего устройства уменьшается. Перепад давления растет с увеличением скорости потока среды.

Перепад давления чаще всего измеряется дифманометрами типа ДМ в комплекте со вторичными приборами типа ДСР, непрерывно

записывающими давление на диаграмме. Расход контролируемой среды определяется следующим уравнением:

$$Q = \alpha\varepsilon d^2 \sqrt{\Delta P/\rho},$$

где Q — расход контролируемой среды, м³/с; α — коэффициент расхода, зависящий от типа сужающего устройства; ε — поправочный коэффициент на расширение измеряемой среды; d — диаметр отверстия сужающего устройства, м; ΔP — перепад давления в сужающем устройстве Па; ρ — плотность измеряемой среды в рабочих условиях, кг/м³.

Правила установки и соотношения размеров сужающих устройств подробно описаны в Правилах 28-64 Комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР.

Наиболее простым сужающим устройством являются диафрагмы, но они вызывают ощутимые потери напора, поэтому когда нельзя допустить высокие потери напора (например, при измерении расхода воздуха, подаваемого в аэротенки), в качестве сужающих устройств применяют трубы Вентури или сопла. Недостатком последних является сложность и громоздкость.

Иногда (при измерении расхода воды) в качестве сужающих устройств применяют колена трубопроводов. В этом случае измеряют перепад давления, создающийся между наружной и внутренней стенками колена.

Контроль расхода ила и осадка, движущихся по напорным трубопроводам, осуществляется в последнее время индукционными расходомерами типа 4-РИ и 4-РИМ. Промышленность выпускает индукционные расходомеры с условным диаметром до 300 мм на расходы до 600 м³/ч.

Принцип работы индукционного расходомера основан на измерении электродвижущей силы (ЭДС), возникающей в жидкости при движении в магнитном поле. Датчик расходомера представляет собой участок трубы с изолированной внутренней поверхностью. На диаметрально противоположных сторонах трубы прикреплены электроды. Катушки электромагнита создают внутри трубы переменное магнитное поле. Индуктируемая в воде ЭДС усиливается и измеряется. Скорость потока жидкости пропорциональна индуктируемой ЭДС. Индукционные расходомеры типа РИ непрерывно измеряют, записывают и суммируют расход воды. Преимуществом индукционных расходомеров является постоянство напора. Однако с течением времени на их внутренних стенках отлагается высохший твердый осадок, который закрывает поверхность электродов, что приводит к искажению показаний прибора, поэтому при измерении расхода ила внутреннюю поверхность датчика расходомера необходимо периодически очищать от образующихся отложений. При горизонтальном расположении

датчика отложения очищают 1 раз в год, а при вертикальной установке датчика — 1 раз в 3—4 года.

Были попытки измерить расход ила и осадка трубами и соплами Вентури. Однако длительная эксплуатационная проверка этих измерительных устройств показала, что импульсные линии к дифманометрам быстро забивались осадком (илом), в связи с чем искажались результаты измерений. Попытки внедрить непрерывную продувку или промывку импульсных линий привели к усложнению таких устройств и непроизводительному расходу воздуха или воды.

Количество задерживаемых отбросов (на решетках, ситах и пр.) определяют объемным способом. При наличии на станции непрерывного сброса отбросов в контейнеры объемный способ определения количества отбросов существенно упрощается; в журнале ежесменно записывают число полностью наполненных контейнеров.

При транспортерной подаче отбросов непосредственно в дробилки периодически (2 -3 раза в месяц) в течение суток отбросы собирают в контейнеры, а затем направляют на дробление.

Количество осадка, выгружаемого из песколовок, определяют объемным способом при наличии на очистной станции бункеров для обезвоживания и погрузки осадка на транспорт. При откачке осадка из песколовок непосредственно на песковые площадки осадок учитывают периодически (3 раза в месяц) путем подачи его в специальные мерные лотки. Количество осадка в лотках подсчитывают также объемным способом.

Количество механически обезвоженного и термически высушенного осадка определяют, обмеряя отвалы осадка на площадках складирования или подсчитывая заполненные отсеки склада хранения осадка.

Контроль расхода коагулянтов (извести и хлорного железа) чаще всего осуществляют специальными дозирующими устройствами. Горизонтальная плоская струя раствора коагулянта в дозаторах ВНИИ ВОДГЕО делится ножом на две части. Одна часть поступает в узел коагулирования, а другая часть (излишек) сливается снова в расходный резервуар. Расход раствора коагулянта можно измерять расходомерами постоянного перепада — ротаметрами, которые представляют собой вертикальную прозрачную трубу, внутренняя часть которой выполнена в виде расширяющегося кверху конуса. Внутри трубы находится подвижной элемент (поплавок), закрывающий часть сечения трубы. Потоком среды поплавок перемещается, открывая на определенную величину проходное сечение ротаметра. Поскольку перепад давления до и после поплавка постоянен, между расходом и площадью отверстия прибора сохраняется прямая зависимость. При измерении расхода раствора хлорного же-

леза поплавок и фланцы ротаметра должны быть изготовлены из кислотостойких материалов. Ротаметры выпускаются на расходы от 1 до 30 м³/ч.

Давление воздуха, газа, пара и прочих сред измеряют манометрами (включая дифманометры), вакуумметрами и мановакуумметрами. Небольшое давление и разрежение (до 2,9 кПа, или 300 мм вод. ст.) измеряют тягомерами. По принципу работы измерители давления и разрежения можно разделить на два типа: пружинные и жидкостные. Определение давления пружинными манометрами основано на изменении упругой деформации кольцевых, сильфонных и других пружин.

В жидкостных манометрах давление среды измеряют по разности уровней в двух сообщающихся сосудах, заполненных рабочей жидкостью. При этом один сосуд соединяется с пространством, давление которого измеряется, а второй — с атмосферой. В качестве рабочей жидкости применяются ртуть, спирт, четыреххлористый углерод, дистиллированная вода и пр. В общем виде измеряемое жидкостными манометрами давление определяют по формуле

$$P = h\,(\rho_1 - \rho_2),$$

где P — избыточное давление, кг/см²; h — разность уровней рабочей жидкости в сообщающихся сосудах жидкостного манометра, см; ρ_1 — плотность рабочей жидкости, кг/см³; ρ_2 — плотность среды, кг/см³.

При измерении давления воздуха или газа жидкостным манометром, в котором в качестве рабочей жидкости применяется дистиллированная вода, с достаточной для практики точностью можно считать, что $\rho_1 = 10^{-3}$ кг/см³, а $\rho_2 = 0$. Тогда уравнение упрощается и принимает вид

$$P = 10^{-3}\,h.$$

Температуру различных сред измеряют термометрами, которые по принципу действия классифицируются на четыре основных типа: термометры расширения, манометрические, сопротивления и термоэлектрические пирометры (термопары).

Контроль расхода хлора при обеззараживании сточных вод газообразным хлором осуществляется дозаторами хлора (хлораторами) различной конструкции. В комплект хлораторов входят ротаметры (см. выше) для измерения количества подаваемого газообразного хлора.

Концентрацию водородных ионов в сточных водах определяют pH-метрами, действие которых основано на измерении разности потенциалов на двух опущенных в воду электродах.

Контроль концентрации растворенного кислорода в очищенной воде, а также в аэротенках и регенераторах

может непрерывно осуществляться анализатором ЭГ-152-003, разработанным ВНИИ ВОДГЕО. Электрохимический датчик прибора представляет собой гальваническую ячейку в виде электродной пары (катод — сетка из золота, анод — диск из цинка), находящейся в сгущенном электролите. К золотому сетчатому катоду плотно прижата газопроницаемая мембрана из полимерной пленки толщиной до 60 мкм. Через мембрану, непроницаемую для молекул воды, свободно диффундируют молекулы кислорода из воды в электролит, в результате чего в цепи гальванической ячейки образуется ток, величина которого пропорциональна концентрации растворенного в сточной воде кислорода. После усиления и автоматической температурной коррекции диффузионный ток датчика регистрируется на диаграмме потенциометром типа ПСР. Прибор не пригоден для измерения концентрации растворенного кислорода в неподвижной и малоподвижной воде, так как скорость движения воды вдоль мембраны датчика не должна быть ниже 0,6 м/с. Постепенное обрастание мембраны биопленкой приводит к снижению диффузионного тока и, следовательно, к искажению показаний прибора. В связи с этим через каждые две недели летом и три недели зимой датчик необходимо вынимать и промывать мембрану этиловым спиртом.

Длительные испытания на московских очистных станциях показали, что анализатор ЭГ-152-003 имеет ряд недостатков: большая погрешность $\delta = \pm 0{,}6$ мг/л; сложность перезарядки ячейки; необходимость еженедельно проверять показания анализатора с данными лабораторного метода Винклера; недостаточная конструктивная надежность и пр. В связи с изложенным анализатор ЭГ-152-003 может быть рекомендован лишь в качестве индикатора для непрерывного определения концентрации растворенного кислорода в очищенной сточной воде и иловой смеси.

Предельный уровень стояния ила во вторичных отстойниках и илоуплотнителях контролируют сигнализаторами уровня, работающими по фотоэлектрическому принципу. Между лампой подсветки и фоторезистором ФСК-Г1 находится жидкая среда. При измерении оптической плотности жидкости величина фототока и напряжения на нагрузочном сопротивлении фоторезистора меняется. Когда уровень стояния ила во вторичном отстойнике (или илоуплотнителе) поднимается выше фотоэлектрического датчика, световой поток, падающий на фотосопротивление, уменьшается, в результате чего ток в цепи датчика изменяется и подается сигнал о высоком уровне стояния ила.

В настоящее время промышленность выпускает сигнализатор СУФ-42, который оснащен датчиком погружного типа с корпусом из нержавеющей стали. Стекла фоторезистора и источника света имеют гидрофобное покрытие. Сигнализатор СУФ-42 может применяться

как в первичных (датчик с базой 30 мм), так и во вторичных отстойниках (датчик с базой 50 мм). Разработано также многоточечное регулирующее устройство СУ-101 для упрощения системы контроля за уровнем ила (осадка) в нескольких отстойниках. Такое устройство позволяет поочередно (путем периодического опроса по заданной временной программе) подключать к одному измерительному блоку от 4 до 12 датчиков.

Уровень активного ила в нижнем иловом канале и уровень осадка в корыте вакуум-фильтра контролируют уровнемерами (см. выше).

Потери напора в песчаном фильтре определяют как разность пьезометрических высот воды, поступившей на фильтр, и профильтрованной воды (фильтрата).

Автоматизация работы очистных сооружений. Автоматический контроль и автоматическое регулирование процессов очистки сточных вод и обработки осадков необходимы: для бесперебойной работы сооружений в оптимальных режимах (или в режимах, близких к оптимальным); для получения очищенных сточных вод заданного качества; для повышения эффективности процессов очистки сточных вод и обработки осадков (снижения себестоимости очистки).

В последние годы как в СССР, так и за рубежом проводятся работы по созданию систем автоматического управления процессами очистки воды и обработки осадка. Исследуются возможности и разрабатывается аппаратура для непрерывного измерения основных параметров. Как указывалось выше, станции биохимической очистки сточных вод располагают более или менее надежными приборами лишь для измерения расходов, концентрации растворенного кислорода и уровня осадка (ила) в отстойниках (илоуплотнителях). Отечественными научно-исследовательскими организациями проводятся работы по созданию недостающих приборов для измерения некоторых важных параметров биохимического процесса очистки: концентрации органических примесей в сточной воде, дозы ила в аэротенках, регенераторах, отстойниках и концентрации взвешенных веществ в поступающей и очищенной сточных водах.

Приборы для определения биохимической потребности в кислороде (БПК) и химической потребности в кислороде (ХПК). Институтом ВОДГЕО был разработан на основе лабораторных респирометров прибор для определения БПК. Однако ввиду громоздкости и сложности прибора, а также из-за трудностей определения корреляционной зависимости между количеством израсходованного кислорода на окисление органических веществ в респирометре и величиной БПК (рассчитанной по стандартному методу) прибор широкого распространения не получил.

Количество органических загрязнений в сточной воде косвенно может быть оценено величиной ХПК. С целью упрощения и ускорения определения ХПК разработан полуавтомат-титрометр ТПЛ-3, основанный на потенциометрическом методе определения окисляемости воды бихроматом. Длительность одного анализа 30 мин. Освоение титрометра ТПЛ-3 для определения ХПК только начинается. Практика показала, что ТПЛ-3 необходимо усовершенствовать. Следует отметить, что упомянутые приборы не могут быть использованы в системе автоматического управления процессом очистки воды. Проблема создания отечественных промышленных средств для определения БПК и ХПК сточных вод пока остается нерешенной.

Приборы для определения дозы ила и концентрации взвешенных веществ. Дозу (концентрацию) активного ила, как показали исследования физико-химических свойств ила, можно определить оптическими методами. При небольших концентрациях ила поглощение света, проходящего через кювету с исследуемым илом, прямо пропорционально концентрации ила, т. е. действует закон Ламберта—Бера. При повышении концентрации ила сверх определенной величины прямая пропорциональная зависимость нарушается. Это свойство активного ила (как биологической суспензии) должно быть учтено при разработке приборов, определяющих дозу ила. Таким требованиям удовлетворяет измеритель оптической плотности (ИОП), в котором применены: светофильтр, поглощающий излучение в видимой части спектра; фоторезистор ФТГ-2А, наиболее чувствительный в инфракрасной области. Испытаниями установлено, что оптическая плотность активного ила зависит от концентрации ила и не зависит от цветности жидкой среды при измерениях плотности в инфракрасной части спектра. Погрешность ИОП сравнительно небольшая — 0,1 г/л. До настоящего времени ИОП применяли в основном в лабораторных условиях. В 1974 г. на московских очистных станциях для определения концентрации активного ила испытывали мутномер М-101 (с проточным и погружным датчиками). Мутномер М-101 можно применять для ориентировочного определения концентрации взвешенных веществ в сточной воде в пределах от 50 до 150 мг/л с погрешностью ±30 мг/л.

По сооружениям механической очистки воды можно автоматизировать: распределение количества поступающей воды между однотипными эксплуатационными единицами; выгрузку осадка из песколовок (по временному принципу или по уровню осадка при наличии датчика); удаление осадка из первичных отстойников (по временному принципу или по уровню осадка).

По сооружениям биологической очистки воды, помимо распределения количества поступающей воды между экс-

плуатационными единицами, можно автоматизировать регулирование концентрации растворенного кислорода в аэротенках (при условии устранения указанных выше недостатков анализатора ЭГ-152-003) и уровня ила во вторичных отстойниках.

По сооружениям третичной очистки (доочистки) воды можно автоматизировать работу фильтров (вывод фильтра на промывку при достижении определенных значений потерь напора и скорости фильтрации).

По сооружениям обработки воды можно автоматизировать заданные пределы температуры сбраживаемого осадка в метантенках. Из-за отсутствия приборов для определения влажности сырого осадка, уплотненного активного ила, механически обезвоженного и термически высушенного осадка не могут быть автоматизированы многие технологические операции.

ПОРЯДОК ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

При изложении схем контроля технологического процесса на эксплуатационных очистных сооружениях в качестве примеров работающих сооружений использованы поля орошения и фильтрации, станции аэрации и водоем.

Контроль работы полей орошения, полей фильтрации и очистных прудов. При нормальной эксплуатации полей орошения технологический контроль их работы ведут по следующей схеме.

Объекты наблюдений:

сточная вода, поступающая из города;

очищенная сточная вода, дренажная вода, вода осушительных канав, общий сток с полей фильтрации перед выпуском в водоем;

вода очистных прудов по ходу движения.

Вода, взятая из перечисленных объектов, подвергается физико-химическому и бактериологическому анализам. Периодичность контроля:

сточную воду анализируют 2 раза в месяц, причем расписание взятия проб составляют так, чтобы в течение года получить характеристику состава поступающей сточной воды по всем дням недели, включая и праздники; для анализа отбирают часовые среднесуточные пробы с одновременным измерением температуры протекающей воды и воздуха;

очищенную воду берут 3 раза в месяц по главным осушительным канавам;

воду очистных прудов анализируют в течение летнего сезона с интервалом в 5—7 сут.

Пробы берут обычно на водосливах (кроме растворенного кислорода) при перепуске воды с верхних ступеней на нижние с одновременным измерением высоты переливающегося слоя воды для определения нагрузки на 1 га площади пруда.

Контроль работы станций аэрации. По ходу движения воды контроль осуществляется на всех стадиях очистки для регулирования процесса, а также количественного и качественного учета работы отдельных сооружений. Наиболее сложна схема контроля на станциях аэрации с полной биохимической очисткой как по количеству наблюдаемых объектов, так и по частоте взятия проб и полноте анализов. Контроль станций, оборудованных биофильтрами, аэрофильтрами или состоящих только из сооружений предварительной очистки, можно легко построить по приводимой ниже схеме для станции полной биохимической очистки.

Объекты наблюдений, частота контроля и перечень контрольных анализов. По ходу движения сточной воды контроль осуществляется на всех стадиях очистки для регулирования процесса и количественного и качественного учета работы отдельных сооружений. Ниже предлагаются примерные схемы контроля работы сооружений. Они могут быть изменены в соответствии с местными условиями.

I. Сточная вода, поступающая на станцию (натуральная проба), осветленная в первичных отстойниках, очищенная вода и вода водоемов. Полный санитарный анализ делают один раз в декаду.

Схема 1. Полный санитарный анализ вод сточных, очищенных и водоемов:

температура, цвет, реакция среды, прозрачность, оседающие вещества по объему и массе, взвешенные вещества и потеря при прокаливании, плотный остаток и потеря при прокаливании, азот общий, аммонийный, нитриты, нитраты, окисляемости перманганатная, бихроматная (ХПК), биохимическая потребность в кислороде ($БПК_5$, $БПК_{полн}$), стойкость в процентах, растворенный кислород, хлориды, свободный хлор, фосфаты, общий фосфор;

специфические ингредиенты, характеризующие промышленные сточные воды — железо, медь, хром, кобальт, никель, цинк, кадмий, сульфаты, фенолы, цианиды, сульфиды, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), эфирорастворимые вещества, нефтепродукты;

бактериологический анализ общего числа бактерий, растущих на мясопептонном агаре (МПА); числа бактерий, растущих на среде ЭНДО; гельминты.

Схема 2. Сокращенный анализ сточных и очищенных вод:

степень прозрачности, реакция среды, взвешенные вещества и потеря при прокаливании;

растворенный кислород (очищенная вода), $БПК_5$, ХПК.

II. Решетки и дробилки. Один раз в месяц анализируют отбросы в среднесуточной или посменной пробе. При наличии дробилок делают механический анализ отбросов по крупности после дробления. Анализ отбросов включает: влажность, гигроскопическую влажность, зольность, сортировку отбросов по составу, среднюю плотность.

III. Песколовки. Один раз в месяц анализируют осадок из песколовок по следующей схеме: влажность, гигроскопическая влажность, зольность, средняя плотность, содержание песка в осадке, рассев песка по фракциям.

IV. Преаэраторы и биокоагуляторы. Один-два раза в декаду контролируют дозу активного ила, взвешенные вещества и $БПК_5$ в отстоенной воде.

V. Первичные отстойники. Сточную воду до и после отстойников анализируют 1 раз в декаду по схеме 1 или 2 (в среднесуточных пробах). Дополнительно делают анализы для характеристики степени задержания осадка: осадок по объему (за 2 ч отстаивания) и осадок по массе. В осадке из отстойников определяют следующие показатели: влажность, гигроскопическую влажность, зольность, частицы по крупности (на ситах), содержание песка.

По сокращенной схеме определяют только влажность.

VI. Илоуплотнители. Систематически (не реже 3 раз в неделю) контролируют концентрацию ила в иловой смеси, подаваемой на уплотнение: 1 раз в декаду определяют влажность уплотненного ила и вынос взвешенных веществ в сливной воде.

VII. Метантенки. При каждой загрузке и выгрузке отбирают порцию осадка для определения влажности и зольности. Систематически (не реже 2 раз в декаду) анализируют иловую жидкость. Ежесуточные порции осадка после установления влажности собирают и анализируют 1 раз в квартал на содержание органических компонентов. Количественный анализ газа делают 1 раз в месяц. При нарушении процесса в отдельных метантенках контрольные анализы производят чаще. При анализе иловой жидкости определяют: летучие жирные кислоты (общее количество); щелочность и азот аммонийных солей. Анализ осадка и ила, поступающего в метантенки и выгружаемого после брожения, ведут по полной или сокращенной схеме в зависимости от целей контроля. Полный анализ: влажность, гигроскопическая влажность, зольность, вещества, экстрагируемые эфиром и смесью этилового спирта с бензолом, углеводы (геми- и альфа-целлюлоза), общий азот, белковый азот, фосфор, СПАВ, специфические ингредиенты, гельминты.

Сокращенный анализ: влажность, гигроскопическая влажность, зольность.

Анализ газа брожения: полный — метан, углекислота, водород, кислород, азот, сероводород; сокращенный — метан, углекислота.

VIII. Уплотнители сброженного осадка. Систематически (2 раза в день) контролируют уровень (эрлифт) осадка. При этом на глубине 1,5—2 м концентрация сухого вещества в надиловой жидкости должна быть не более 3 г/л.

Ежесуточно определяют взвешенные вещества в сливной воде (или сухой остаток); раз в декаду анализируют количество поступающего и уплотненного осадка, 2 раза в декаду — промывной воды.

Анализ сливной и промывной воды: взвешенные вещества, сухой или плотный остаток, $БПК_5$. Анализ осадка: влажность, зольность, щелочность, содержание песка, удельное сопротивление фильтрации.

IX. Вакуум-фильтры и барабанные сушилки. Частота контроля зависит от степени налаженности работы сооружений, но должна производиться не реже раза в декаду. Пробы всех видов осадков отбирают ежечасно в течение суток.

Качество применяемых коагулянтов, т. е. содержание активных веществ в хлорном железе и гашеной извести, определяют не реже раза в неделю и в каждой новой порции перед ее использованием. Степень коагуляции осадка проверяют не реже раза в неделю, обязательно при использовании новой партии коагулянтов и при пуске сооружений в работу после остановки. Не реже раза в декаду анализируют фильтрат (пробы среднесуточные), определяют pH, взвешенные вещества, $БПК_5$ и плотный остаток.

Анализы поступающего на фильтры осадка, кэка и сухого осадка включают: влажность, гигроскопическую влажность, зольность, степень коагуляции осадка, удельное сопротивление фильтрации, азот, фосфор, специфические ингредиенты, яйца гельминтов и их жизнеспособность (в кэке после вакуум-фильтрации).

X. Аэротенки, вторичные отстойники. Один раз в декаду производят анализ сточной воды до и после сооружений по схеме 1 или по сокращенной схеме. Ежесуточно непрерывно автоматическим пробоотборником отбирают очищенную воду и анализируют посменно с определением взвешенных веществ; 1—2 раза в сутки контролируют содержание растворенного кислорода в единовременной пробе очищенной воды; 1 раз в сутки определяют дозу активного ила в аэротенках, каналах, регенераторах.

Периодически (2 раза в декаду) контролируют качество активного ила: дозу ила в объемных и массовых долях, иловый индекс и кривую скорости оседания, простейшие организмы, потребность в кислороде. Один раз в месяц определяют: гигроскопическую влажность, зольность, общий азот, фосфор. Кроме того, 1 раз в месяц делают гельминтологический анализ.

XI. Сооружения доочистки биологически очищенных сточных вод. Барабанные сетки, песчаные фильтры. Два-три раза

в месяц определяют содержание взвешенных веществ в воде, поступающей и выходящей с барабанных сеток. Один раз в месяц отбирают и анализируют промывную воду и состав задержанных отбросов. Один раз в декаду производят полный анализ (в среднесуточных пробах) поступающей и выходящей с фильтров воды по схеме 1 или по сокращенной схеме. Непрерывно в течение суток отбирают воду после фильтров и определяют степень прозрачности.

Периодически анализируют промывную воду. Каждый месяц контролируют загрузку фильтра. Определяют остаточные загрязнения по слоям загрузки на каждом фильтре. При загрузке фильтра новой партией песка делают рассев песка на ситах и определяют содержание фракций различной крупности.

Хлораторная. При контроле периодически, но не реже 1 раза в месяц, определяют хлропоглощаемость очищенных сточных вод. Количество остаточного хлора определяют не реже 4—5 раз в сутки.

Быстроток-аэратор. Ежедневно определяют содержание растворенного кислорода после быстротока-аэратора. Периодически контролируют содержание растворенного кислорода в начале и конце быстротока для выяснения эффекта насыщения очищенных сточных вод.

XII. Контроль состояния водоема. Водоем, принимающий очищенные сточные воды с очистных сооружений, находится под контролем санитарного надзора, который требует соблюдения определенных норм качества спускаемой воды в зависимости от вида водопользования водоема. Однако для учета влияния на водоем спускаемых очищенных сточных вод на станциях анализируют речную воду выше спуска очищенных сточных вод со станции и ниже спуска после полного смешения речных и очищенных вод. Периодичность взятия проб зависит от поставленной задачи (но не реже 1 раза в месяц). Анализ речной воды в зависимости от местных условий делается по схеме 1 или по сокращенной схеме.

Глава 2. ОТБОР ПРОБ ПРИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ

Отбор проб. Оценка работы сооружений основывается на анализе средних проб за определенный промежуток времени. Обычно используются среднесуточные пробы. Для определения состава поступающих, осветленных и очищенных сточных вод пробы отбирают в пункте возможно полного смещения и отсутствия условий для оседания взвешенных веществ каждый час в течение суток в отдельные склянки с широким горлом (не менее 35 мм) вместимостью 250—300 мл и доставляют в лабораторию. Используемую посуду тщатель-

но моют. Стеклянные и полиэтиленовые бутыли — концентрированной соляной кислотой (технической) и синтетическими моющими средствами (за исключением посуды, применяемой для анализа нефтепродуктов). Сильно загрязненные стеклянные бутыли моют хромовой смесью (к 35 мл насыщенного водного раствора бихромата калия осторожно приливают при перемешивании 1 л концентрированной серной кислоты). Для удаления реактива бутыли тщательно промывают водопроводной водой, а затем ополаскивают дистиллированной водой, дают воде стечь и при необходимости высушивают. Перед отбором проб посуду ополаскивают несколько раз отбираемой водой и нумеруют несмывающейся краской. Смешивать отдельные пробы желательно пропорционально притоку сточных вод, поступающих на станцию.

Отбор проб воды, загрязненной нефтепродуктами, имеет особенности, связанные с различными формами нахождения нефтепродуктов в воде (растворенные, эмульгированные, адсорбированные на нерастворимых взвесях и осадках, плавающие в виде пленки или слоя). Если нефтепродукты находятся в виде пленки, то для отбора пробы применяют специальный прибор с бумажным фильтром, и результаты анализа выражают в миллиграммах нефтепродуктов на 1 м^2 поверхности.

Общей называют пробу с поверхностной пленкой и прилегающим к ней слоем воды, высота которого равна высоте устройства для отбора пробы. Результаты анализа выражают в миллиграммах нефтепродуктов на 1 л воды. Место для отбора проб выбирают с максимальным поверхностным завихрением, по возможности в конце этого участка. Для отбора пробы сточных вод, загрязненных нефтепродуктами, лучше всего применять сухие широкогорлые стеклянные банки с притертой пробкой. При отсутствии банок можно использовать стеклянные бутыли, пластмассовые желательно не применять. Бутыли при отборе проб не ополаскивают.

При анализе промышленных сточных вод отбирают часовые пробы (в течение смены, суток) или серийные пробы по предварительно разработанному плану. Определяют максимальное и минимальное количество сточных вод за сутки и суточное изменение качества воды. По мере надобности берут согласованные по времени пробы в различных местах потока. Продолжительность прохождения сточной воды между отдельными пунктами отбора определяют при помощи индикаторных веществ (краски, меченые атомы и т. п.).

Для отбора проб и анализа очищенной воды (особенно после сооружений доочистки) можно рекомендовать централизованную подачу ее в лабораторию. В этом случае необходимо создать скорость движения воды в трубопроводе не менее 0,2 м/с. Трубопровод должен быть изготовлен из винипласта или полиэтилена, исключаю-

щих коррозию и обрастание. Для отбора проб очищенной воды применяют автоматические пробоотборники (рис. 4). Приборы устанавливают в специальном помещении площадью 2,5×2,5, высотой 2,2 м. В отводном канале станции на уровне 50 см ниже зеркала воды прокладывают подающую трубу диаметром 30 мм, по которой в помещение непрерывно поступает очищенная вода Пробы очищенной воды для определения растворенного кислорода отбирают из отводного канала станции 2 раза в сутки (утром и вечером) и сразу анализируют. При отборе проб измеряют температуру воды.

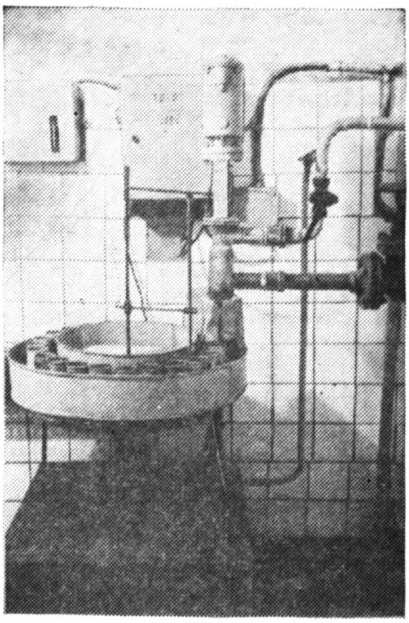


Рис. 4. Пробоотборник для почасового автоматического отбора проб конструкции В. В. Карташова и А. А. Сычева

Отбросы с решеток собирают в тарированную металлическую емкость и взвешивают ее по мере заполнения. Для анализа отбирают среднюю пробу за сутки. Средние пробы осадка из песколовок отбирают 1—2 раза в месяц в течение суток в песковом канале, куда откачивается осадок из песколовки. Отобранные в канале пробы осадка доставляют в лабораторию.

Для анализа осадка из первичных отстойников берут сменные и среднесуточные пробы по группам и отдельным отстойникам. В течение смены каждые 5 мин во время выпуска осадка берут 100—150 мл пробы и выливают в общее ведро. Количество проб и продолжительность выпуска осадка регистрируют.

Ход процесса очистки воды в аэротенках контролируют определением дозы активного ила и его качества, а также содержанием растворенного кислорода в смеси жидкости и ила. Дозу активного ила отбирают в сборных каналах или распределительных чашах вторичных отстойников в количестве 250—300 мл 1 раз в сутки или через 4 ч в дни полного анализа воды. Периодически контролируют дозу ила и содержание растворенного кислорода во всех аэротенках.

Для взятия проб на растворенный кислород в очищенной воде и аэрационных сооружениях рекомендуется прибор, показанный на рис. 5. Для взятия пробы воды в него помещают узкогорлую склянку вместимостью 250—300 мл с притертой пробкой (рис. 5, *а*), а для

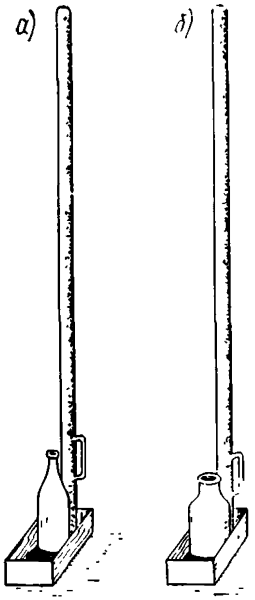


Рис. 5. Прибор для взятия проб растворенного кислорода
а — для воды; *б* — для ила

смеси воды с илом — широкогорлую склянку вместимостью 500 мл (рис. 5, *б*), в которую предварительно наливают 5 мл 10%-ного раствора сернокислой меди. Для характеристики активного ила берут такую разовую пробу воды с илом, чтобы в ней содержалось около 20 г сухого вещества. Пробы из метантенков отбирают в верхней части или со дна из крана на трубопроводе во время откачивания осадка. Пробы отбирают в течение смены небольшими объемами по 200—400 мл и сливают в ведро. По окончании отбора пробу тщательно перемешивают и отделяют около 1 л для анализа.

Сток с иловых площадок характеризуется анализом единовременных проб из дренажных выпусков. Для характеристики степени подсушивания осадка на иловых площадках отбирают средние пробы осадка по глубине слоя в различных местах залитых площадей. Места отбора проб (створы) на водных объектах устанавливают по согласованию с органами Санитарного надзора и рыбоохраны в соответствии с требованиями пунктов 18, 19 и 24 Правил охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами. Пробы воды отбирают из водоемов на 500—1000 м выше спуска сточных вод и ниже по течению реки в пункте наиболее полного смешения сточных вод и речной воды, причем стараются отобрать пробы в местах с установившейся, спокойной поверхностью.

Если необходимо получить характеристику разных мест поперечного сечения потока, пробы отбирают с различных глубин данного створа. Такой отбор обычно сопровождается измерением скорости течения в отдельных пунктах взятия проб. Пробы для определения растворенного кислорода вынимают батометром на глубине 0,5 м от поверхности воды. При взятии проб измеряют температуру воды.

Транспортирование, хранение и консервирование проб. Необходимо принимать все меры для того, чтобы сократить время между отбором пробы и ее анализом. Наиболее благоприятным условием является расположение аналитической лаборатории недалеко от места отбора проб. Транспортировать пробы следует быстро и осто-

рожно. Пробы воды перевозят в ящиках с гнездами, стенки которых обиты войлоком. В лабораторию станции пробы доставляют в ящиках с 4—6 гнездами. Время хранения проб 1 сут, наилучший способ хранения сточной воды, активного ила и осадка — при температуре не выше 3° С. К анализу приступают после того, как температура воды сравняется с температурой помещения.

Часть пробы, предназначенной для определения окисляемости перманганатной и бихроматной, азота аммонийных солей, общего азота, консервируют 25%-ным водным раствором серной кислоты (2 мл на 1 л). К другой порции, предназначенной для определения взвешенных веществ, азотной и азотистой кислот, прибавляют хлороформ (2 мл на 1 л). К пробе, предназначенной для определения БПК, никакие консервирующие вещества не прибавляют. Ее следует сохранять до смешения при низкой температуре (3° С), так как при температуре 20° С через 6 ч БПК может измениться от 10 до 40%. Пробы воды, содержащие большое количество нефтепродуктов, не консервируют. При определении нефтепродуктов следует обработать всю пробу. При экстракции ополаскивается экстрагентом и сосуд для отбора пробы.

Подготовка пробы к анализу. Почасовые пробы сточной воды размещают в порядке отбора, т. е. по часам. Отмечают отклонение от обычного вида (цвет, запах, наличие нефти, резкие изменения количества осадка и т. п.). При больших отклонениях могут быть проведены соответствующие определения в часовых пробах воды. Затем составляют среднесуточную пробу путем смешивания равных количеств (100—150 мл жидкости) из часовых проб. При большом коэффициенте неравномерности притока пробы следует смешивать пропорционально количеству поступающей сточной воды по часам. После этого среднюю пробу анализируют. Большинство определений делают в натуральной воде, некоторые определения — в отстоенной (в течение 2 ч) и часть — в фильтрованной (через бумажный фильтр). В натуральной сточной воде, поступающей на очистные сооружения, определяют: температуру, цветность и степень прозрачности; взвешенные вещества, оседающие вещества (по объему и по массе) и потерю при прокаливании, $БПК_5$, ХПК, общий азот, общий фосфор, эфироизвлекаемые вещества, нефтепродукты, летучие фенолы, СПАВ, металлы.

В отстоенной в течение 2 ч воде определяют: окраску, прозрачность, pH, азот аммонийных солей, нитритов и нитратов, если качественная реакция дала положительные результаты; хлориды, окисляемость, $БПК_5$ и $БПК_{полн}$, фосфаты, загниваемость (стойкость в процентах), сульфаты. В фильтрованной воде определяют плотный остаток.

Для характеристики отбросов с решеток среднюю (сменную или суточную) пробу сортируют по составу: текстиль, бумага, овощи, отходы с боен и пр. Часть средней пробы выделяют для определения влажности и зольности. Пробы осадка из песколовок и первичных отстойников смешивают пропорционально количеству выгруженного осадка. Пробы осадка хранят в прохладном месте не более суток.

Сухой осадок после определения влажности тщательно соскабливают с чашки ланцетом (затем сметают щеточкой) и собирают в течение 10 дней в одну банку с крышкой. Если в чашке после определения влажности остается 5—6 г сухого вещества (осадок первичных отстойников, уплотненный ил и др.), из нее берут четвертую часть осадка, которую также тщательно соскабливают и переносят в одну чашку. Осадок измельчают на мельнице (для отбросов с решеток употребляют добавочно ножницы). Крупность помола должна быть такой, чтобы осадок просеивался через сито с отверстиями диаметром 2—3 мм. Обычно после измельчения осадок протирают через сито рукой в перчатке в вытяжном шкафу или измельчают в гомогенизаторе.

В воде из первичных отстойников определяют те же показатели, что и в поступающей сточной воде. Пробы активного ила отфильтровывают под вакуумом на воронке Бюхнера через тонкий слой ваты и марли. Осадок влажностью около 85—90% распределяют тонким слоем на стекле и подсушивают на водяной бане или в сушильном шкафу, лучше в токе теплового воздуха при температуре 60° С.

Воздушно-сухой ил растирают в ступке, просеивают через сито с отверстиями диаметром 0,5 мм, снова растирают и просеивают через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм. Перед взятием навески для анализа исследуемый образец осадка или ила (20—40 г) тщательно перемешивают стеклянной палочкой, разравнивают тонким слоем на листе глянцевой бумаги и делят двумя перпендикулярными чертами на четыре равные части. Две противоположные части соединяют вместе, перемешивают и вновь делят на четыре части, из них две противоположные части снова соединяют (квартуют). Таким образом, пробу уменьшают до 5—6 г и из нее берут навески для анализа. Из этих проб составляют месячные и квартальные пробы осадков для полного анализа.

Навески для всех определений надо брать по возможности одновременно из-за гигроскопичности продукта. Пробу иловой жидкости из метантенков перед анализом фильтруют через складчатый фильтр или гигроскопическую вату, иногда прибегают к центрифугированию. Все показатели определяют из одной и той же порции отфильтрованной жидкости. Пробу осадка перед анализом предварительно высушивают в чашке на водяной бане, и в отдельной навеске определяют влажность. Высушенную пробу измельчают как описано выше.

Выражение результатов анализа. Результаты анализа обычно выражают в миллиграммах на литр (мг/л). Если концентрация менее 1 мг/л, результаты удобнее выражать в микрограммах на литр (мкг/л); если концентрация более 10 000 мг/л, результаты выражают в процентах, причем 1% эквивалентен 10 000 мг/л. Молярная концентрация (молярность) — число грамм-молекул растворенного вещества в 1 л раствора — обозначается через М, например 0,5 М — полумолярный раствор.

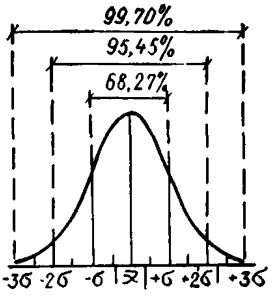


Рис. 6. Кривая Гаусса

Нормальная концентрация (нормальность) — число грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора — обозначается через н., например 2 н. — двунормальная концентрация (2 г-экв/л).

Большое значение имеет точность данных анализа. В отчете должны быть приведены только те данные, точность которых гарантирована точностью метода, а не просто подсчитанные арифметически.

Статистическая обработка результатов. Стандартное отклонение δ. При серийных опытах, производимых в одинаковых условиях, отклонения выражают графически нормальной кривой Гаусса (рис. 6). Форма кривой определяется двумя статистическими параметрами:

а) средним значением $\bar{x}$ при n наблюдениях;

б) стандартным отклонением δ, которое определяет ширину кривой:

$$\delta = \pm \sqrt{\sum (x - \bar{x})^2/(n-1)},$$

где $(x - \bar{x})$ — абсолютная ошибка отдельных измерений (68,27% наблюдений в пределах $\pm 1\delta$; 95,45% — $\pm 2\delta$; 99,70% — $\pm 3\delta$). Эти пределы можно выразить точнее при возрастании n (числа наблюдений).

Стандартное отклонение обычно выражается в миллиграммах на литр. В некоторых случаях оно может быть охарактеризовано коэффициентом вариации C_V (отношение стандартного отклонения к среднему значению $\bar{x}$), выраженным в %:

$$C_V = 100 \quad \delta/\bar{x}.$$

Применение стандартного отклонения. Если стандартное отклонение δ при n измерений равно $\bar{x}$, то 95% вероятности того, что истинное значение будет находиться в пределах $\bar{x} \pm 1{,}96\delta/\sqrt{n}$.

Эта область кривой носит название «95%-ный интервал». Точность результатов в этом пределе наибольшая.

Если стандартное отклонение неизвестно или произведено малое количество измерений, 95%-ный интервал выразится формулой

$$\bar{x} \pm t\delta/\sqrt{n},$$

где

n	2	3	4	5	10	∞
t	12,71	4,3	3,18	2,78	2,26	1,96

Использование величины t позволяет ограничиться малым количеством серийных проб. Разница между большим и малым количеством серийных проб тесно связана со стандартным отклонением. Когда ошибки измерения соответствуют кривой Гаусса, стандартные отклонения характеризуются фактором dn, значения которого равны:

n	2	3	4	5	6
dn	2,77	3,32	3,63	3,86	4,03

Использование этого показателя позволяет установить неправильность проведения анализа, ошибки наблюдений и другие нестандартные отклонения.

Графическое изображение результатов. Существуют пять правил построения графиков:

1. Независимую переменную наносят на ось x (абсцисса), а зависимую — на ось y (ордината).

2. Шкалы должны быть нанесены так, чтобы любое значение можно было легко найти на графике.

3. Кривая должна занимать по возможности бóльшую часть графика.

4. Шкалы должны быть выбраны так, чтобы перегибам кривой соответствовали определенные числовые значения.

5. При прочих равных условиях надо так построить график, чтобы линия его приближалась на отдельных участках к прямой.

В названии графика следует указать, какую зависимость он выражает, показать условные обозначения и условия опыта.

Метод наименьших квадратов. Если функциональная зависимость между двумя величинами выражена четко, на графике получается плавная кривая. Часто при обработке опытных данных пользуются методом наименьших квадратов. Этот метод весьма объективен. При прямолинейной зависимости между величинами пользуются уравнением прямой:

$$y = mx + b.$$

Наклон прямой определяется величиной m, а расстояние от 0 по оси y — величиной b (b=const):

$$m = [n\Sigma xy - \Sigma x\Sigma y]/[n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2];$$
$$b = [\Sigma x^2\Sigma y - \Sigma x\Sigma xy]/[n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2],$$

где суммируется n — количество измерений.

Пример. Для построения графика имеются данные:

x	y	x^2	xy
0,1	29,8	0,01	2,98
0,2	32,6	0,04	6,52
0,3	38,1	0,09	11,43
0,4	39,2	0,16	15,68
0,5	41,3	0,25	20,65
0,6	44,1	0,36	26,46
0,7	48,7	0,49	34,09
Σ=2,8	273,8	1,4	117,81

Примечание: x — коэффициент поглощения, y — концентрация раствора. Находим сумму (Σ) x и y, x^2 и xy. Затем подставляем эти значения в формулы m и b (n=7);

m=[7(117,81)—2,8(273,8)]/[7,(1,4)—(2,8)²]≈9,6; b=[1,4(273,8)—2,8(117,81)]/[7(1,4—(2,8²)]=27,27.

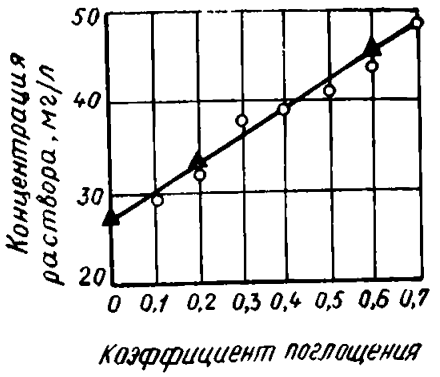


Рис. 7. Результаты анализов, обработанных по методу наименьших квадратов (кружком обозначены экспериментальные данные, треугольником — вычисленные значения)

Чтобы провести прямую, выбираем три точки: x=0; 0,2; 0,6, где y_0=29,6 (0)+27,27=27,27; y_1=29,6 (0,2)+27,27=33,19; y_2=29,6 (0,6)+27,27=45,04.

Вычисленные данные наносим на графике (рис. 7). Точки, полученные путем вычисления, лежат на одной прямой. Если опытные данные резко отклоняются от этой прямой, значит в анализе имеется ошибка.

Глава 3. МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СТОЧНЫХ ВОД

ТЕМПЕРАТУРА

Температура воды измеряется только при взятии пробы термометрами с ценой деления 0,1° С. Для определения температуры на месте взятия пробы 1 л воды наливают в сосуд. Нижнюю часть термометра погружают в воду и через 5 мин отсчитывают показания,

держа его вместе с сосудом на уровне глаз. Удобно пользоваться термометром, вставленным в специальную металлическую оправу, которая оканчивается цилиндрическим резервуаром, заполненным исследуемой водой. Одновременно с измерением температуры воды регистрируют температуру воздуха. Точность определения ±0,5° С.

ЦВЕТНОСТЬ

Цветность вод, содержащих большие количества взвешенных веществ, определяют после отстаивания или фильтрования. Объективно определить цветность пробы довольно трудно; если определить цвет нельзя, оттенок и интенсивность описывают словесно. В качестве основного применяется визуальный метод просмотром слоя (на белом фоне) исследуемой воды толщиной 10 см. Кроме того, цветность определяют сравнением стандартных растворов хлороплатината калия и хлорида кобальта. При определении цветности пробы не консервируют. Определение проводят через два часа после отбора пробы.

Визуальное определение. Пробу воды наливают в цилиндр с ровным, плоским дном. Высота столбика воды должна быть 10 см. Рассматривают пробу в цилиндре сверху на белом фоне при рассеянном дневном освещении; рядом помещают такой же цилиндр с дистиллированной водой. Результат определения описывают словесно с указанием оттенка и интенсивности окрашивания (бесцветная, зеленоватая, слабо-желтая, бурая и т. д.). В воде, очищенной в аэротенках, иногда наблюдается специфический блеск, который отмечается термином «блестящая вода». В водах, спускаемых в водоем, определяют степень разбавления (дистиллированной воды), при которой слой воды толщиной 10 и 20 см не обладает окраской. Отстоявшуюся жидкость разбавляют дистиллированной водой, и слой толщиной 10 см сравнивают со слоем 10 см разбавляющей воды в одинаковых по свету цилиндрах. Если цвет заметен, разбавление увеличивают до исчезновения разницы в окраске.

Определение методом сравнения с искусственными стандартами. Принцип. Исследуемую воду сравнивают со стандартным раствором смеси хлороплатината калия и хлорида кобальта или бихромата калия и сульфата кобальта. Окраска воды, соответствующая окраске раствора, который содержит 0,1 мг платины в 1 мл, называется градусом цветности.

Мешающие влияния. Определению мешает мутность. Ее влияние снижают фильтрованием пробы через стеклянный фильтр № 4 или центрифугированием. В журнале надо указать способ предварительной обработки пробы.

Аппаратура. Цилиндры бесцветного стекла вместимостью 100 мл.

Реактивы. Стандартный раствор 1. Растворяют 1,246 г K_2PtCl_6 и 1 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в 100 мл концентрированной HCl, объем доводят до 1 л. Раствор хранят в темноте, срок годности раствора 1 год. Ниже указаны градусы цветности, соответствующие объемам стандартного раствора, к которым добавляют дистиллированную воду до 100 мл:

Объем стандартного раствора, мл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16
Градус цветности	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70	80

Ход определения. В ряд цилиндров отмеривают пипеткой 1, 2, 3 мл и т. д. стандартного раствора 1 и доводят дистиллированной водой до 100 мл. С окрасками полученных стандартных растворов сравнивают цвет пробы, рассматривая ее в цилиндре сверху вниз. Если интенсивность цвета выходит за пределы шкалы, пробы надо соответственно разбавить дистиллированной водой, взять 100 мл разбавленной пробы и вновь произвести сравнение. Результаты сравнения пересчитывают с учетом разбавления.

Стандартный раствор 2. Приготовляют следующие растворы:

а) 0,0875 г $K_2Cr_2O_7$ и 2 г $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в 1 л дистиллированной воды, подкисленной 1 мл концентрированной H_2SO_4;

б) к 1 л дистиллированной воды добавляют 1 мл концентрированной H_2SO_4. Смешением растворов *а* и *б* в соотношениях, указанных ниже, получают шкалу цветности, которую следует хранить в темноте. Срок годности 2—3 мес.

Раствор *а*, мл	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16
Раствор *б*, мл	99	98	97	96	95	94	92	90	88	86	84
Градус цветности	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80

Ход определения. В ряд цилиндров последовательно отмеряют 1, 2, 3 мл стандартного раствора *а* и доводят до 100 мл раствором *б*. Затем анализ продолжают так же, как и со стандартным раствором 1.

ПРОЗРАЧНОСТЬ

Аппаратура. Прозрачность сточной воды определяют в цилиндрах Снеллена, при отсутствии последних удобней всего пользоваться широким цилиндром (диаметр 5—7 см) с плоским дном со шкалой 30—50 см, разделенной на линейные миллиметры.

Такой цилиндр можно изготовить из цилиндров для биологических препаратов, отрезав дно и приклеив к нему пришлифованную стеклянную пластинку.

Ход определения. Испытуемую воду наливают в цилиндр, под который на расстоянии 2 см от дна цилиндра подложен текст, напечатанный шрифтом Снеллена № 1 (прил. 6). Избыток воды спускают сифоном, доходящим до дна, при непрерывном помешивании до тех пор, пока можно будет прочесть текст. Определение следует производить в светлой комнате, но не на солнечном свету. Высоту столба жидкости отсчитывают по шкале или измеряют линейкой с миллиметровой шкалой. Доливают еще раз взболтанную жидкость и повторяют определение. Результат выражают в сантиметрах как среднее арифметическое двух определений.

РЕАКЦИЯ СРЕДЫ (pH)

Под активной реакцией (pH) подразумеваются кислотные и щелочные свойства водной среды, обусловленные концентрацией в воде ионов водорода (H^+) и гидроксила (OH^-). Условная величина pH равна отрицательному десятичному логарифму концентрации водородных ионов. Для воды с нейтральной реакцией $pH = -\lg 10^{-7}$. Если вода имеет кислую реакцию, то pH меньше 7; при щелочной реакции pH больше 7. Электрометрическое определение pH со стеклянным электродом основано на том, что изменение значения pH на единицу в определенной области концентраций водородных ионов вызывает изменение потенциала электрода на 58,1 мВ при температуре 20° С. Результат определения зависит от температуры, оптимальная температура 20° С.

Электрометрическому измерению не мешают окраска, мутность, взвесь, свободный хлор, присутствие окисляющих или восстанавливающих веществ или повышенное содержание солей в пробе. Точность электрометрического определения снижается при пользовании загрязненными электродами. Для исследования сильно загрязненных проб следует иметь отдельный электрод, применяемый только для этой цели. Если необходимо обезжирить электрод, то пользуются куском тонкой материи, смоченной эфиром или раствором синтетического моющего средства. Затем несколько раз промывают электрод дистиллированной водой, вытирая его каждый раз для удаления обезжиривающего вещества. При необходимости электрод регенерируют погружением на 2 ч в 2%-ный водный раствор соляной кислоты с последующей тщательной промывкой дистиллированной водой. В нерабочее время электрод следует хранить в дистиллированной воде.

Аппаратура. Лабораторный потенциометр pH=340.

Реактивы. Буферный раствор, pH 1,68. В свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воде растворяют 12,710 г $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ и доводят объем до 1 л.

Буферный раствор, pH 4. В свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воде растворяют 10,211 г $C_6H_4 \cdot COOK \cdot COOH$, высушенного при 110° С, и доводят объем до 1 л.

Буферный раствор, pH 6,98. В свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воде растворяют 1,361 г KH_2PO_4 и 1,420 г Na_2HPO_4, высушенные при температуре 110—130° С, и доводят объем до 1 л.

Буферный раствор, pH 9,22. В свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воде растворяют 3,814 г $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, сохраняемого продолжительное время в эксикаторе над бромидом натрия, и доводят объем до 1 л при 20° С. Раствор имеет pH 9,22.

Буферные растворы, pH 9,97; 11,08; 12,30. В свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воде растворяют 19,108 г $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, сохраняемого продолжительное время в эксикаторе над бромидом натрия, и доводят объем до 1 л. Затем готовят приблизительно 0,1 н. раствора едкого натра и доводят его точно до 0,1 н., рассчитывая по результатам титрования 20 мл раствора едкого натра точно 0,1 н. раствором соляной кислоты с индикатором метиловым оранжевым. Пользуясь точными бюретками, составляют следующие смеси: 4—5—6 мл 0,1 н. NaOH и 6—5—4 мл раствора $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Полученные в результате смешения растворы имеют при 20° С значения pH, равные соответственно 9,97; 11,08; 12,3.

Ход определения. Перед началом измерения электрод промывают дистиллированной водой, затем исследуемой водой и лишь потом погружают в анализируемую пробу, которую предварительно тщательно перемешивают, чтобы ее состав непосредственно у поверхности электрода соответствовал общему ее составу. Температуру пробы перед определением не устанавливают. Потенциал стеклянного электрода отсчитывается в милливольтах или в pH. Метод измерений обусловлен типом применяемого прибора и указывается в приложенных к нему инструкциях.

Калибровочная кривая. Если прибор имеет только милливольтовую шкалу, то необходимо произвести калибровку измерительных электродов с помощью буферных растворов с известным значением pH. Найденные потенциалы помещают в графики соответственно значениям pH использованных буферных растворов.

Полученные результаты округляют до 0,05—0,1 pH в зависимости от типа применяемого прибора, указав при записи, что измерения проводились электрометрическим методом.

АЗОТ АММОНИЙНЫЙ (ПО НЕССЛЕРУ)

Принцип. В основе определения лежит взаимодействие иона аммония с реактивом Несслера, в результате чего образуется йодистый меркураммоний желтого цвета.

Мешающие влияния. Алифатические или ароматические амины, органические хлорамины, спирты, альдегиды и ацетон мешают определению, так как образуют с реактивом Несслера продукты желтоватого или зеленоватого цвета или нерастворимые соединения.

Аппаратура. Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр с синим светофильтром, цилиндры Генера (рис. 8).

Реактивы. Безаммиачная вода. Дистиллированную воду пропускают через катионит марок СБС, КУ-2. Вода, практически не содержащая аммиака, может быть получена вторичной перегонкой дистиллированной воды, подкисленной серной кислотой с добавлением перманганата калия до интенсивно малиновой окраски или выпариванием дистиллированной воды до $^1/_4$ объема после добавления двууглекислого натрия 0,5—1 г на литр.

Сульфат меди. Растворяют 100 г медного купороса ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) в безаммиачной воде и объем раствора доводят до 1 л.

Ацетат свинца. Растворяют 100 г Pb $(CH_3COO)_2$ в безаммиачной дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л.

Сульфат цинка. Насыщенный при комнатной температуре раствор $ZnSO_4$ разбавляют безаммиачной дистиллированной водой (около 542 г $ZnSO_4$ или 775 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в 1 л раствора).

Едкий натр, 2,5%-ный водный раствор.

Реактив Несслера: 7,5 г иодистого калия (KJ) растирают в ступке с 3 мл дистиллированной воды, добавляют 10,5 г двуйодистой ртути и снова растирают до растворения, добавляют 300 мл 15%-ного раствора едкого калия, перемешивают и дают отстояться в течение суток. Для пользования сливают прозрачный раствор. Можно использовать продажный реактив Несслера.

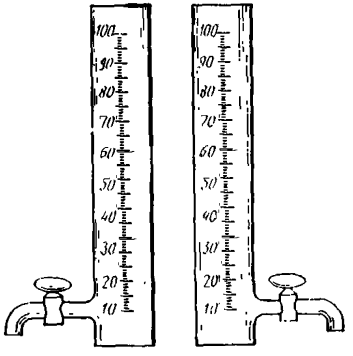


Рис. 8. Цилиндры Генера

Сегнетова соль. 250 г сегнетовой соли ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) растирают в ступке, растворяют при нагревании в воде и доводят до 1 л. Затем добавляют 25 мл реак-

тива Несслера и дают отстояться в течение суток, после чего делают пробу на полноту осаждения аммиака реактивом Несслера.

Стандартный раствор хлористого аммония. Растворяют в безаммиачной воде 3,819 г очищенного возгонкой хлористого аммония и доводят объем раствора до 1 л. В 1 мл раствора содержится 1 мг азота; из этого раствора приготовляют рабочий стандартный раствор, для чего к 10 мл основного раствора добавляют точно 990 мл безаммиачной дистиллированной воды. 1 мл рабочего стандартного раствора соответствует 0,01 мг азота.

Калибровочная кривая. В мерные колбы вместимостью 100 мл последовательно вносят 1, 2, 3, ..., 20 мл стандартного рабочего раствора, добавляют бидистиллят и реактивы для определения азота аммонийных солей, доливают до метки, получая концентрации азота от 0,01 до 0,2 мг, строят график зависимости оптической плотности от содержания азота аммиака.

Кривую строят не менее трех раз, каждый раз используют вновь приготовленный стандартный раствор.

Ход определения. 50 мл исследуемой сточной воды вливают в мерную колбу или мерный цилиндр на 100 мл. Для осаждения белков добавляют 2 мл сульфата меди и 2 мл едкого натра, после тщательного перемешивания доливают дистиллированной водой до метки, снова перемешивают и оставляют стоять на 1—1,5 ч. Если осадок плохо оседает или в жидкости осталась заметная муть, то к новой пробе сначала добавляют едкий натр, а затем сульфат меди, можно увеличить количество добавляемых реактивов. Если исследуемая жидкость содержит сероводород, то вместо меди следует применять ацетат свинца или сульфат цинка, прибавляя его перед прибавлением щелочи. Часто сульфат цинка дает лучшее осветление, чем ацетат свинца. После отстаивания осадок фильтруют через бумажный фильтр (при содержании аммиака менее 3 мг/л фильтрование не рекомендуется) и сразу же приступают к определению, так как при стоянии фильтрата искажаются результаты анализа. Небольшой объем (5 мл) фильтрата в зависимости от ожидаемой концентрации помещают в мерную колбу на 100 мл, заполненную до половины бидистиллятом. Добавляют 2—4 капли сегнетовой соли и 2 мл реактива Несслера, после тщательного перемешивания доводят объем до метки бидистиллятом или безаммиачной водой и через 10 мин производят измерение на ФЭКе или в цилиндрах Генера. Полученный раствор должен быть совершенно прозрачным. При мутных пробах операцию следует повторить, взяв несколько больше сегнетовой соли и вливая реактив Несслера по каплям при постоянном перемешивании.

При пользовании ФЭКом отбирают аликвотную порцию, содержащую 5—60 мкг азота и помещают в колбу на 100 мл с 50 мл без-

аммиачной воды, приливают 1 мл реактива Несслера, доводят объем до 100 мл и оставляют стоять на 10 мин, измеряют оптическую плотность в кювете шириной 5 см; при 20—250 мкг азота пользуются кюветой шириной 1 см. Во вторую кювету фотоколориметра помещают раствор реактивов в бидистилляте.

Расчет. Количество аммонийного азота (мг/л):

$$x = C \cdot 1000/V,$$

где C — концентрация аммонийного азота, определенная по калибровочной кривой, мг.

Объем исследуемой воды (мл), взятой для определения, рассчитывают по формуле

$$V = 50 \cdot 5/100 = 2{,}5,$$

т. е. первоначально для осаждения белков брали 50 мл, разбавляли до 100 мл, после фильтрования на определение азота аммонийных солей брали 5 мл.

Результаты округляют до десятых долей миллиграмма в области до 10 мг/л и до миллиграмма в области до 100 мг/л.

НИТРИТЫ

Принцип. Метод основан на способности азота нитритов в кислой среде образовывать с ароматическими аминами диазосоединения. Сульфаниловая кислота диазотируется азотистой кислотой, а образовавшиеся диазосоединения с α-нафтиламином образует азокраситель малинового цвета.

Мешающие влияния. Определению мешают взвешенные вещества и мутность воды. Для осветления пробы используют суспензию гидроокиси алюминия. В анализируемой пробе не должны присутствовать сильные окислители или восстановители, а также алифатические амины, реагирующие с нитритами с выделением азота. Определять нитриты в сточных водах следует немедленно после взятия пробы, потому что превращение нитритов в нитраты или аммиак под действием микроорганизмов происходит непрерывно.

Этот процесс можно задержать (не больше чем на сутки) добавлением к пробе серной кислоты до pH 2—3. В законсервированной таким способом пробе определение многих других компонентов сточной воды невозможно.

Аппаратура. Фотоэлектроколориметр с зеленым светофильтром, цилиндры Генера.

Реактивы. Реактив Грисса (готовый) — 10%-ный водный раствор, при отсутствии которого готовят отдельно сульфаниловую кислоту и α-нафтиламин.

Сульфаниловая кислота. Растворяют 8 г сульфаниловой кислоты ($NH_2C_6H_4 \cdot SO_3H$) в 1 л 5 н. уксусной кислоты (плотность 1,041 г/см^3) или в 285 мл ледяной уксусной кислоты, разбавленной до 1 л дистиллированной водой.

α-Нафтиламин. Растворяют 0,5 г нафтиламина ($NH_2C_{10}H_7$) в 20 мл дистиллированной воды (лучше прокипятить), фильтруют через бумажный фильтр в колбу объемом 100 мл и доводят до метки 5 н. уксусной кислотой. Раствор устойчив в течение 2—3 мес.

Стандартный раствор нитрита натрия. Растворяют 0,4926 г перекристаллизованного из горячего раствора нитрита натрия в 1 л дистиллированной воды. В 1 мл стандартного раствора содержится 0,1 мг азота нитритов. Раствор консервируют добавлением 1 мл хлороформа и сохраняют в холодном месте. Он устойчив в течение месяца.

Рабочий раствор I. 100 мл стандартного раствора разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Раствор должен быть всегда свежеприготовленным. В 1 мл этого раствора содержится 0,01 мг азота нитритов.

Рабочий раствор II. 50 мл рабочего раствора I доводят до 1 л дистиллированной водой. В 1 мл раствора содержится 0,0005 мг азота нитритов, раствор должен быть всегда свежеприготовленным.

Калибровочная кривая. Для построения калибровочной кривой берут 1; 2; 3; 4; ...; 10 мл рабочего раствора II, что соответствует 0,0005; 0,0010; 0,0015; ...; 0,0050 мг азота нитритов, далее поступают так же, как в ходе определения пробы, доводят объемы дистиллированной водой до 100 мл. Измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре. Строят калибровочную кривую.

Гидрат окиси алюминия получают растворением 125 г алюминиевых квасцов в 1 л дистиллированной воды и осаждают гидрат окиси алюминия аммиаком. Промывают несколько раз в большом стакане дистиллированной водой до исчезновения в промывной воде реакции на хлориды, нитриты и аммиак.

Ход определения. Определение ведут в натуральной воде, профильтрованной через бумажный фильтр. Если сточная вода окрашена и содержит тонкую взвесь, то добавляют по 2 мл раствора гидроокиси алюминия на каждые 100 мл воды, тщательно взбалтывают, дают постоять несколько минут и фильтруют. Первые порции фильтрата отбрасывают. В мерную колбу на 100 мл помещают несколько миллилитров профильтрованной исследуемой сточной воды (до 10 мл), доливают дистиллированной водой до половины объема,

добавляют 1 мл раствора сульфаниловой кислоты и 1 мл раствора α-нафтиламина (реактив Грисса) или 2 мл 10%-ного водного раствора реактива Грисса и доводят до метки дистиллированной водой. Содержимое тщательно перемешивают, затем колбу ставят на 20 мин в термостат при температуре 20° С (отклонение от времени и указанной температуры влияет на точность определения). При снятии калибровочной кривой и приготовлении стандартных растворов для цилиндров Генера сравнение или измерение цветности окраски производится через 20 мин после прибавления реактивов. Все реактивы, стандартные растворы и бидистиллят перед определением выдерживают в течение суток в термостате на 20° С.

Расчет. Количество азота нитритов (мг/л) равно:

$$X = 0{,}0005\ n \cdot 1000/V \cdot a/b,$$

где n — количество взятого стандартного раствора, мл; a/b — отношение объемов стандартного раствора и испытываемой воды в момент одинакового окрашивания в цилиндрах Генера; V — объем исследуемой воды, взятой для определения, мл.

При применении ФЭКа:

$$X = C \cdot 1000/V,$$

где C — концентрация азота нитритов, определенная по калибровочной кривой, мг; V — объем исследуемой воды, взятой на определение, мл.

Результаты определений округляют до сотых долей миллиграмма на литр.

НИТРАТЫ

Определение по Грандвалю и Ляжу. Принцип. При добавлении раствора фенола в серной кислоте к нитратам образуется пикриновая кислота, которая после прибавления аммиака дает пикрат аммония — соединение желтого цвета.

Аппаратура. Та же, что и в предыдущих определениях: фотоэлектроколориметр, спектрофотометр с фиолетовым (синим) светофильтром, цилиндры Генера.

Реактивы. Сульфофеноловый реактив. К 1 г чистого фенола (перегнанного в колбе Вюрца при температуре 181° С) добавляют 6,7 мл концентрированной серной кислоты (плотность 1,84) и нагревают в колбе над кипящей водяной баней в течение 6 ч. Колбу закрывают пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой длиной около 1 м. Реактив хранят в темной склянке с притертой пробкой в темном месте.

Аммиак, 25%-ный водный раствор.

Раствор сернокислого серебра. В 1 л дистиллированной воды растворяют 4,44 г Ag_2SO_4, 1 мл раствора эквивалентен 1 мг хлора.

Стандартный раствор нитрата калия. В дистиллированной воде растворяют 0,7216 г перекристаллизованного нитрата калия и объем раствора доводят до 1 л. Для консервации к раствору добавляют 1 мл хлороформа. 1 мл раствора содержит 0,1 мг азота нитратов.

Рабочий раствор нитрата калия. 50 мл стандартного раствора выпаривают на водяной бане досуха. Тщательно и быстро смачивают 2 мл сульфофенолового реактива, растирают стеклянной палочкой до полного смешения и разбавляют до 500 мл дистиллированной водой. 1 мл раствора содержит 0,01 мг азота нитратов.

Калибровочная кривая. В 100 мл мерные колбы вносят 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1; 1,5; 2; 3,5; 6; 10; 15; 20 и 30 мл стандартного раствора, что соответствует 0,001; 0,003; 0,005; 0,007; 0,01; 0,015; 0,02; 0,035; 0,06; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3 мг азота нитратов, добавляют 2 мл сульфофенолового реактива и такое же количество раствора аммиака, какое прибавляется к пробе. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. Приготовленные таким способом окрашенные стандартные растворы могут сохраняться несколько недель без изменения окраски.

Для построения калибровочной кривой измеряют оптические плотности окрашенных растворов. Строят кривые зависимости оптической плотности от концентрации азота нитратов.

Ход определения. Если исследуемая вода мутная или окрашенная, ее предварительно обесцвечивают и осветляют гидратом окиси алюминия (2 мл суспензии гидроокиси алюминия на 100 мл исследуемой пробы, см. «Нитриты»).

В зависимости от содержания в воде нитратов отбирают пипеткой от 1 до 10 мл сточной воды с таким расчетом, чтобы в объеме взятой пробы количество азота нитратов было в пределах 0,01—0,5 мг. Пробу сточной профильтрованной воды помещают в фарфоровую чашку или тигель вместимостью 50 мл и выпаривают на водяной бане досуха. Для осаждения хлоридов добавляют сернокислое серебро в количестве, эквивалентном содержащимся хлоридам (в объеме данной пробы). Выпавший осадок хлорида серебра AgCl отфильтровывают лишь в том случае, если в пробе содержится много хлоридов.

В охлажденную чашку или тигель помещают 1 мл сульфофенолового реактива и сразу тщательно растирают стеклянной палочкой до полного смешения с высушенным остатком. Добавляют 5—10 мл дистиллированной воды и осторожно приливают при помешивании 6—7 мл 25%-ного раствора аммиака до щелочной реакции, при наличии нитратов появляется желтая окраска (осадок AgCl растворяется в аммиаке). Раствор переносят в мерную колбу вместимо-

стью 100 мл, доводят дистиллированной водой до метки и содержимое колбы перемешивают.

Окрашенный раствор колориметрируют. Из найденного значения вычитают оптическую плотность холостой пробы (дистиллированная вода с реактивами) и по калибровочной кривой находят содержание азота нитратов.

Расчет. Количество азота нитратов (мг/л) равно:

$$X = C \cdot 1000/V,$$

где C — концентрация азота нитратов, определенная по калибровочной кривой, мг; V — объем исследуемой воды, мл.

При пользовании цилиндрами Генера

$$X = n \cdot 0{,}01 \cdot 1000/V \cdot a/b,$$

где n — количество стандартного раствора, в мл; a/b — отношение высоты столба стандартного раствора и испытуемой воды в момент одинакового окрашивания в цилиндрах.

При концентрации азота нитратов до 10 мг/л результаты округляют до десятых долей миллиграмма на литр, свыше 10 мг/л — до миллиграммов на литр.

Определение с салицилатом натрия. Принцип. Определение основано на реакции нитратов с салицилатом натрия в концентрированной трихлоруксусной кислоте с образованием соли нитросалициловой кислоты, окрашенной в желтый цвет. В присутствии трихлоруксусной кислоты устраняются мешающие влияния неустойчивых органических веществ.

Мешающие влияния. Определению мешают нитриты в концентрации выше 2 мг/л. Их удаляют выпариванием 20 мл пробы досуха на водяной бане с добавлением 0,05 г сульфата аммония. Хлориды мешают определению в концентрации свыше 50 мг/л, их удаляют способом, изложенным при определении нитратов с фенолдисульфоновой кислотой. Железо мешает в концентрации свыше 5 мг/л, его можно отделить (а также и большинство других металлов) обработкой суспензией гидроокиси алюминия.

Аппаратура. Фотоэлектроколориметр с фиолетовым светофильтром. Кюветы с толщиной слоя 1—5 см или набор цилиндров Генера вместимостью 100 мл. Водяная баня.

Реактивы. Салицилат натрия, 1%-ный водный раствор (всегда свежеприготовленный).

Трихлоруксусная кислота. К 240 г CCl_3COOH добавляют 25 мл дистиллированной воды.

Едкий натр, 30%-ный водный раствор. В дистиллированной воде растворяют 30 г NaOH и объем доводят до 100 мл.

Соляная кислота, 5%-ный водный раствор.

Стандартный раствор нитрата калия. В дистиллированной воде растворяют 0,7216 г перекристаллизованного нитрата калия и объем доводят до 1 л. Раствор консервируют хлороформом.

Рабочий раствор. Разбавляют 10 мл стандартного раствора дистиллированной водой до 100 мл; применяют только свежеприготовленный раствор, 1 мл раствора содержит 0,01 мг азота нитратов.

Калибровочная кривая. В колбы помещают 0; 2,5; 5; 10; 15 мл рабочего раствора, доводят до 50 мл дистиллированной водой и обрабатывают, как описано в ходе определения. Измеряют оптическую плотность, вычитают значения, полученные в холостом опыте с дистиллированной водой, и строят график зависимости оптической плотности от концентрации раствора.

Ход определения. К 10 мл пробы прибавляют едкий натр до щелочной реакции, 1 мл раствора салицилата натрия и выпаривают в фарфоровой чашке досуха на водяной бане. К горячему сухому остатку добавляют 2 мл трихлоруксусной кислоты так, чтобы он весь был смочен, и оставляют стоять в течение 2—3 мин на водяной бане.

После охлаждения добавляют немного дистиллированной воды и 5 мл едкого натра, раствор перемешивают, переливают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доливают дистиллированной водой до метки. Возникающая окраска устойчива в течение нескольких часов. Измеряют оптическую плотность, вводят поправку на холостой опыт и по калибровочной кривой находят содержание азота нитратов.

Расчет. Содержание азота нитратов (мг/л) вычисляют по формуле

$$X = C \cdot 1000/V,$$

где C — концентрация нитратов, определенная по калибровочной кривой, мг/л; V — объем пробы, взятой для анализа, мл.

Результаты округляют в диапазоне 0,10—1,00 до сотых долей миллиграмма в литре, в диапазоне 1,0—10,0 до десятых долей миллиграмма в литре.

ФОСФАТЫ

Определение с молибдатом. Принцип. В разбавленном растворе фосфатов молибдат аммония реагирует в кислой среде с образованием молибденофосфорной кислоты, которая восстанавливается оловом до интенсивного окрашенного комплекса голубого цвета.

Мешающие влияния. Определению мешают сульфиды и сероводород. В их присутствии в пробу добавляют твердый перманганат калия, встряхивают в течение 1—2 мин, раствор должен остаться розовым.

Аппаратура. Фотоэлектроколориметр с красным светофильтром, цилиндры Генера.

Восстановление оловом.

Реактивы. Стандартный раствор фосфорнокислого калия. В дистиллированной воде растворяют 0,7165 г KH_2PO_4, предварительно высушенного в течение 2 ч при 105° С, и доводят объем раствора до 1 л; прибавляют 2 мл хлороформа. В 1 мл раствора содержится 0,5 мг PO_4^{3-}.

Рабочий раствор KH_2PO_4 получают из основного разбавлением точно в 10 раз; в 1 мл содержится 0,05 мг PO_4^{3-}.

Смесь 100 мл 10%-ного водного раствора молибденовокислого аммония с 300 мл 50%-ной (по объему) серной кислоты.

Раствор олова. 0,05 г предварительно измельченного металлического олова растворяют в пробирке в 1 мл концентрированной соляной кислоты с двумя каплями 4%-ного водного раствора медного купороса и нагревают на водяной бане, после чего разбавляют водой до 5 мл. Признаком окончания реакции служит исчезновение черных частичек в растворе.

Раствор олова должен быть свежеприготовленным. Пользование продажным препаратом двухлористого олова не рекомендуется вследствие сильного загрязнения его четырехвалентным оловом.

Ход определения. В мерную колбу вместимостью 100 мл, наполовину наполненную дистиллированной водой, вливают несколько миллилитров исследуемой жидкости (отстоенной), прибавляют при взбалтывании 2 мл молибденовокислого аммония, 4 капли свежеприготовленного раствора олова, доводят объем до метки и колориметрируют.

Калибровочная кривая. В мерную колбу вместимостью 100 мл вносят 1, 2, 3, ..., 20 мл рабочего стандартного раствора, которые соответствуют 0,05; 0,10; 0,15; ...; 1 мг PO_4^{3-}, добавляют около 50 мл бидистиллята. Далее ведут определение как описано выше. По полученным результатам строят калибровочную кривую.

Расчет. Количество фосфатов (мг/л) PO_4^{3-} равно:

$$X = C \cdot 1000/V,$$

где V — объем исследуемой воды, мл; C — концентрация фосфатов, определенная по калибровочной кривой, мг/л.

Результаты округляют до десятых долей миллиграмма.

Восстановление аскорбиновой кислотой.

Реактивы. Серная кислота. 140 мл концентрированной H_2SO_4 смешивают с 900 мл дистиллированной воды.

Молибдат аммония. В 100 мл дистиллированной воды растворяют 3 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и хранят в бутылке из полиэтилена.

Аскорбиновая кислота. В 100 мл дистиллированной воды растворяют 2,16 г аскорбиновой кислоты, раствор хранят в холодильнике при t=2—3° С, устойчив в течение трех недель.

Антимонилтартрат калия. В 500 мл дистиллированной воды растворяют 0,34 г антимонилтартрата калия.

Смешанный реактив. Смешивают 125 мл раствора разбавленной серной кислоты с 50 мл раствора молибдата аммония, 50 мл раствора аскорбиновой кислоты и 25 мл раствора антимонилтартрата калия. Реактив готовят непосредственно перед использованием.

Стандартный раствор фосфорнокислого калия. В дистиллированной воде растворяют 0,7165 г KH_2PO_4, предварительно высушенного в течение 2 ч при 105° С, добавляют 2 мл хлороформа. Объем доводят до 1 л. В 1 мл раствора содержится 0,5 мг PO_4^{3-}.

Рабочий раствор. Разбавляют 10 мл стандартного раствора дистиллированной водой до 1 л. В 1 мл раствора содержится 0,001 мг PO_4^{3-}.

Калибровочная кривая. В мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 0; 1; 2,5; 5 мл и т. д. рабочего раствора и объем доводят до метки дистиллированной водой. Раствор обрабатывают как описано выше. Измеряют оптическую плотность и строят график зависимости оптической плотности от концентрации ионов фосфорной кислоты.

Ход определения. К 50 мл пробы, профильтрованной через плотный беззольный фильтр (синяя лента), или к меньшему объему, доведенному до 50 мл дистиллированной водой, добавляют 5 мл смешанного реактива и перемешивают. По истечении 15 мин измеряют оптическую плотность.

Расчет. Содержание растворенных неорганических фосфатов (мг/л) (PO_4^{3-}) определяют по формуле

$$X = C \cdot 1000/V,$$

где C — концентрация фосфатов, определенная по калибровочной кривой, мг/л; V — объем пробы, взятой для анализа, мл.

В диапазоне концентраций до 1 мг/л результаты округляют до сотых долей миллиграмма на литр, свыше 1 мг/л — до десятых долей миллиграмма на литр.

ОБЩИЙ ФОСФОР

Принцип. Под общим фосфором понимают все виды фосфатов, содержащихся в воде, — растворимые и нерастворимые, неорганические и органические. После минерализации в присутствии окиси магния определяют общий фосфор осаждением в виде фосформолибдата.

Аппаратура. Платиновая чашка, муфельная печь, сушильный шкаф, фарфоровый тигель для фильтрования.

Реактивы. Окись магния.

Соляная кислота, концентрированная.

Молибдат аммония, 2,5%-ный раствор.

Нитрат аммония, 25%-ный раствор.

Азотная кислота, разбавленная (1 : 2).

Раствор для промывания (азотная кислота и нитрат аммония): Растворяют 50 г NH_4NO_3 в дистиллированной воде, добавляют 40 мл разбавленной азотной кислоты и объем доводят до 1 л.

Аммиак, 10%-ный раствор.

Гексацианоферрат калия, 5%-ный водный раствор.

Ход определения. Отмеренное количество сточной воды 100—200 мл выпаривают досуха в платиновой чашке и добавляют 1—2 г твердой окиси магния. Сухой остаток сушат и прокаливают в печи при 700° С в течение 30 мин. После охлаждения остаток обрабатывают соляной кислотой и жидкость нерастворившимся остатком переносят в стакан. Содержимое стакана кипятят, фильтруют, фильтр промывают дистиллированной водой и объем фильтрата доводят до 50 мл.

В стакан добавляют 15 мл раствора нитрата аммония и 10 мл разбавленной азотной кислоты.

Смесь нагревают до кипения. Одновременно доводят до кипения и 60 мл раствора молибдата, затем этот раствор прибавляют к пробе при постоянном перемешивании. Через 15 мин, жидкость декантируют, фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель. К осадку в стакане добавляют 50 мл горячего раствора для промывания и опять фильтруют через тот же тигель. Оставшийся осадок в стакане растворяют в 10 мл разбавленного раствора аммиака, добавляют 20 мл раствора нитрата аммония, 30 мл дистиллированной воды, 1 мл раствора молибдата и смесь нагревают до кипения. При непрерывном перемешивании добавляют по каплям 20 мл горячей азотной кислоты. Через 10 мин осадок отфильтровывают через тот же тигель и промывают раствором для промывания до тех пор, пока фильтрат не перестанет окрашиваться гексацианоферратом в бурый цвет. Осадок высушивают в сушильном шкафу при 160—180° С и взвешивают в виде $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$.

Расчет. Содержание общего фосфора (X, мг/л) вычисляем по формуле:

$$X = m \cdot 0{,}0505 \cdot 1000/V = m \cdot 50{,}5/V,$$

где m — масса $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$, мг; V — объем пробы, взятой для анализа, мл; 0,0505 — коэффициент пересчета $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$.

Результаты округляют до десятых долей миллиграмма.

АЗОТ ОБЩИЙ (ПО КЬЕЛЬДАЛЮ)

Принцип. При отсутствии в воде нитратов и нитритов органические вещества разлагают нагреванием с концентрированной серной кислотой при добавлении в качестве катализатора сернокислой меди, сернокислого калия или селена для повышения температуры

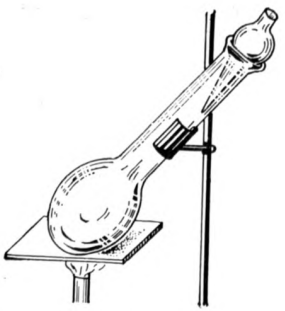


Рис. 9. Колбы Кьельдаля с втулкой

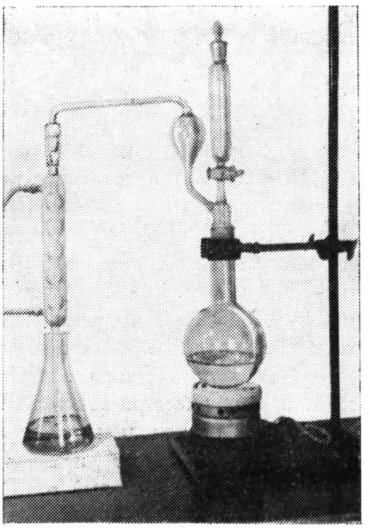


Рис. 10. Аппарат Кьельдаля ▶

реакции. В таких условиях весь азот переходит в аммонийные соли.

Аппаратура. Колба Кьельдаля с втулкой (рис. 9), аппарат Кьельдаля для отгонки (рис. 10).

Реактивы. Серная кислота (плотность 1,84) химически чистая, не содержащая окислов азота.

Едкий натр, 33%-ный водный раствор.

Серная кислота, 0,0714 н. раствор. В дистиллированную воду добавляют 2 мл H_2SO_4 (плотность 1,84 г/см^3), объем доводят до 1 л и устанавливают нормальность кислоты по 0,0714 н. раствору NaOH.

Едкий натр, 0,0714 н. раствор. Свежепрокипяченной дистиллированной водой разбавляют 4,5 мл концентрированного раствора NaOH до 1 л и титр устанавливают по янтарной кислоте; 1 мл 0,0714 н. раствора NaOH соответствует 1 мг азота.

Сернокислая медь и сернокислый калий, кристаллические.

Метилрот, насыщенный спиртовой раствор (0,2 г в 100 мл этилового спирта).

Сульфат железа.

Пемза.

Дистиллированная безаммиачная вода.

Селен, кристаллический.

Ход определения. 100—300 мл сточной воды (в зависимости от количества азота) помещают в колбу Кьельдаля, прибавляют

10 мл концентрированной серной кислоты, около 0,5 г сульфата меди или 0,1 г селена, 0,5 г сульфата калия, кусочек пемзы и кипятят содержимое колбы под тягой до полного удаления воды; затем колбу закрывают втулкой и продолжают кипячение до тех пор, пока раствор в колбе не станет совсем прозрачным и слегка зеленоватого оттенка.

После сжигания и охлаждения содержимое колбы разбавляют водой (150—200 мл) и переносят в колбу для отгонки. К жидкости добавляют несколько кусочков прокаленной пемзы.

Подготовляют приемную колбу, в которую помещают 10—20 мл 0,0714 н. раствора серной кислоты и добавляют несколько капель раствора метилрота. Конец трубки с шариком, присоединенный к холодильнику, опускают в приемную колбу с раствором титрованной кислоты. Только после этого в колбу для отгона приливают 60 мл 33%-ного водного раствора NaOH. Щелочь льют по стенке очень осторожно, колбу быстро закрывают резиновой пробкой с насадкой, присоединенной к холодильнику с приемником. Содержимое колбы осторожно перемешивают и доводят до кипения. Кипятят 45—60 мин, пока первоначальный объем жидкости в колбе уменьшится до $^1/_3$.

По окончании отгонки содержимое приемной колбы титруют раствором щелочи до изменения красной окраски на оранжево-желтую.

При определении азота проводят контрольные опыты, величину азота, найденного в контрольном опыте, вычитают из основного определения.

Расчет. Общий азот (мг/л):

$$X = (aK_1 - bK_2)\,1000/V,$$

где a — объем 0,0714 н. H_2SO_4, введенной в приемник, мл; K_1 — поправочный коэффициент для 0,0714 н. H_2SO_4; b — объем 0,0714 н. NaOH, израсходованной на обратное титрование, мл; K_2 — поправочный коэффициент для 0,0714 н. NaOH; V — объем пробы, мл.

Результаты округляют до десятых долей миллиграмма на литр.

Если в анализируемой сточной воде содержатся нитраты и нитриты, то к пробе воды, помещенной в колбу Къельдаля, добавляют раствор сульфата железа ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) в таком объеме, чтобы на 1 мг азота нитратов и нитритов приходилось 80 мг этой соли. Далее к воде прибавляют серную кислоту и другие реактивы и продолжают определение, как описано выше. В сильнокислой среде сульфат железа реагирует с нитратами и нитритами, в результате чего образуются окислы азота, которые улетучиваются.

МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА (МИКРОКЬЕЛЬДАЛЬ)

Определение азота можно значительно ускорить, если отгонять не весь объем озоленной пробы, а только часть его. Для этого озоленную пробу сточной воды переносят в колбочку вместимостью 100 мл и берут на определение 10 мл. Отгонку ведут в специальной аппаратуре, описанной на стр. 164.

ПЕРМАНГАНАТНАЯ ОКИСЛЯЕМОСТЬ

Принцип. Величина окисляемости воды характеризует содержание в ней легкоокисляющих веществ: органических и некоторых неорганических соединений. Количество кислорода (мг/л), эквивалентное расходу окислителя, характеризует величину окисляемости. Если устранить влияние мешающих неорганических примесей (закисного железа, нитритов, сероводорода), то результаты определения окисляемости дают косвенное представление о содержании в воде органических веществ.

а) Определение в кислой среде.

Окисляемость в кислой среде можно определить в воде при содержании хлоридов не более 300 мг/л, в противном случае окисление ведут в щелочной среде. Расход кислорода на другие неорганические восстановители следующий: на 1 мг H_2S расходуется 0,47 мг кислорода, на 1 мг NO_2^{2-} расходуется 0,35 мг кислорода, на 1 мг Fe^{2+} расходуется 0,14 мг кислорода.

Практически поправку на потребление кислорода этими восстановителями можно установить предварительным титрованием исследуемой воды раствором перманганата в кислой среде на холоду. Если содержание каждого из указанных ингредиентов менее 0,1 мг/л, то ими можно пренебречь.

Аппаратура. Определение ведут в плоскодонной колбе объемом 250 мл. Колбы необходимо обработать перманганатом калия и употреблять только для определения окисляемости. Для предотвращения разбрызгивания содержимого во время кипячения плоскодонные колбы закрывают втулками Кьельдаля или стеклянными воронками (отростком внутрь колбы).

Реактивы. Серная кислота (1 : 3). К трем объемам дистиллированной воды добавляют один объем химически чистой серной кислоты (плотность 1,84). Для окисления восстановителей, могущих быть в кислоте, к горячему раствору серной кислоты добавляют раствор перманганата калия до тех пор, пока не появится не исчезающая в течение нескольких минут окраска.

Перманганат калия, 0,1 н. раствор. В 1 л бидистиллята растворяют 3,16 г $KMnO_4$ и ставят в темное место для отстаивания.

Перманганат калия, 0,01 н. раствор, готовят разбавлением в 10 раз 0,1 н. раствора; 1 мл этого раствора соответствует 0,08 мг кислорода в кислой и 0,048 мг кислорода в щелочной среде.

Щавелевая кислота $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, 0,1 н. раствор. Щавелевую кислоту предварительно перекристаллизуют, влагу от кристаллов отделяют на воронке Бюхнера с бумажным фильтром, кристаллы щавелевой кислоты просушивают между листами фильтровальной бумаги и оставляют на воздухе в течение нескольких часов (10—12). Затем берут навеску 6,3024 г $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, растворяют в дистиллированной воде, добавляют 50 мл H_2SO_4 разбавленной, 1 : 3, и доводят объем дистиллированной водой до 1 л. Получают точно 0,1 н. раствор. Этот раствор можно готовить из фиксанала, с добавлением 50 мл H_2SO_4, разбавленной 1 : 3.

Щавелевую кислоту, 0,01 н. раствор, готовят из 0,1 н. точным разбавлением в 10 раз в мерной посуде.

Ход определения. Определение производят в неочищенной сточной, отстоенной, биологически очищенной, доочищенной и природной (натуральной) воде.

На определение берут от 5 до 70 мл исследуемой пробы и разбавляют бидистиллятом до 100 мл. Количество сточной воды берут с таким расчетом, чтобы после 10 мин кипячения проба сохранила отчетливую фиолетовую окраску. В плоскодонную колбу вместимостью 250 мл добавляют 5 мл H_2SO_4 1 : 3. В таком состоянии пробу можно оставить на сутки и продолжить определение на следующий день.

К пробе добавляют 10 мл 0,01 н. $KMnO_4$ и кипятят в течение 10 мин (по песочным часам). Начало кипячения отмечают по первым крупным пузырькам воздуха, поднимающимся со дна плоскодонной колбы. После 10 мин кипячения, если содержимое плоскодонной колбы имеет ясно выраженную малиново-фиолетовую окраску, сразу же добавляют 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты. В момент добавления щавелевой кислоты кончик пипетки покрывается парами воды; поэтому перед очередным погружением в раствор щавелевой кислоты кончик пипетки необходимо вытереть фильтровальной бумагой, в противном случае концентрация раствора щавелевой кислоты изменится.

После добавления щавелевой кислоты пробу оттитровывают раствором перманганата 0,01 н. до появления слабо-розового окрашивания.

Одновременно определяют указанным способом окисляемость 100 мл применявшегося для разбавления бидистиллята.

После окончания титрования в еще горячую воду добавляют 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты и титруют 0,01 н. раствором перманганата для определения титра перманганата.

Если в пробах при кипячении исчезла отчетливая фиолетовая окраска, то определение повторяют, взяв меньшее количество воды. На титрование должно расходоваться около 5 мл перманганата.

Расчет.

$$X = 0{,}08 \cdot 10\,(a - b) \cdot 1000/(cV) = 800\,(a - b)/(cV),$$

где a — объем раствора перманганата, пошедшего на титрование избытка щавелевой кислоты в исследуемой пробе; мл; b — объем перманганата, пошедшего на титрование в контрольном опыте, мл; c — объем раствора перманганата, пошедшего на титрование 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты, мл; V — объем исследуемой пробы, мл; 0,08 — количество кислорода, соответствующее 1 мл 0,01 н. раствора перманганата, мг.

Результаты округляют до 0,1 мг/л при значениях окисляемости до 10 мг/л и до целых миллиграммов на литр при значениях от 10 до 100 мг/л.

БИХРОМАТНАЯ ОКИСЛЯЕМОСТЬ (ХПК)

Принцип. Бихромат калия при кипячении в сернокислой среде окисляет большинство органических веществ и некоторые минеральные вещества, присутствующие в сточной воде. Для полноты окисления органических веществ добавляют сульфат серебра. Незначительное число соединений (бензол, толуол и другие ароматические углеводороды, а также пиридин) совсем не окисляются даже в присутствии катализатора. Если хотят получить представление о содержании собственно органических веществ, то из величины общей окисляемости вычитают количество кислорода, расходуемого на нитриты, сульфиды, двухвалентное железо.

Мешающие влияния. Определению мешают хлориды. Для того чтобы исключить влияние хлоридов, вводят сульфат серебра в количестве, достаточном для связывания хлоридов, который служит одновременно и катализатором.

Аппаратура. Прибор для определения ХПК, состоящий из обратного шарикового холодильника и конической колбы вместимостью 200—250 мл, соединенных на шлифах (рис. 11); песчаная баня.

Реактивы. Серная кислота, плотность 1,84 г/см^3.

Сульфат серебра, кристаллический.

Примечание. При отсутствии сульфата серебра его можно приготовить из азотнокислого следующим методом: к раствору 34,2 г $AgNO_3$ в 20 мл горячей воды добавляют профильтрованный горячий раствор [13,2 г $(NH_4)_2SO_4$ в 20 мл воды]. Выделившийся при охлаждении кристаллический осадок серебра отфильтровывают через бумажный фильтр на воронке Бюхнера, промывают холодной дистиллированной водой до полного удаления следов азота и сушат сначала на воздухе, а затем в эксикаторе, прикрыв сверху фильтровальной бумагой, в темном месте.

Бихромат калия $K_2Cr_2O_7$, 0,25 н. водный раствор. В дистиллированной воде растворяют 12,259 г бихромата калия, предварительно

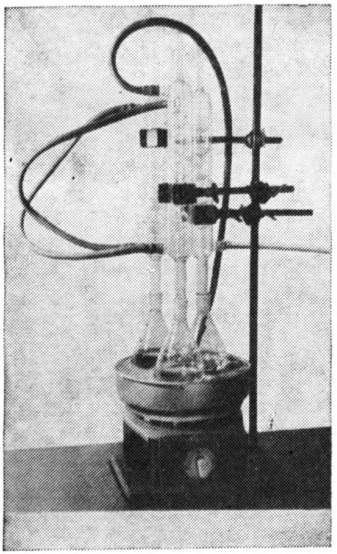


Рис. 11. Аппарат для определения ХПК

высушенного в течение 2 ч при температуре 105° С, и раствор разбавляют до 1 л.

Соль Мора, 0,25 н. водный раствор сульфата железа и аммония. В дистиллированной воде растворяют 98 г $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, добавляют 20 мл концентрированной серной кислоты и после охлаждения разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Титр раствора устанавливают по титрованному раствору бихромата калия. При ХПК < 200 мг/л пользуются растворами бихромата калия и соли Мора концентрацией 0,1 н.

Ферроин, индикатор. В бидистилляте растворяют 1,485 г 1,10-фенантролина и 0,695 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и объем доводят до 100 мл.

N-фенилантраниловая кислота, индикатор. Растворяют 0,25 г реактива в 12 мл 0,1 н. водного раствора NaOH и разбавляют дистиллированной водой до 250 мл.

Ход определения. Определение проводят в натуральной воде. Сильно загрязненную воду разбавляют перед определением так, чтобы на окисление расходовалось не более 50% добавляемого бихромата. Отбирают 20 мл пробы и помещают в круглодонную колбу аппарата. Добавляют 10 мл 0,25 н. водного раствора бихромата калия $K_2Cr_2O_7$, 0,4 г сульфата серебра Ag_2SO_4 (кристаллического), стеклянные шарики или кусочки пемзы. Смесь перемешивают и осторожно приливают 30 мл концентрированной серной кислоты H_2SO_4 (капли добавляемых реактивов не должны попадать на шлифы аппарата), вставляют в колбу пришлифованный обратный холодильник и кипятят 2 ч на песчаной бане. После окончания кипячения и остывания смеси отсоединяют холодильник, смывают продукты реакции из холодильника в колбу 25 мл дистиллированной воды, набранной в пипетки. Содержимое реакционной колбы переносят в колбу Эрленмейера вместимостью 500 мл. Реакционную колбу тщательно промывают (4—5 раз) дистиллированной водой (200 мл). Добавив 7—8 капель раствора ферроина или 5 капель раствора *N*-фенилантраниловой кислоты, титруют до перехода окраски из травянисто-зеленой в изумрудно-зеленую.

При холостом опыте вместо сточной воды берут такое же количество дистиллированной и проводят весь анализ, как описано выше.

Необходимо следить, чтобы при кипячении сохранялся золотисто-желтый оттенок жидкости. Если проба становится желто-зеленой, значит добавленного количества бихромата не хватает на полное окисление. В этом случае следует уменьшить количество анализируемой воды. Необходимо во всех случаях строго соблюдать равенство объемов кислоты и суммарного объема бихромата с исследуемой водой.

Расчет. Бихроматная окисляемость (мг/л) вычисляют по формуле

$$X = (a - b)\,kN \cdot 1000/V,$$

где a — объем раствора соли Мора, израсходованной на титрование в холостом опыте, мл; b — объем того же раствора, израсходованного на титрование пробы, мл; k — поправочный коэффициент к точно 0,25 н. раствору соли Мора; N — нормальность титрованного раствора соли Мора; V — объем пробы, взятой для анализа, мл; 8 — количество кислорода, соответствующее 1 мл бихромата калия, мг.

Результаты округляют до целых долей миллиграмма на литр.

Ускоренный метод определения ХПК. К 1 или 5 мл сточной воды добавляют 2,5 мл 0,25 н. водного раствора $K_2Cr_2O_7$ и при перемешивании приливают концентрированную серную кислоту (7,5 или 15 мл). Смесь выдерживают 2 мин. Окисление органических веществ происходит при температуре раствора 100° С, достигаемой за счет экзотермической реакции. Из полученного значения ХПК вычитают по 0,23 мг/л на каждый миллиграмм хлорид-ионов. Метод позволяет определить 78—82% органических веществ.

Определение ХПК активного ила. 30—50 мг сухого активного ила помещают в колбу для определения ХПК, добавляют 50 мл 0,25 н. водного раствора бихромата калия, 0,3—0,4 г сульфата серебра, осторожно, небольшими порциями вливают 50 мл концентрированной серной кислоты, тщательно перемешивают, колбу присоединяют к обратному холодильнику и кипятят 2 ч. Затем охлаждают и количественно переносят содержимое колбы в коническую колбу, добавляют 2—3 капли ферроина и оттитровывают избыток бихромата титрованным раствором соли Мора.

Одновременно проводят холостой опыт с 50 мл 0,25 н. водного раствора бихромата калия.

Расчет.

$$\text{ХПК} = (a - b)\,N \cdot 8/q,$$

где a — объем раствора соли Мора, израсходованной в холостом опыте, мл; b — объем того же раствора, израсходованного на титрование пробы, мл; N — нормальность раствора соли Мора; q — навеска активного ила, мг.

Результаты округляют до целых долей миллиграмма на литр.

Определение по Винклеру применяется для анализа растворенного кислорода в очищенной воде и воде водоемов.

Принцип. Метод основан на образовании гидрата закиси марганца в испытуемой воде. Под влиянием растворенного в воде кислорода гидрат закиси марганца быстро переходит в высшие окислы марганца, которые при подкислении в присутствии солей йодистоводородной кислоты выделяют йод в количестве, эквивалентном кислороду, содержащемуся во взятой пробе воды. Этим методом пользуются при содержании в воде не выше 0,1 мг/л азота нитритов и не более 10 мг/л окисного железа. Другие окислители или восстановители должны отсутствовать.

Мешающие влияния. В очищенных водах определению чаще всего мешают нитриты. Влияние нитритов устраняют добавлением азида натрия, сульфаминовой кислоты или мочевины, с которыми азотистая кислота реагирует с выделением свободного азота.

Отбор проб и хранение. Пробу очищенной воды для определения растворенного кислорода отбирают прибором (см. рис. 5) в склянку объемом 150—250 мл с притертой пробкой. Склянку опускают на глубину 0,5 м, вынимают и сразу закрывают пробкой, чтобы не попали пузырьки воздуха. При удаленности места отбора проб от лаборатории пробы рекомендуется «заряжать» на месте, т. е. добавлять раствор сернокислого марганца и щелочной раствор йодида. После этого осторожно закрывают склянку, тщательно перемешивают и отправляют в лабораторию в темном ящике. Отбирать пробы из водоемов рекомендуется утром до 12 ч.

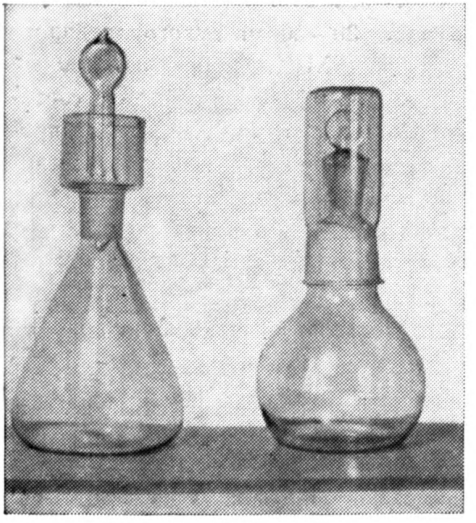


Рис. 12. Склянки для определения растворенного кислорода

Аппаратура. Для определения растворенного кислорода применяют конические склянки с безупречно пришлифованными пробками (рис. 12). Горлышко не должно вдавливаться в склянку: бока от горлышка до цилиндрической части должны быть возможно менее пологими, иначе трудно, а иногда и совсем невозможно взять пробу без пузырьков воздуха. Калиброванные склянки должны иметь объ-

ем от 150 до 250 мл. Калибрование производят следующим образом: на технических весах взвешивают пустую сухую склянку с пробкой с точностью до 0,01 г, заполняют ее доверху дистиллированной водой, закрывают, следя за тем, чтобы не оставались пузырьки воздуха, осушают горлышко фильтровальной бумагой или полотенцем и снова взвешивают. Склянки и вода должны принять до начала определения температуру 20° С. Можно вести калибрование склянок при другой температуре. В этом случае разница между двумя взвешиваниями, умноженная на поправочный коэффициент для данной температуры воды (табл. 1), соответствует объему склянки.

Таблица 1. **Поправочные коэффициенты к объему воды в зависимости от температуры**

Температура воды, °С	Поправочный коэффициент	Температура воды, °С	Поправочный коэффициент
10	1,00153	21	1,00297
11	1,00160	22	1,00317
12	1,00169	23	1,00338
13	1,00178	24	1,00360
14	1,00189	25	1,00383
15	1,00201	26	1,00406
16	1,00214	27	1,00431
17	1,00229	28	1,00457
18	1,00244	29	1,00483
19	1,00261	30	1,00511
20	1,00273		

Пример. Температура в комнате 21° С, температура дистиллированной воды 21° С. Масса склянки с дистиллированной водой 197,53 г, масса пустой склянки 45,24 г, масса дистиллированной воды 197,53—45,24=152,29 г. Объем склянки 152,29·1,00297=152,74 мл.

Пипетки для приливания реактивов. При определении растворенного кислорода в массовом анализе можно пользоваться бюреткой или пипеткой с резиновой грушей.

Реактивы. Раствор крахмала, 0,5%-ный (5 г в 1 л). Растирают в ступке картофельный крахмал с небольшим количеством холодной дистиллированной воды. Вливают при постоянном помешивании в кипящую воду, кипятят и оставляют на ночь. Сливают прозрачный раствор и для консервации прибавляют салициловую кислоту (1,25 г на 1 л).

Сульфат марганца. В дистиллированной воде растворяют 480 г $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ (400 г $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ или 425 г $MnCl_2 \cdot 4H_2O$), профильтровывают и доводят объем раствора до 1 л дистиллированной водой. Если неизвестно количество кристаллизационной воды в препарате,

то плотность раствора сернокислого марганца доводят водой до 1,27 г/см³ при температуре 20° С.

Йодид калия. В дистиллированной воде растворяют 700 г KOH и 150 г KJ и доводят объем до 1 л. Раствор должен быть свободен от карбонатов. При подкислении и разбавлении раствор не должен давать с крахмалом синего окрашивания (отсутствие нитритов, йодатов, солей окиси железа), но должен синеть от одной капли 0,1 н. раствора йода. Если в щелочном растворе есть вещества, выделяющие при подкислении йод, раствор обрабатывают сплавом Деварда. Для этого к раствору прибавляют 1 г сплава, оставляют на ночь, затем нагревают до кипения (контрольная реакция на отсутствие нитритов с реактивом Грисса после нейтрализации), дают отстояться и сливают прозрачный раствор. В случае поглощения щелочью йода (загрязнение сульфитами), обрабатывают щелочь раствором йода. Готовят несколько миллилитров щелочного йодида и проводят с ним и с проверенным щелочным йодидом несколько параллельных определений растворенного кислорода в пробе одной и той же воды.

По разности объема гипосульфита, пошедшего на титрование выделившегося йода в равных объемах воды, вычисляют количество йода, поглощенного испытуемым раствором йодида. Прибавляют расчетное количество титрованного раствора йода на весь раствор щелочи, после чего добавляют йодид.

Серная кислота (2 : 3). Два объема чистой концентрированной кислоты вливают в три объема дистиллированной воды. Разбавленный раствор серной кислоты не должен синеть в присутствии крахмала при добавлении к нему раствора йодистого калия, свободного от йодатов.

Раствор фтористого калия. В дистиллированной воде растворяют 40 г $KF \cdot 2H_2O$ и объем доводят до 100 мл.

Фосфорная кислота, 85%-ный водный раствор H_3PO_4.

Тиосульфат натрия, 0,01 н. раствор. В свежепрокипяченной дистиллированной воде растворяют 2,5 г чистого перекристаллизованного серноватистокислого натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) и объем доводят до 1 л. Добавляют к 1 л 4 мл 1 н. раствора NaOH и 5 мл хлороформа. Раствор необходимо хранить без доступа углекислого газа. Титр устанавливают по бийодату калия или бихромату калия и периодически проверяют.

Установка титра по бийодату калия. В дистиллированной воде растворяют 3,250 г бийодата калия ($KJO_3 \cdot HJO_3$) и доводят объем раствора до 1 л, получают основной раствор, эквивалентный 0,1 н. раствору тиосульфата натрия.

Перед употреблением разбавляют требуемое количество раство-

ра точно в 10 раз. 0,01 н. раствор нестоек, 1 мл его соответствует 0,08 мг кислорода.

При установке титра 0,01 н. раствора тиосульфата натрия берут 1 г чистого йодистого калия, растворяют в 25 мл свежепрокипяченной и остуженной дистиллированной воде, добавляют 3 мл разбавленной серной кислоты (2 : 3) и 20 мл 0,01 н. раствора бийодата калия. Оставляют в темноте на 10 мин и титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-соломенного окрашивания, добавляют 1 мл крахмала и титруют до исчезновения синей окраски.

При установке титра тиосульфата натрия по бихромату калия пользуются 0,01 н. водным раствором бихромата калия (2,4510 г перекристаллизованного и высушенного при температуре не ниже 120° С $K_2Cr_2O_7$ растворяют и доводят до 1 л дистиллированной водой). 1 г. чистого, свободного от йодатов йодистого калия растворяют в мерной колбе вместимостью 100 мл в 25 мл дистиллированной воды, прибавляя 3 мл серной кислоты (2 : 3). Если раствор желтеет, добавляют несколько капель 0,01 н. раствора тиосульфата натрия до обесцвечивания, затем прибавляют 10 мл 0,01 н. раствора бихромата калия и доводят до метки дистиллированной водой. Получают 0,01 н. раствора, который оставляют в темноте на 10 мин. Для титрования тиосульфатом натрия берут по 20 мл. вышеуказанного 0,01 н. раствора бихромата калия.

Азид натрия с едким кали и йодидом. В 700 мл дистиллированной воды растворяют 700 г KOH и 150 г KJ. Отдельно растворяют 10 г NaN_3 в 40 мл дистиллированной воды, оба раствора смешивают и объем доводят до 1 л. Если раствор не прозрачен, его отстаивают, а затем сифонируют.

Сульфаминовая кислота или мочевина, 40%-ные водные растворы, применяются взамен азида натрия.

Ход определения. Количество прибавляемых реактивов рассчитано на объем склянок 150—250 мл. В склянки вместимостью 300—380 мл следует брать по 2 мл реактивов, в склянки вместимостью 125 мл и меньше можно прибавлять по 0,5 мл реактивов. В кислородную склянку, заполненную доверху испытуемой водой, вводят пипеткой 1 мл раствора сульфата марганца. Наполненную раствором пипетку погружают до самого дна кислородной склянки, открывают верхний конец и медленно вынимают пипетку. Другой пипеткой приливают 1 мл щелочного раствора йодида калия при отсутствии нитритов (1 мл щелочного раствора йодида калия с азидом натрия в присутствии нитритов). В этом случае пипетки подводят только под уровень пробы в горлышке кислородной склянки. Затем склянку осторожно закрывают пробкой так, чтобы под пробкой не оставалось пузырьков воздуха. При этом выливается 2 мл анализируемой воды, т. е. столько, сколько налито реактивов. На

эту потерю вносят при расчете соответствующую поправку (см. ниже). При добавлении в склянки вместимостью 250 мл 1 мл раствора сульфата марганца кислород поглощается полностью через 40—50 с после тщательного перемешивания, при добавлении 2 мл раствора — через 25—30 с.

Закрытую пробкой склянку 40 раз переворачивают вверх дном для перемешивания содержимого. Затем дают осадку собраться на дне, открывают склянку и добавляют 3 мл раствора серной кислоты (2 : 3), выпуская ее на уровне горлышка склянки так, чтобы не взмутить осадок (если в присутствии нитритов азида натрия не вводили, то для устранения их влияния одновременно с серной кислотой прибавляют 0,15 мл 40%-ного раствора сульфаминовой кислоты или мочевины), немедленно закрывают пробкой и переворачивают склянку несколько раз для перемешивания содержимого.

Если при приливании кислоты осевший осадок начинает всплывать, что происходит за счет выделяющегося углекислого газа, то объясняется это не только обилием карбонатов в щелочном растворе йодида, но и карбонатной жесткостью испытуемой воды. Чтобы избежать ошибки, перед подкислением из склянки отбирают 3 мл жидкости в колбу для титрования, в которой содержится немного кислоты. Вставляя пробку, собирают вытекшую воду в колбу для титрования. Титруют не позднее чем через 1 ч после подкисления.

После растворения осадка содержимое склянки переносят в колбу для титрования, ополаскивают склянку дистиллированной водой и выливают в ту же колбу. Титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-соломенного цвета. Затем в колбу добавляют 1 мл раствора крахмала и быстро оттитровывают до первого исчезновения синей окраски. Последующее возникновение синей окраски, вызванное действием солей железа и нитритов, не учитывается. Исключение составляют воды, богатые фито- и зоопланктоном (очистные пруды, загрязненные водоемы в момент цветения), где выделяющийся йод адсорбируется микроорганизмами и не успевает перейти в раствор при титровании. В этом случае добавляют избыток раствора тиосульфата натрия и после обесцвечивания планктона (исчезновение черных точек) оттитровывают его избыток. Для вычисления содержания кислорода (мг/л) пользуются следующей формулой:

$$X = 0{,}08\ Ka \cdot 1000/(V_1 - V_2),$$

где 0,08 — количество кислорода, которому соответствует 1 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, мг; K — поправочный коэффициент раствора тиосульфата натрия; a — количество раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование, мл; V_1 — объем склянки, в котором фиксировался кислород, мл; V_2 — объем реактивов, взятых для осаждения, мл.

Таблица 2. Равновесные концентрации кислорода, растворенного в воде, при насыщении для различных температур и давления 760 мм рт. ст. (по Фуксу)

Температура, °С	Растворенный кислород, мг/л									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	14,65	14,61	14,57	14,53	14,49	14,45	14,41	14,37	14,33	14,29
1	14,25	14,21	14,17	14,13	14,09	14,05	14,02	13,98	13,94	13,9
2	13,86	13,83	13,79	13,75	13,71	13,68	13,64	13,6	13,56	13,53
3	13,49	13,46	13,42	13,38	13,35	13,31	13,28	13,24	13,2	13,17
4	13,13	13,1	13,06	13,03	13	12,96	12,93	12,89	12,86	12,82
5	12,79	12,76	12,72	12,69	12,66	12,52	12,59	12,56	12,53	12,49
6	12,46	12,43	12,4	12,36	12,33	12,3	12,27	12,24	12,21	12,18
7	12,14	12,11	12,08	12,05	12,02	11,99	11,96	11,93	11,9	11,87
8	11,84	11,81	11,78	11,75	11,72	11,7	11,67	11,64	19,61	11,58
9	11,55	11,52	11,49	11,47	11,44	11,41	11,38	11,35	11,33	11,3
10	11,27	11,24	11,22	11,19	11,16	11,14	11,11	11,08	11,06	11,03
11	11	10,98	10,95	10,93	10,9	10,87	10,85	10,82	10,8	10,77
12	10,75	10,72	10,7	10,67	10,65	10,62	10,6	10,57	10,55	10,52
13	10,5	10,48	10,45	10,43	10,4	10,38	10,36	10,33	10,31	10,28
14	10,26	19,24	10,22	10,19	10,17	10,15	10,12	10,1	10,08	10,06
15	10,03	10,01	9,99	9,97	9,95	9,92	9,9	9,88	9,86	9,84
16	9,82	9,79	9,77	9,75	9,73	9,71	9,69	9,67	9,65	9,63
17	9,61	9,58	9,56	9,54	9,52	9,5	9,48	9,46	9,44	9,42
18	9,4	9,38	9,36	9,34	9,32	9,3	9,29	9,27	9,25	9,23
19	9,21	9,19	9,17	9,15	9,13	9,12	9,1	9,08	9,06	9,04
20	9,02	9	8,98	8,97	8,95	8,93	8,91	8,9	8,88	8,86
21	8,84	8,82	8,81	8,79	8,77	8,75	8,74	8,72	8,7	8,68
22	8,67	8,65	8,63	8,62	8,6	8,58	8,56	8,55	8,53	8,52
23	8,5	8,48	8,46	8,45	8,43	8,42	8,4	8,38	8,37	8,35
24	8,33	8,32	8,3	8,29	8,27	8,25	8,24	8,22	8,21	8,19
25	8,18	8,16	8,14	8,13	8,11	8,1	8,08	8,07	8,05	8,04
26	8,02	8,01	7,99	7,98	7,96	7,95	7,93	7,92	7,9	7,89
27	7,87	7,86	7,84	7,83	7,81	7,8	7,78	7,77	7,75	7,74
28	7,72	7,71	7,69	7,68	7,66	7,65	7,64	7,62	7,61	7,59
29	7,58	7,56	7,55	7,54	7,52	7,51	7,49	7,48	7,47	7,45
30	7,44	7,42	7,41	7,4	7,38	7,37	7,35	7,34	7,32	7,31

Процент насыщения воды кислородом вычисляют, пользуясь таблицей растворимости в воде кислорода при различных температурах (табл. 2) и формулой:

$$Y = C_1 \cdot 100/C_2,$$

где C_1 — найденная концентрация кислорода, мг/л; C_2 — равновесная концентрация, найденная по табл. 2 для температуры воды, измеренной при отборе пробы, с поправкой на атмосферное давление.

Поправки на атмосферное давление:

$$C_1 = CP/760,$$

где C_1 — искомая равновесная концентрация при давлении P, мг/л; C — равновесная концентрация, найденная по табл. 2 для данной температуры воды, мг/л; P — атмосферное давление, мм рт. ст.

Определение по Ридель—Стюарту. Модификацию метода Винклера, предложенную Ридель—Стюартом, применяют при содержании нитритов свыше 0,1 мг/л и закисных солей железа.

Реактивы. Раствор перманганата. В 1 л дистиллированной воды растворяют 6,32 г перманганата калия $KMnO_4$.

Раствор щавелевой кислоты. В 100 мл дистиллированной воды растворяют 1,4 г щавелевой кислоты $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$. Раствор неустойчив.

Раствор фтористого калия. В дистиллированной воде растворяют 40 г фторида калия ($KF \cdot 2H_2O$) и объем доводят до 100 мл.

Фосфорная кислота, 85%-ная H_3PO_4.

Ход определения. В склянку, заполненную до краев исследуемой водой, добавляют 0,5 мл раствора серной кислоты (2 : 3), а также раствор перманганата калия в количестве, достаточном для того, чтобы после встряхивания остался отчетливый фиолетово-красный оттенок. Если окраска при встряхивании исчезает, то добавляют еще раствор перманганата калия небольшими порциями (по 1 или 0,5 мл) до появления фиолетовой окраски. Если количество перманганата превышает 5 мл, то пользуются более крепким раствором. В известную по составу воду прибавляют сразу необходимое количество перманганата калия.

Пробе, окрашенной в фиолетовый цвет, дают постоять 5 мин. За это время в жидкости при комнатной температуре происходит полное окисление нитритов. Затем прибавляют 0,5 мл раствора щавелевой кислоты для разрушения избытка перманганата калия. Если через 5 мин окраска сохраняется, добавляют снова 0,5 мл раствора щавелевой кислоты и ждут полного обесцвечивания.

В присутствии солей железа обесцвечивание протекает иногда чрезвычайно медленно (24 ч и более). К такой воде вместе с серной кислотой прибавляют 2 мл раствора фтористого калия. Если количество железа превышает 1 мг/л, обесцвечивание должно происходить в темноте, так как на свету щавелевая кислота восстанавливает соли железа из окисных в закисные.

К полностью обесцвеченному раствору прибавляют 1 мл раствора сернокислого марганца и 3 мл щелочного раствора, не уменьшая этих количеств при уменьшении объема склянки. Дальнейший ход определения аналогичен способу Винклера. Для этого не позже чем через 3 мин после растворения осадка содержимое кислородной

склянки переносят в колбу для титрования, в которую предварительно вносят насыщенный раствор уксуснокислого натрия, количество которого зависит от объема склянок, количества прибавляемых реактивов и кислоты, и поэтому может быть установлено один раз для данных условий. В холостом опыте после титрования йода в колбу вносят несколько капель индикатора — бромфенолового синего — и добавляют при помешивании раствор уксуснокислого натрия до перехода окраски из желтой в сине-голубую, что соответствует pH 4.

Щелочно-гипохлоритная модификация метода Винклера применяется при наличии в сточной воде сульфитов, свободного хлора и солей хлорноватистой кислоты.

Реактивы. Раствор гипохлорита натрия 1 н. NaOCl и 0,1 н. NaOH. Газообразный хлор пропускают на холоду через 0,1 н. раствор NaOH, 1 мл полученного раствора в кислой среде должен соответствовать 20 мл 0,1 н. раствора тиосульфита натрия. Раствор надо хранить плотно закрытым в темной посуде при температуре не выше 20° С и периодически проверять титр.

Раствор йодида калия или натрия (приблизительно 1 н.). В дистиллированной воде растворяют 17 г KJ или 15 г NaJ и доводят объем раствора до 100 мл. Для сохранения раствора на каждые 100 мл прибавляют до 1 мл 1 н. раствора NaOH.

Сульфит натрия, 0,1 н. раствор. В 1 л. дистиллированной воды растворяют 6,3 г. Na_2SO_3.

Ход определения. Прибавляют достаточное для окисления к пробе количество гипохлорита, избегая большого избытка. При определении БПК прибавляют около 1 мл раствора гипохлорита натрия на каждый 1 мл взятой для определения пробы. Тщательно перемешивают содержимое, переворачивая склянку в течение 20 с.

Если взаимодействие со щелочным раствором гипохлорита продлить, результаты понижаются из-за поглощения растворенного кислорода продуктами разрушения органического вещества. Обработанную пробу подкисляют 1 мл H_2SO_4 (1 : 4), прибавляют 1 мл 1 н. раствора KJ (или NaJ) и взбалтывают.

Освободившийся йод восстанавливают 0,1 н .раствором сульфита натрия в присутствии 0,2 мл раствора крахмала. Если сульфит натрия взят с избытком, добавляют постепенно по 0,1 мл раствора бийодата калия или бихромата калия эквивалентной концентрации. Реакция окисления йодом сульфита до сульфата протекает полностью только в очень разбавленных растворах. Результаты получаются сравнительно низкими, если для нейтрализации йода расходуется более 1 мл 0,1 н. сульфита натрия, если это количество снижается до 0,1 мл, то можно допустить, что в начале обработки пробы было прибавлено недостаточное количество щелочного раствора гипохлорита натрия, поэтому прибавляют 1 мл сернокислого марганца и 1—

3 мл щелочного йодида. Небольшой избыток щелочного йодида натрия идет на нейтрализацию кислоты, прибавленной при предварительной обработке пробы. Определение заканчивают по Винклеру.

Растворенный кислород в присутствии активного ила. При определении растворенного кислорода в жидкости с активным илом из аэротенков необходимо прекращать потребление кислорода активным илом в момент отбора проб.

В качестве консервирующего вещества применяют насыщенный раствор сулемы (5%-ный) или раствор сернокислой меди (10%-ный). Пробы отбирают в склянки вместимостью 400—500 мл с хорошо притертыми пробками.

В склянку перед отбором пробы наливают 5%-ный раствор сулемы из расчета 1 мл сулемы на 1 г сухого ила. При отборе пробы измеряют температуру жидкости. Склянка должна быть заполнена испытуемой водой так, чтобы не оставалось пузырьков воздуха, и закрыта пробкой. После оседания ила сливают жидкость сифоном в калиброванную склянку с притертой пробкой. Далее растворенный кислород определяют по Винклеру или, в случае необходимости, по Ридель—Стюарту.

При замене сулемы для консервирования пробы 10%-ным раствором медного купороса необходимо предварительно более точно установить концентрацию ила в аэротенке. Раствор сернокислой меди прибавляют из расчета 2,5 мл 10%-ного раствора на 1 г сухого ила.

Определение с гидрохиноном. Принцип. Отбор пробы и фиксацию кислорода сернокислым марганцем и щелочью производят так же, как в методике Винклера. Гидроокись трехвалентного марганца переводят в пирофосфатный комплекс и титруют раствором гидрохинона в присутствии дифениламина. Если в испытуемой воде находится свободный хлор, его определяют по другому методу, например с *о*-толидином, а найденное количество, пересчитанное на кислород, вычитают из содержания кислорода.

Реактивы. Сульфат двухвалентного марганца, 40%-ный водный раствор.

Едкий калий, 70%-ный водный раствор.

Серная кислота разбавленная (1 : 4).

Гидрохинон, титрованный раствор. В 800 мл дистиллированной воды, нагретой до 50° С, растворяют 2,7528 г гидрохинона и после прибавления 30 мл раствора серной кислоты (1 : 4) объем доводят до 1 л. Титр раствора определяют через два дня после приготовления. Для этого к 20 мл раствора подкисленного пирофосфата натрия [19,948 г $Na_4P_2O_7$ безводного и 16,3 мл H_2SO_4 (1 : 4) в 100 мл раствора] добавляют 7 мл H_2SO_4 (1 : 4), 5 мл раствора $MnSO_4$ и 10 мл 0,05 н. раствора $K_2Cr_2O_7$.

Через 5 мин раствор титруют гидрохиноном в присутствии (2 капли) индикатора дифениламина, который добавляют перед концом титрования.

Дифениламин, 1%-ный раствор в концентрированной серной кислоте.

Бихромат калия, 0,05 н. водный титрованный раствор, для определения поправки.

Пирофосфат натрия.

Ход определения. Пробу отбирают в кислородную склянку, как описано в методе Винклера, и так же фиксируют кислород сульфатом марганца и едким кали. Осадку дают отстояться. Прозрачный раствор над осадком сливают сифоном с тоненьким наконечником, чтобы не взмутить отстоенного осадка гидроокиси марганца и не испортить пробы.

Сразу после отсасывания прозрачного раствора над осадком в склянку прибавляют 20 мл разбавленной (1 : 4) серной кислоты так, чтобы она стекала по стенке, и содержимое склянки перемешивают. Образовавшийся осадок гидратированной окиси четырехвалентного марганца окрашивает раствор в коричневый цвет. В склянку прибавляют 2 г пирофосфата натрия и перемешивают до тех пор, пока осадок не растворится и не появится красно-фиолетовое окрашивание. Смесь титруют раствором гидрохинона до почти полного обесцвечивания, добавляют 2 капли дифениламина и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. Титрование заканчивают, если синяя окраска после минутного ожидания не появляется вновь. Расчет производят тем же способом, что и при определении кислорода по Винклеру.

Определение растворенного кислорода в присутствии восстановителей или активного хлора (метод Росса). Принцип. В анализируемую воду перед фиксацией кислорода вводят раствор гипохлорита натрия для окисления восстановителей, избыток гипохлорита удаляют взаимодействием с роданидом калия. Если анализируемая вода содержит активный хлор, то к ней сразу добавляют роданид калия.

Реактивы. Гипохлорит натрия, 0,1 н. раствор, содержащий около 200 г сульфата натрия $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ в 1 л. Смешивают 200 мл Na_2SO_4 с 30 мл продажного 3%-ного водного раствора NaClO. 1 мл разбавленного раствора NaClO должен соответствовать 8—10 мл 0,01 н. раствора $Na_2S_2O_3$. Раствор NaClO хранят в темной склянке. Содержание активного хлора устанавливают йодометрически.

Роданид калия. В 200 мл дистиллированной воды растворяют 2 г роданида калия, добавляют 50 г сульфата натрия и перемешивают до полного растворения.

Остальные реактивы те же, что и в обычном методе Винклера.

Ход определения. В кислородную склянку, наполненную анализируемой сточной водой, переносят пипеткой 1 мл раствора гипохлорита натрия и сейчас же закрывают склянку пробкой так, чтобы в нее не попали пузырьки воздуха (при этом из склянки выливается такой же объем жидкости). Перемешивают, переворачивая склянку, и дают постоять 30 мин в темном месте для окисления присутствующих в пробе восстановителей. Следует, однако, учитывать, что анализируемая сточная вода может иногда содержать такое большое количество восстановителей, что для их окисления добавленное количество гипохлорита будет недостаточным. Для проверки проводят следующий опыт. В склянку с анализируемой водой добавляют 1 мл раствора гипохлорита натрия, дают постоять 30 мин, прибавляют 0,1 г йодида калия, 3 мл разбавленной (1 : 4) фосфорной кислоты и перемешивают. Если йод не выделяется, добавляют больший объем гипохлорита натрия.

Затем в склянку наливают 2 мл раствора роданида, закрывают пробкой, чтобы не попали пузырьки воздуха, оставляют на 10 мин и фиксируют кислород, добавляя из пипетки в склянку 2 мл раствора сульфата марганца и 2 мл раствора едкого кали или раствора едкого кали с йодидом. Дальше продолжают как при обычном варианте метода Винклера.

Расчет. Содержание растворенного кислорода (мг/л) вычисляют по формуле, приведенной на с. 54, но объемы реактивов определяют как сумму растворов соли марганца, едкой щелочи, гипохлорита и роданида.

БИОХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА (БПК)

Биохимическое потребление кислорода определяют количеством кислорода в миллиграммах на литр, которое требуется для окисления находящихся в воде органических веществ. Метод заключается в следующем: отобранную пробу воды насыщают кислородом воздуха, встряхивая в течение 1 мин; разделяют на четыре кислородные склянки и в первых двух определяют содержание кислорода тотчас, в двух других — после 5-суточного хранения в темноте. Уменьшение содержания кислорода (БПК за 5 сут) обусловлено главным образом протекающими в аэробных условиях биохимическими процессами, которые приводят к распаду (минерализации) органического вещества. Скорость окисления органического вещества и, следовательно, время, необходимое для полной его минерализации, зависит от природы вещества. Как показали исследования, в водах, загрязненных хозяйственно-бытовыми стоками, минерализация нестойких органических веществ при 20° С заканчивается через 10 сут, окончательная его стабилизация (полное БПК) наступает по истечении 20 сут.

Если в сточной воде имеются промышленные стоки, содержащие стойкие органические вещества, то инкубацию проводят до начала нитрификации, определяя $БПК_{полн}$. БПК определяют в пробах натуральной воды и отстоенной в течение 2 ч. Результаты определения БПК выражают в миллиграммах кислорода в 1 л.

Примечание. В соответствии с «Правилами охраны поверхностных вод от загрязнений» и СНиП II-32-74 лабораториям всех ведомств рекомендуется для природных и сточных вод определять $БПК_{полн}$.

Определение БПК стандартным методом с разбавлением. Определение производят в натуральной или разбавленной пробе по разности содержания кислорода до и после инкубации в стандартных условиях, т. е. при температуре 20° С, без доступа воздуха и света. Потребление кислорода в течение пяти суток обозначается $БПК_5$. Кроме основных условий, от которых зависит биохимическое потребление кислорода, для получения сравнимых результатов при определении необходимо соблюдать следующие правила:

проба должна быть насыщена в начале опыта кислородом (около 8 мг/л при температуре 20° С);

потребление кислорода во время инкубационного периода должно быть около 50% (минимальное потребление 2 мг/л);

остаточная концентрация кислорода после пятидневной инкубации должна быть не менее 3 мг/л.

Для примерного расчета степени разбавления пробы можно использовать величину окисляемости, если известно отношение окисляемости к $БПК_5$ для данного вида воды.

Ориентировочно сточной воды для анализа следует брать: городской сточной воды 1—5%; биологически очищенной 5—25%, для вод загрязненных водоемов от 25% и выше. Пробы, для которых нельзя примерно рассчитать величину $БПК_5$, берут в двух и более разбавлениях. Результаты, полученные при анализе проб с различным разбавлением, не должны быть одинаковыми. Наиболее правильным считается результат определения, при котором израсходовано около 50% первоначально содержащегося кислорода. При определении $БПК_5$ сточных вод, содержащих большое количество промышленных сточных вод, могут возрастать значения $БПК_5$ с увеличением степени разведения. В этих случаях берут максимальное значение $БПК_5$, которое получено при наибольшем разведении. Для разбавления пробы применяют искусственно приготовленную разбавляющую воду, которая содержит минеральные питательные вещества. Только в особых случаях применяют разбавляющую воду с добавкой хозяйственно-бытовой, речной, или очищенной сточной воды. Кроме пятисуточного БПК, которое рекомендуется как стандартный показатель, можно определить БПК за любое число дней, изменив соответственно инкубационный период, например $БПК_2$ или $БПК_{20}$.

Мешающие влияния. Значение $БПК_5$ зависит от процессов, которые протекают в пробе в период между ее отбором и обработкой, поэтому взятую пробу необходимо обработать немедленно. Если невозможно выполнить анализ в день отбора, пробу сохраняют при температуре 2—3° С в холодильнике, чтобы замедлить биохимические процессы. Перед определением БПК в натуральной пробе, воду тщательно перемешивают. Таким образом, предотвращают ошибку, вызванную изменением физических свойств грубодисперсных примесей или выпадением некоторых растворенных веществ в период между отбором пробы и ее обработкой.

Некоторые виды сточных вод стерильны, т. е. содержат бактерицидные вещества. Для определения БПК в воде должна быть бактериальная микрофлора, осуществляющая минерализацию органического вещества. Для этого к разбавляющей воде добавляют отстоенную сточную воду в количестве 2 мл на 1 л. Вместо указанной воды может быть взята биологически очищенная сточная вода в количестве 10—50 мл на 1 л разбавляющей воды.

Перед анализом кислые сточные воды нейтрализуют 1 н. водным раствором едкого натра, щелочные воды — 1 н. водным раствором серной кислоты. Воды, содержащие активный хлор до 1 мг/л, перед определением БПК обрабатывают сульфитом натрия, количество которого определяют титрованием. К 100 мл пробы добавляют 10 мл разбавленной серной кислоты (1 : 50), 10 мл раствора йодида калия (10%-ного) и титруют 0,025 н. раствором сульфита натрия с применением раствора крахмала в качестве индикатора (раствор сульфита натрия приготовляют растворением 0,16 г безводного Na_2SO_3 в 100 мл дистиллированной воды непосредственно перед применением, так как раствор неустойчив).

К пробе для определения БПК добавляют эквивалентное количество раствора сульфита натрия, рассчитанное по результату титрования. Если проба содержит активный хлор, указанную обработку повторяют. Если активный хлор был полностью устранен, то пробу используют для определения БПК. Для разбавления пробы применяют разбавляющую воду с бикарбонатом натрия. Устранить активный хлор можно также по методу Росса.

Пробы, содержащие большое количество водорослей или планктона, перед анализом фильтруют через планктонную сетку (шелковое сито № 20). Результаты определения БПК в этих водах будут сомнительными.

Аппаратура. Кислородные склянки с косо срезанной пришлифованной пробкой вместимостью 150—200 мл, калиброванные с точностью до 0,1 мл. Посуда должна быть абсолютно чистая. Склянки и пробки тщательно моют хромовой смесью и сушат так, чтобы в них не попадала пыль. Для этого рекомендуется пользовать

ся сушильным шкафом (бактериологический шкаф для стерилизации сухим жаром) или ставить склянки горлышком вниз в отверстия доски-сушилки. Запрещается сушить склянки на колышках. Перед анализом просушенные склянки обрабатывают сухим паром.

Термостат, установленный на 20° С с допустимым отклонением ±1° С, целесообразно применять с водяным охлаждением, в котором указанная температура поддерживается и летом. В больших лабораториях можно использовать термостатные боксы или специальные помещения, в которых устанавливают фотографические кюветы, кристаллизаторы, применяемые после наполнения их водой в качестве водяных затворов для кислородных склянок.

Устройство для аэрации: воздух пропускают через фильтросную пластинку, при отсутствии подведенного воздуха воздуходувок используют микрокомпрессор (аквариумный) или аэрируют воду длительным встряхиванием бутыли, наполненной на $^2/_3$ дистиллированной водой.

Реактивы те же, что и для определения кислорода. Дистиллированная вода, применяемая для приготовления всех растворов и разбавляющей воды, получается перегонкой водопроводной воды в стеклянном дистилляторе. Вода не должна содержать веществ, влияющих на определение БПК (меди более 0,01 мг/л; цинка более 1 мг/л; свободного хлора, хлорамина и органических веществ). Дистиллированную воду для приготовления разбавляющей воды хранят тщательно защищенной от какого бы то ни было загрязнения при температуре 20° С. Сосуды для этой воды нельзя использовать для других целей.

Разбавленную воду готовят из дистиллированной воды, полученной накануне анализа, выдержанной при температуре 20° С, насыщают кислородом воздуха (можно хранить хорошо аэрированную дистиллированную воду). В день применения в разбавляющую воду добавляют 0,3 г/л бикарбоната натрия (при необходимости другие добавки), проверяют pH.

Степень чистоты разбавляющей воды проверяют холостым опытом. Четыре кислородные склянки заполняют разбавляющей водой, в двух определяют кислород в день исследования («нулевой» день), а в остальных двух, которые помещают в термостат вместе с анализируемыми пробами, — через 5 сут.

Разница средней концентрации кислорода в «нулевой» пробе и через 5 сут не должна превышать 0,5 мг/л кислорода.

Ход определения (без разбавления). Исследуемую воду наливают в лаборатории в бутыль не более чем на $^2/_3$ объема, устанавливают температуру воды 20° С (нагреванием на водяной бане или охлаждением) и сильно встряхивают в течение 1 мин для насыщения воздухом. После этого сифоном исследуемой водой напол-

няют до краев четыре склянки с притертыми пробками, в две из них добавляют реактивы и определяют растворенный кислород. Две другие склянки с испытуемой водой ставят в термостат (с температурой 20° С) на 5 сут, по прошествии которых определяют оставшийся растворенный кислород. Для большей достоверности получаемых результатов рекомендуется ставить на инкубацию параллельно две склянки и определять среднюю величину.

Расчет БПК (без разбавления):

$$X = a - b,$$

где X — искомое $БПК_5$ мг/л кислорода; a — содержание растворенного кислорода в воде до инкубации, мг/л; b — то же, после инкубации, мг/л.

Ход определения (с разбавлением). В мерную колбу вместимостью 1 л наливают хорошо перемешанную испытуемую жидкость, отбирают пипеткой определенный объем и вносят в колбу (цилиндром можно отмерять объемы больше 50 мл). Затем доливают до метки разбавляющей водой. Полученную смесь сифоном, опущенным до дна колбы, наливают в четыре кислородные склянки в 3—4 приема и закрывают пробкой, следя за тем, чтобы внутри не осталось пузырьков воздуха. Затем оставшейся смесью заполняют колпачки от двух последних склянок и, наклонив склянку, вставляют их в колпачки с водой, вытесняя из них воду, чтобы не осталось пузырьков воздуха.

В первых двух кислородных склянках немедленно определяют кислород. Время между разбавлением пробы и определением кислорода в день отбора пробы не должно превышать 15 мин. Оставшиеся две кислородные склянки помещают на 5 сут в термостат с температурой 20° С. Если склянки без колпачков, то помещают их в кристаллизаторы или в фотографические кюветы, заполненные водой. По истечении срока в обеих склянках определяют концентрацию растворенного кислорода.

Расчет $БПК_5$ (с разбавлением):

$$X = [(A - B) - (a - b)]\,N,$$

где X — $БПК_5$ мг/л; A — содержание растворенного кислорода в воде до инкубации, мг/л; B — то же, после инкубации, мг/л; a — содержание растворенного кислорода в разбавляющей воде до инкубации, мг/л; b — то же, после инкубации, мг/л; N — величина разбавления (во сколько раз разбавлено).

Определение $БПК_{полн}$ сточных вод. В присутствии большого количества промышленных стоков, которые могут замедлять процессы биологического окисления городских сточных вод, рекомендуется кроме $БПК_5$ определять $БПК_{полн}$, заканчивая инкубацию пробы при образовании нитритов в количестве 0,1 мг/л.

Аппаратура. См. «Определение БПК стандартным методом».

Реактивы. Те же.

Разбавление сточной воды. Разбавление ориентировочно можно рассчитать по результатам определения бихроматной окисляемости (ХПК). Условно принимают биохимическое потребление кислорода 50% ХПК, а поскольку в воде после инкубации при правильном разбавлении должно остаться 4—5 мг/л кислорода, вычисленное значение БПК делят на 4 или 5. Полученный результат показывает, во сколько раз надо разбавить анализируемую воду.

Пример. Бихроматная окисляемость воды 500 мг кислорода в 1 л. Принимаем БПК равным 50% бихроматной окисляемости, т. е. 250 мг/л. Для определения величины разбавления делим эту величину на 5(250:5=50). Можно делать два разбавления, условно принимая, что БПК составляет 40 и 60% ХПК. При таких разбавлениях, как правило, получаются хорошие результаты.

Ход определения. В первую колбу вместимостью 2 л наливают до половины объема разбавляющую воду, в которую добавлено 0,5 мг/л тиомочевины, прибавляют точно отмеренное пипеткой количество исследуемой воды и объем доводят до метки разбавляющей водой. Колбу закрывают пробкой, содержимое тщательно перемешивают, переворачивая колбу 15—16 раз.

Разбавленную описанным выше способом сточную воду помещают для инкубации в семь калиброванных склянок вместимостью 100—150 мл, наполняя их в несколько приемов доверху, и закрывают косо срезанными притертыми пробками так, чтобы не оставалось пузырька воздуха. Затем эту же воду наливают в колпачки от склянок и, наклонив склянки, вставляют их в колпачки так, чтобы пузырьки воздуха не попали в колпачки. После этого склянки ставят в нормальное положение. В одной из семи склянок с испытуемой водой и в одной из семи склянок с разбавляющей водой сразу определяют растворенный кислород. Все остальные склянки (12 шт) помещают в термостат при 20° С.

Через 2, 5, 10, 15, 20 и 25 сут от начала инкубации вынимают из термостата по одной склянке с испытуемой водой, разбавляющей водой, определяют в них растворенный кислород и содержание нитритов. Нитриты определяют в воде, налитой в колпачок склянки, который снимают так же, как надевали. Если в пробе начался процесс нитрификации, что определяют по образованию нитритов (в концентрации, превышающей 0,1 мг/л) определение БПК прекращают. При появлении на пятые сутки следов нитритов следующее определение проводят через 7—8 сут. При отсутствии в лаборатории склянок с пришлифованными стеклянными колпачками для контроля процесса нитрификации в термостат можно поставить дополнительно наполненные испытуемой и разбавляющей водой 12 неградуированных склянок любого размера и в них определять содержание нитритов после каждого срока инкубации. При содержании нитритов бо-

лее 0,1 мг/л в конце инкубации растворенный кислород определяют с азидом натрия, сульфаминовой кислотой или с мочевиной. Наиболее точным считается определение БПК в пробах, где нитрификация только началась.

Расчет см. определение БПК стандартным методом с разбавлением.

Определение БПК сточных вод, содержащих нитриты. В сточной воде наряду с окислением углеродсодержащих соединений происходит окисление азотсодержащих соединений (нитрификация), так как сточные воды содержат большое количество нитрифицирующих микроорганизмов. Процесс нитрификации продолжается и при инкубации в кислородных склянках. Количество кислорода, пошедшее на окисление азотсодержащих соединений, может в несколько раз превышать количество кислорода, потребляемое углеродсодержащими веществами.

В целях получения достоверных значений БПК для сточных вод с развитым процессом нитрификации инкубацию в кислородных склянках необходимо проводить в присутствии ингибитора, подавляющего жизнедеятельность нитрифицирующих бактерий. В качестве ингибитора рекомендуется применять этилентиомочевину (при ее отсутствии допускается применять тиомочевину). Ингибитор вводят в разбавляющую воду в количестве 0,5 мг/л.

Расчет см. определение БПК стандартным методом с разбавлением.

Округление результатов. В диапазоне 1—50 мг/л результаты округляют до десятых долей миллиграмма на литр, свыше 50 мг/л — до миллиграммов на литр.

ПРОБА НА ЗАГНИВАЕМОСТЬ С МЕТИЛЕНОВОЙ СИНЕЙ (СТОЙКОСТЬ)

Принцип. Проба на загниваемость с метиленовой синей при 20° С показывает, за какой срок потребляется запас кислорода находящимися в воде биохимически окисляющимися органическими веществами. Этот запас состоит из растворенного кислорода и кислорода, выделяющегося из нитритов и нитратов в процессе денитрификации. Присутствие в пробе токсинов, которые подавляют активность дегидраз-ферментов, активирующих водород субстрата, тормозит процесс обесцвечивания метиленовой синей, что позволяет получить представление о содержании в пробе промышленных стоков.

Аппаратура. Склянки объемом 150 мл с притертыми пробками.

Реактивы. Метиленовая синяя свободная от хлорида цинка $ZnCl_2$. В дистиллированной воде растворяют 0,5 г метиленовой синей

и объем доводят до 1 л. Значение стойкости в зависимости от срока обесцвечивания метиленовой синей дана в табл. 3.

Таблица 3. **Определение стойкости по времени обесцвечивания**

Время обесцвечивания при 20° С, сут	Стойкость, %	Время обесцвечивания при 20° С, сут	Стойкость, %
0,5	11	8	84
1	21	9	87
1,5	30	10	90
2	37	11	92
2.5	44	12	94
3	50	13	95
4	60	14	96
5	68	16	97
6	75	18	98
7	80	20	99

Ход определения. Склянку вместимостью 150 мл с притертой пробкой наполняют доверху водой, следя за тем, чтобы в нее не попал воздух, добавляют (пипеткой с ценой деления 0,1—0,2 мл) 0,4 мл метиленовой синей, вводя ее непосредственно в жидкость. Если применяют склянки другой вместимости, объем прибавляемой синей изменяется. Склянку закрывают водяным затвором (резиновой горжеткой или стеклянным колпаком) и ставят в термостат при температуре 20° С. Отмечают число дней, потребовавшихся для обесцвечивания окраски.

Метиленовая синяя адсорбируется осадками, поэтому воды мутные или с осадком часто обесцвечиваются за счет поглощения краски, в этом случае пользуются предварительно отстоенной жидкостью.

Жидкость, богатая одновременно органическими веществами и нитритами, часто быстро обесцвечивается, но через некоторое время (примерно сутки) окраска восстанавливается. Первое обесцвечивание происходит при исчезновении растворенного кислорода. Поскольку нитраты и нитриты в это время почти не затрагиваются, за время обесцвечивания принимается время вторичного исчезновения окраски, если оно будет.

Погрешность метода. Допустимая погрешность между параллельными определениями 6 ч.

ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ

Принцип. Все вещества, содержащиеся в воде, можно разделить на растворенные и взвешенные. Взвешенные вещества делятся на оседающие, неоседающие и всплывающие. Растворенные вещества отделяют от взвешенных фильтрованием. Определение общего содер-

жания примесей складывается из выпаривания воды, высушивания остатка и взвешивания его, а определение растворенных веществ — только из высушивания остатка после фильтрования и взвешивания. Ниже приведена расшифровка применяемых обозначений:

«Общее содержание примесей» — сумма всех растворенных и взвешенных веществ, которые определяют выпариванием пробы воды, высушиванием полученного остатка при 105° С до постоянной массы и взвешиванием. «Растворенные вещества» — вещества, определяемые выпариванием профильтрованной пробы, высушиванием остатка при 105° С постоянной массы и взвешиванием.

«Взвешенные вещества» — вещества, определяемые высушиванием остатка на фильтре после фильтрования пробы при 105° С до постоянной массы и взвешиванием.

«Остаток после прокаливания» — вещества, определяемые прокаливанием высушенных остатков при 600° С до постоянной массы и взвешиванием.

«Потери при прокаливании» — разность масс высушенного и прокаленного остатков.

Общее содержание примесей. Определяют выпариванием определенного объема пробы на водяной бане, высушиванием остатка при 105° С до постоянной массы и взвешиванием. Для определения остатка после прокаливания сухой остаток, полученный после выпаривания, прокаливают в электрической печи при 600° С до постоянной массы и после охлаждения в эксикаторе взвешивают. Потерю при прокаливании находят по разности. Общее содержание примесей можно также найти по сумме взвешенных и растворенных веществ.

Аппаратура. Платиновые, кварцевые или фарфоровые чашки. Водяная баня. Сушильный шкаф (105° С). Электрическая муфельная печь (600° С).

Ход определения. В предварительно взвешенную чашку переносят определенный объем тщательно перемешанной пробы и выпаривают на водяной бане досуха. Дно чашки снаружи обтирают фильтровальной бумагой, смоченной разбавленной соляной кислотой, а потом дистиллированной водой. Остаток сушат при 105° С до постоянной массы. После охлаждения в эксикаторе чашку с высушенным остатком взвешивают. Затем прокаливают в течение 1 ч в электрической печи при 600° С до постоянной массы. Если проба содержит большое количество органических веществ, то остаток после прокаливания иногда бывает темного цвета. В таких случаях после охлаждения чашки остаток увлажняют дистиллированной водой, осторожно высушивают и снова прокаливают. Органические вещества из некоторых сильно загрязненных сточных вод удаляются при прокаливании с большим трудом. В таких случаях остаток увлажняют 10%-ным водным раствором нитрата аммония. Увлажнение и прока-

ливание, если необходимо, повторяют несколько раз. Чашку с прокаленным остатком охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Расчет. Общее содержание примесей (X), остаток после прокаливания (Y) и потери при прокаливании (Z) (мг/л) вычисляют по формулам:

$$X = (m_2 - m_1) 1000/V;$$
$$Y = (m_3 - m_1) 1000/V;$$
$$Z = (m_2 - m_3) 1000/V,$$

где m_1 — масса чашки, мг; m_2 — масса чашки с высушенным остатком, мг; m_3 — масса чашки с остатком после прокаливания, мг; V — объем пробы, взятой для определения, мл.

Растворенные вещества. а. Плотный остаток определяют выпариванием определенного объема пробы, профильтрованной через бумажный фильтр, высушиванием полученного остатка при 105° С до постоянной массы и взвешиванием. Таким образом находят содержание минеральных и некоторых органических примесей, не летучих с паром и не разлагающихся при температуре 105° С.

Аппаратура. Чашки выпаривательные платиновые, кварцевые или фарфоровые.

Ход определения. В прокаленную и взвешенную чашку помещают 100 мл профильтрованной сточной воды и выпаривают на водяной бане. При выпаривании чашку наполняют не более чем на $^3/_4$ объема.

После выпаривания внешнюю поверхность чашки моют, тщательно вытирают и чашку переносят в сушильный шкаф, нагретый до 105° С. Сушат 3 ч, охлаждают и взвешивают. Из полученной величины вычитают массу пустой чашки и выражают массу растворенных веществ в миллиграммах на литр.

б. Потеря при прокаливании. После определения растворенных веществ чашку помещают в муфельную печь и определяют потерю массы при прокаливании, которое ведут очень осторожно (при пользовании платиновой посудой до слабо-красного каления), чтобы избежать потери неорганических веществ. Прокаливают до тех пор, пока остаток в чашке не станет белым или буроватым (при значительном содержании железа).

Прокаленную чашку помещают в эксикатор, охлаждают и взвешивают. Из полученного значения вычитают массу пустой чашки и выражают массу золы (остаток после прокаливания) в миллиграммах на литр.

По разности между растворенными веществами и массой золы находят содержание органических веществ или потерю при прокаливании в миллиграммах.

Результаты округляют до 1 мг/л.

Взвешенные вещества. Основная масса нерастворимых в воде загрязнений представлена в виде взвешенных веществ, которые определяют весовым методом с предварительным фильтрованием сточной воды.

Определение с беззольными фильтрами. Этот метод применяется при содержании взвешенных веществ не менее 10 мг/л. В бюкс с притертой крышкой вкладывают плотный беззольный фильтр «белая лента» диаметром 9—11 см и сушат до постоянной массы 5 ч при температуре 105° С или 3 ч при температуре 120° С. После сушки бюкс с фильтром помещают в эксикатор, охлаждают в течение 20—30 мин и взвешивают.

Тщательно перемешанную сточную жидкость переносят в несколько приемов в мерный цилиндр вместимостью 250 мл до метки. При содержании взвешенных веществ менее 50 мг/л (биологически очищенная вода) фильтруют 500—1000 мл. Для ускорения фильтрования можно пользоваться воронкой Бюхнера с вложенной медной сеткой, сосудом Бунзена и водоструйным насосом (только для поступающей и осветленной воды). Содержимое мерного цилиндра небольшими порциями выливают на фильтр, плотно вложенный в воронку Бюхнера. Уровень сточной воды в воронке Бюхнера во время фильтрования должен быть ниже края фильтра на 0,5—1 см. Цилиндр несколько раз ополаскивают водой, которую также выливают на фильтр. Влажный фильтр с осадком помещают в сушильный шкаф (сложив его пополам осадком внутрь в открытый бюкс). Крышку от бюкса кладут рядом, высушивают до постоянной массы в тех же условиях, что и чистый фильтр. Не вынимая бюкса из шкафа, закрывают его крышкой и переносят в эксикатор металлическими щипцами. После охлаждения бюкс с фильтром и осадком взвешивают.

Пример. На фильтрование взято 250 мл сточной воды. Масса бюкса с остатком на фильтре 25,9005 г. Масса бюкса с чистым фильтром 25,8589 г. Масса остатка на фильтре 25,9005 г — 25,8589 г=0,0416 г, или 41,6 мг.

Пересчет результатов: в 250 мл воды содержится 41,6 мг взвешенных веществ, в 1000 мл $X=41{,}6\cdot 1000/250=166{,}4$ мг. Для неочищенной воды результаты округляют до целых миллиграммов, следовательно, концентрация взвешенных веществ равна 166 мг/л.

Потери при прокаливании. В общем количестве взвешенных веществ определяют органическую часть (потери при прокаливании) и минеральную часть (золу). Чистые тигли прокаливают в муфельной печи в течение 3—4 ч при температуре 600—700° С. Вынимают специальными щипцами и помещают в эксикатор с металлической подставкой. После охлаждения тигель взвешивают и записывают в журнал массу чистого тигля. В прокаленный тигель помещают фильтр с осадком после определения взвешенных веществ.

Для определения золы фильтр сжигают и остаток прокаливают в муфельной печи при температуре 600—700° С в течение 3—4 ч. Тигель с золой помещают в эксикатор, крышку закрывают после снижения температуры тигля примерно до 100° С, в противном случае в эксикаторе создается большой вакуум и зола притянется к крышке эксикатора. После охлаждения тигель с золой взвешивают.

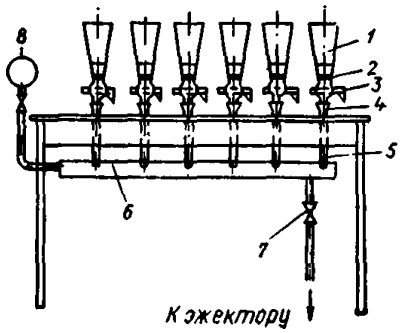


Рис. 13. Прибор для определения взвешенных веществ на мембранных фильтрах

1 — стакан-воронка (никелированная бронза); *2* — керамическая пористая прокладка; *3* — металлический кран; *4* — металлическая воронка с резиновой пробкой; *5* — металлическая трубка; *6* — труба диаметром 50 мм; *7* — кран диаметром 20 мм; *8* — манометр

Пример. Масса тигля с золой 29,9239 г. масса чистого тигля 29,9130 г. Масса золы в 250 мл сточной воды 29,9239 г — 29,9130 г=0,0109, г, или 10,9 мг.

Расчет воды в 1 л сточной воды: в 250 мл воды содержится 10,9 мг золы, в 1000 мл воды содержится X мг золы $X=10{,}9\cdot1000/250=43{,}6$ мг. Разность между массой взвешенных веществ и золы равна количеству беззольного вещества (потери при прокаливании).

В нашем примере: масса взвешенных веществ 166,4 мг/л, масса золы 43,6 мг/л, масса беззольных веществ или потеря при прокаливании 166,4—43,6= =122,8 мг/л.

Для натуральной и отстоенной сточной воды результаты округляют до целых миллиграммов, для очищенных — до десятых долей миллиграмма.

Определение с мембранными фильтрами применяется при содержании взвешенных веществ в воде менее 10 мг/л.

Аппаратура. Фильтровальный аппарат со стеклянной или металлической воронкой и насадкой Зейтца для бактериологических анализов (рис. 13).

Мембранные фильтры № 6 с порами диаметром 3,5 мк («предварительные»). Фильтры негигроскопичны в отличие от бумажных.

Подготовка фильтров. Для удаления воздуха фильтры кипятят в дистиллированной воде 15 мин, вынимают пинцетом и подсушивают между листами фильтровальной бумаги.

Мембранные фильтры раскладывают в бюксы по 1—2 шт. и подсушивают в сушильном шкафу при температуре 60° С в течение 1 ч.

Высушенные фильтры при хранении в эксикаторе сохраняют постоянную массу в течение трех недель.

Ход определения. Фильтр закладывают в насадку Зейтца и фильтруют при разрежении отмеренный объем воды (500—1000 мл). В насадку можно закладывать одновременно два фильтра.

Если вода фильтруется плохо, то пропускают половину воды через два фильтра, верхний загрязненный фильтр снимают и помещают в бюкс. Оставшуюся воду пропускают через второй фильтр. Приставшие к стенкам воронки взвешенные вещества смывают небольшим количеством дистиллированной воды. По окончании фильтрования оба мембранных фильтра с осадком помещают в бюкс и подсушивают до постоянной массы.

При небольшом количестве взвеченных веществ (доочищенная вода) фильтры подсушивают в течение 1 ч при температуре 60° С и затем взвешивают после охлаждения в эксикаторе.

Пример. Профильтрована проба 500 мл воды. Масса бюкса с фильтром и взвесью 21,0658 г, масса бюкса с чистым фильтром 21,0544 г, масса взвешенных веществ 21,0658—21,0544=0,0114 г, или 11,4 мг.

Расчет взвешенных веществ в 1 л. В 500 мл воды содержится 11,4 мг взвешенных веществ, в 1000 мл $X=11{,}4\cdot1000/500=22{,}8$ мг.

Если на фильтрование взято 1 л воды, то результаты получают непосредственно в миллиграммах на литр без пересчета.

Пример. На фильтрование взято 1 л воды. Масса бюкса с фильтром и взвесью 21,0093 г, масса бюкса, с фильтром 21,0074 г. Масса взвешенных веществ в 1 л воды 21,0093—21,0074=0,0019 г, или 1,9 мг.

Оседающие вещества

По объему

Аппаратура. Для определения оседающих веществ пользуются цилиндрами Лисенко на 1000 мл с ценой деления 0,1 мл в нижней части цилиндра (рис. 14), которые устанавливают в специальной стойке.

Ход определения. Цилиндр Лисенко наполняют тщательно взболтанной сточной жидкостью. Через 45 мин и через 1 ч 45 мин сосуд осторожно поворачивают несколько раз вокруг оси, чтобы осевший на стенках сосуда осадок мог сползти вниз. Через каждые 30 мин отмечают объем осадка. Результат выражают в миллилитрах на 1 л жидкости.

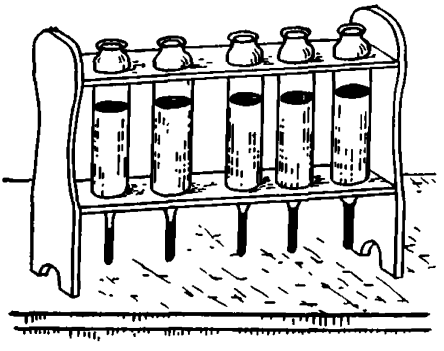


Рис. 14. Цилиндры Лисенко

Если необходимо характеризовать скорость оседания осадка (динамика осаждения), то отсчеты делают через каждые 15 мин, осторожно поворачивая сосуд вокруг оси каждые 5 мин до отсчета в течение часа, затем через 1,5; 2; 3 и 4 ч. Два последних измерения для вод с известным составом могут быть опущены.

По массе

После двухчасового отстаивания пробы в цилиндре Лисенко жидкость сливают сифоном, стеклянную трубку сифона держат строго по центру. Оставшиеся 100 мл жидкости вместе с осадком переносят на беззольный фильтр с белой лентой диаметром 9—11 см и фильтруют с вакуумом. Сушат и взвешивают, как при определении взвешенных веществ.

Пример. Масса бюкса с фильтром и осадком 25,9238 г, масса бюкса с фильтром 25,8336 г. Масса оседающих веществ в 1 л сточной воды 25,9238—25,8336=0,0902 г, или 90, 2 мг/л.

ХЛОРИДЫ

Определение по Фольгарду. Принцип. Хлор-ион осаждают раствором нитрата серебра. Избыток серебра оттитровывают роданидом калия в присутствии железоаммиачных квасцов в качестве индикатора.

Реактивы. Нитрат серебра, 0,05 н. водный раствор. В 1 л дистиллированной воды растворяют 8,5 г. Хранят в темной склянке.

Роданид калия, 0,05 н. водный раствор. В 1 л дистиллированной воды растворяют 4 г роданистого аммония или 5 г роданистого калия. Устанавливают титр по 0,01 н. раствору серебра и доводят приблизительно до 0,05 н.

Хлорид натрия, 0,05 н. раствор. В дистиллированной воде растворяют 3,728 г перекристаллизованного хлористого натрия или 2,922 г чистого сплавленного хлористого натрия и объем доводят до 1 л; 1 мл раствора содержит 1,773 мг хлора.

Раствор железоаммониевых квасцов. К насыщенному при комнатной температуре раствору квасцов (около 14 г в 100 мл воды) добавляют концентрированную чистую азотную кислоту (плотность 1,2) до исчезновения бурой окраски. При добавлении 1 мл полученного раствора к 50 мл сточных вод не должно появляться буроватой окраски.

Подготовка проб. Если в пробах содержатся сероводород, нитриты (более 5 мг/л) и восстанавливающие серебро органические вещества (изменение цвета осадка от белого до фиолетового), то после добавления 1 мл квасцов прибавляют на холоду 0,1 н. перманганата калия до появления не исчезающей в течение 1 мин окраски. Если проба сточной воды окрашена органическими веществами, то ее предварительно выпаривают в щелочной среде досуха. Остаток слегка прокаливают, растворяют в горячей воде и затем приступают к определению.

Ход определения. К 50 мл исследуемой жидкости, содержащей не более 7 мг хлоридов, добавляют 1 мл железоаммониевых квасцов и 10 мл раствора азотнокислого серебра. Избыток серебра

быстро оттитровывают роданидом до появления красноватого окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин (a, мл). При появлении окраски от первых капель роданида берут меньшее количество воды и добавляют дистиллированную воду до 50 мл. Устанавливают титр роданида и серебра. В колбу помещают 10 мл раствора нитрата серебра, 50 мл дистиллированной воды 1 мл железоаммониевых квасцов, оттитровывают раствором роданида (b, мл). В другую колбу помещают 20 мл раствора, 10 мл стандартного раствора хлорида натрия, 30 мл дистиллированной воды и 1 мл железоаммониевых квасцов, оттитровывают раствором роданида (c, мл).

Расчет. Количество хлора (мг/л) рассчитывают по формуле

$$X = 1{,}773\ (b - a)\ 1000 \cdot 10/[(2 - c)\ V],$$

где V — объем пробы, взятой для анализа, мл.

Результаты округляют до целых миллиграммов.

Меркурометрическое определение. Принцип. Низкая константа диссоциации хлорида ртути ($2{,}6 \cdot 10^{-15}$) позволяет достаточно точно определять хлорид-ионы при титровании раствором нитрата ртути. Точку эквивалентности определяют дифенилкарбазоном, который вместе с избытком ионов ртути образует соединение фиолетового цвета. Титрование проводят при pH $2{,}5 \pm 0{,}1$. Без разбавления пробы можно определить хлориды концентрацией до 1000 мг/л. Для точного определения хлоридов концентрацией менее 10 мг/л пробу необходимо упаривать.

Определению мешают сульфиты, хроматы и трехвалентное железо в концентрациях более 10 мг/л.

Вместе с хлоридами этим методом определяют йодиды и бромиды, которые обычно не должны присутствовать.

Мешающее влияние сульфидов, цианидов, большой мутности и окраски устраняют так же, как и в предыдущих определениях.

Реактивы. Бидистиллят.

Азотная кислота, примерно 0,2 н. раствор. 12,7 мл концентрированной HNO_3, не содержащей хлоридов, разбавляют бидистиллятом до 1 л.

Едкий натр 0,1 н. раствор. NaOH растворяют в 1 л бидистиллята.

Дифенилкарбазон, бромфеноловый синий спиртовой раствор смешанного индикатора: 0,5 г дифенилкарбазона и 0,05 г бромфенолового синего растворяют в 100 мл 95%-ного этилового спирта. Раствор хранят в темной бутыли.

Нитрат ртути, 0,05 н. титрованный раствор. 8,5 г $Hg(NO_3)_2{}^1/_2H_2O$ увлажняют 1 мл концентрированной азотной кислоты, растворяют в 200 мл воды и объем доводят до 1 л. Для приготовления раствора можно применить также окись ртути, 5,5 г HgO растворяют в не-

большом избытке концентрированной азотной кислоты. Титр раствора устанавливают титрованием 5 мл 0,05 н. основного раствора хлорида натрия, разбавленного до 100 мл бидистиллятом. Титрование проводят так же, как и при анализе пробы раствором нитрата ртути.

Хлорид натрия, 0,05 н. раствор. В бидистилляте растворяют 2,9221 г NaCl, высушенного при 105° С, объем доводят до 1 л.

Ход определения. Для работы берут 100 мл фильтрованной пробы или меньшее количество и объем доводят до 100 мл дистиллированной водой. К пробе в колбу для титрования добавляют 0,3 мл раствора индикатора и титруют 0,2 н. раствором азотной кислоты до перехода окраски из сине-зеленой в желтую, после чего приливают еще 0,25 мл кислоты. Для сильнокислых проб, в которых индикатор окрашен в желтый цвет, необходимо добавить 0,1 н. раствор едкого натра до появления сине-зеленой окраски. Затем пробу подкисляют азотной кислотой, как указано выше, и титруют раствором нитрата ртути до перехода желтой окраски в фиолетовую.

Количество раствора нитрата ртути, необходимое для изменения окраски индикатора, определяют холостым опытом со 100 мл дистиллированной воды. Расчет содержания хлоридов (мг/л) определяют по формуле

$$X = (a - b)\, K \cdot 1773/V,$$

где a — расход 0,05 н. раствора ртути на титрование пробы, мл; b — расход 0,05 н. раствора нитрата ртути на титрование в холостом опыте, мл; K — поправочный коэффициент к титру раствора нитрата ртути; V — объем пробы, взятой на определение, мл.

Результаты округляют до целых миллиграммов.

Определение по Мору. Принцип. Содержащийся в воде в растворенном состоянии хлор-ион осаждается азотнокислым серебром в виде малорастворимого хлорида серебра (белый осадок). В качестве индикатора применяют раствор хромата калия лимонно-желтого цвета, который реагирует с избыточными ионами серебра, в результате лимонно-желтая окраска раствора меняется на оранжево-желтую. Метод применяется для определения хлоридов при содержании их выше 2 мг/л. Без разбавления титруют пробы с содержанием хлоридов до 400 мг/л.

Мешающие влияния. Определению мешают взвешенные вещества, которые устраняют гидратом окиси алюминия. К 100 мл пробы добавляют 3 мл суспензии, смесь встряхивают, затем фильтруют и осадок промывают дистиллированной водой. Хлориды определяют во всем объеме фильтрата. Вместе с хлоридами определяются цианиды, которые можно предварительно разрушить перекисью водорода в щелочной среде. Одновременно разрушаются мешающие определению сульфиды.

Аппаратура. Конические колбы вместимостью 250—300 мл.

Реактивы. Бидистиллят.

Серная кислота, приблизительно 1 н. водный раствор. В дистиллированной воде разбавляют 28 мл концентрированной H_2SO_4 и объем доводят до 1 л.

Едкий натр, приблизительно 1 н. водный раствор. В бидистилляте растворяют 40 г NaOH и доводят объем до 1 л.

Фенолфталеин, 0,5%-ный водный раствор. В 50 мл 96%-ного этилового спирта растворяют 0,5 г фенолфталеина и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл.

Хромат калия, 5%-ный водный раствор. В небольшом объеме бидистиллята растворяют 50 г K_2CrO_4 и добавляют раствор нитрита серебра до начала образования красного осадка. После двухчасового отстаивания раствор фильтруют и объем доводят бидистиллятом до 1 л.

Нитрит серебра, 0,1 н. (0,05 н. или 0,02 н.) раствор. В бидистилляте растворяют 16,9874 г (8,4937 или 3,3975 г) $AgNO_3$, высушенного при 105° С, и объем доводят до 1 л. Титр нитрата серебра определяют титрованием 5 мл раствора хлорида натрия соответствующей нормальности, разбавленного до 100 мл бидистиллятом. Титруют описанным ниже методом из микробюретки.

Хлорид натрия, 0,1 н. (0,05 н. или 0,02 н.) водный раствор. Растворяют в бидистилляте 5,8443 г (2,9221 или 1,1684 г) NaCl, высушенного при 105° С, и объем доводят до 1 л при 20° С.

Гидрат окиси алюминия. В 1 л дистиллированной воды растворяют 125 г алюминиево-калиевых квасцов и осаждают гидрат окиси алюминия аммиаком. Промывают декантацией в большом стакане дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлориды, нитраты и аммиак.

Ход определения. Если в воде содержится более 50 мг/л хлоридов, для титрования берут воды 25 мл или меньше, добавляя дистиллированную воду до 50 мл; если количество хлоридов меньше 10 мг/л, выпариванием концентрируют объем пробы с 250—500 до 50 мл. Если количество хлоридов 10—50 мг/л, то берут 50 мл исследуемой воды. Кислые и щелочные пробы нейтрализуют едким натром или серной кислотой в присутствии фенолфталеина, прибавив ничтожно малый избыток кислоты, чтобы раствор после нейтрализации был бесцветным.

К 50 мл подготовленной пробы добавляют 1 мл хромата калия и титруют стандартным раствором азотнокислого серебра при постоянном перемешивании до перехода лимонно-желтой окраски в оранжево-желтую. Не следует принимать красноватую опалесценцию образовавшегося хлористого серебра за изменение цвета раствора. Чтобы уловить изменения цвета, рядом ставят контрольную

колбу, в которую добавляют 50 мл дистиллированной воды и 1 мл хромата калия.

Расчет. Содержание хлорид-ионов (мг/л) вычисляют по формуле

$$X = (a - b)\, KN \cdot 35{,}45 \cdot 1000/V,$$

где a — объем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование пробы, мл; b — объем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование в холостом опыте, мл; N — нормальность титрованного раствора нитрата серебра; K — поправочный коэффициент к титру раствора нитрата серебра; V — объем пробы, взятой для определения, мл; 35,45 — эквивалент Cl^-.

Результаты округляют до целых миллиграммов.

АКТИВНЫЙ ХЛОР

Иодометрическое определение. Принцип. Хлор выделяет йод из раствора йодида. Выделенный йод титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Мешающие влияния. В очищенных сточных водах могут содержаться нитриты, нитраты, соли железа, которые реагируют с йодистым калием в сильно кислом растворе, если реакцию вести с ацетатным буферным раствором pH 4,6, то мешающие влияния нитритов (до 5 мг/л) и окисного железа (до 5 мг/л) не проявляются. В присутствии значительных количеств органических веществ результаты искажаются.

Аппаратура. Потенциометр.

Реактивы. Йодид калия, 0,5%-ный водный раствор. Не должен окрашиваться в синий цвет при растворении 0,5 г KJ в 100 мл дистиллированной воды, добавлении 6 мл буферной смеси и 1 мл крахмала.

Ацетатная буферная смесь, pH 4,6.

В колбу помещают 102 мл 1 м раствора уксусной кислоты и 98 мл 1 м раствора уксуснокислого натра, смешивают и объем доводят до 1 л дистиллированной водой. Молярный раствор уксусной кислоты получают разведением 57 мл ледяной уксусной кислоты дистиллированной водой до 1 л и титр устанавливают по щелочи. Молярный раствор уксуснокислого натра получают растворением 136 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в дистиллированной воде и объем доводят до 1 л.

Тиосульфат 0,01 н. раствор (с. 52).

Крахмал, 0,5%-ный водный раствор (5 г на 1 л), не консервированной салициловой кислотой.

Ход определения. К 100 мл исследуемой воды добавляют 1 мл 10%-ного раствора KJ и 2,5 мл ацетатной буферной смеси, перемешивают, прибавляют 1 мл 0,5%-ного раствора крахмала и титруют

гипосульфитом до исчезновения синей окраски. Нельзя титровать на прямом солнечном свету. 1 мл 0,01 н. водного раствора тиосульфата соответствует 0,355 мг хлора.

Расчет. Содержание активного хлора (мг/л) вычисляют по формуле

$$X = a \cdot 0{,}355\ K \cdot 1000/V,$$

где a — количество 0,01 н. водного раствора тиосульфата, израсходованного на титрование пробы, мл; K — поправочный коэффициент к титру раствора тиосульфата; V — количество испытуемой воды, мл.

Результаты при концентрации до 1 мг/л округляют до сотых долей миллиграмма, свыше 1 мг/л — до десятых долей миллиграмма.

Колориметрические методы определения с *о*-толидином. Принцип. При реакции активного хлора с *о*-толидином в кислой среде раствор окрашивается в желтый или оранжевый цвет. При концентрациях 0,1—1,5 мг хлора в 1 л пользуются светофильтром, имеющим максимальное светопропускание при 400—450 мкм; при концентрациях хлора 0,5—7 мг/л — светофильтром с максимумом при 490 мкм. Реакция хлора с *о*-толидином очень чувствительна, что позволяет при обработке пробы объемом 100 мл непосредственно определить от 0,01 до 7 мг/л Cl_2 в 1 л.

Мешающие влияния. Определению мешают железо в концентрации свыше 0,3 мг/л и нитриты в концентрации свыше 0,1 мг/л, поэтому необходимо определить их мешающее влияние в холостом опыте, для чего следует пользоваться вариантом Б (см. ниже).

Аппаратура. Фотоэлектроколориметр, синий светофильтр (λ=435 и 420 мкм). Колбы Эрленмейера перед употреблением погружают на 3 ч в ванну с хлорной водой и затем несколько раз промывают дистиллированной водой.

Реактивы. Соляная кислота, разбавленная 1 : 6.

о-Толидин, 0,135%-ный раствор. В 500 мл дистиллированной воды растворяют 1,35 г *о*-толидингидрохлорида и смешивают с 500 мл разбавленной соляной кислоты (150 мл концентрированной HCl и 350 мл дистиллированной воды).

Арсенит натрия, 0,5%-ный водный раствор.

Хлорная вода, стандартный раствор. Приготовляется разбавлением раствора гипохлорита натрия дистиллированной водой. В зависимости от концентрации гипохлорита натрия запасной раствор приготовляют с таким расчетом, чтобы в 1 л содержалось около 100 мг хлора. Определив йодометрически содержание хлора, соответствующим разбавлением приготовляют второй стандартный раствор, содержащий 10 мг хлора в 1 л. Точное содержание хлора в растворе определяют также йодометрически.

Фосфатный буферный раствор. В дистиллированной воде растворяют 4,572 г Na_2HPO_4 и 9,232 г KH_2PO_4, высушенных при температуре 110° С, тщательно перемешивают и после фильтрования доводят объем до 1 л.

Хромат калия, бихромат калия. Стандартный раствор. В фосфорнокислом буферном растворе растворяют 1,55 $K_2Cr_2O_7$ и 4,65 г K_2CrO_4 и объем доводят до 1 л буферным раствором.

Рабочий раствор приготовляют десятикратным разбавлением стандартного раствора фосфорнокислым буферным раствором. 1 мл раствора соответствует по окраске 1 мг Cl_2.

Ход определения. Вариант А — определение хлора при отсутствии мешающих явлений. В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 5 мл раствора *о*-толидина и доводят до метки испытуемой водой. По истечении 5 мин пребывания в темноте при температуре 20° С смесь переносят в кювету и измеряют оптическую плотность или в цилиндрах Генера сравнивают появившуюся окраску со стандартной шкалой. Если окраска пробы выходит за пределы калибровочной кривой и сравнительных стандартов, необходимо повторить определение при соответствующем разбавлении пробы дистиллированной водой. При анализе мутных и окрашенных проб следует провести холостое определение, при котором вместо *о*-толидина к пробе добавляют 5 мл разбавленной соляной кислоты. Раствор холостого опыта помещают во вторую кювету при колориметрировании пробы для компенсации или измеряют его оптическую плотность по отношению к дистиллированной воде и результат вычитают из найденной оптической плотности пробы.

Вариант Б — определение хлора при мешающих влияниях. Сначала устанавливают содержание активного хлора по варианту А, затем в другую мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 5 мл раствора арсенита, 90 мл пробы воды и тщательно перемешивают. Добавляют 5 мл раствора *о*-толидина, тщательно перемешивают содержимое колбы и по истечении 5 мин измеряют оптическую плотность или сравнивают полученную окраску со стандартными. Необходимо учесть, что при описанном холостом определении возникает ошибка около 5%.

Калибровочная кривая. В мерные колбы объемом 1 л помещают по 500 мл стандартных растворов хлорной воды с содержанием хлора 0,02—0,3; 0,1—1,5 или 0,5—7 мг в 1 л. Для их приготовления используют стандартный раствор с содержанием 10 мг хлора в 1 л и дистиллированную воду с нулевой хлоропоглощаемостью. При колориметрическом определении используют 95 мл каждого стандартного раствора хлора, в оставшемся растворе хлор определяют йодометрически. На график наносят полученные значения

оптической плотности против концентраций хлора (мг/л), полученных йодометрическим титрованием.

Вариант В — определение связанного (хлораминного) и свободного активного хлора. В три фотометрические кюветы *а*, *б* и *в* вместимостью 10 мл помещают по 0,5 мл раствора *о*-толидина (если используют кюветы другой емкости, то отмеряют пропорционально измененные объемы раствора *о*-толидина). В ходе определения следует добавлять такой же объем раствора арсенита натрия, как и раствора *о*-толидина.

В кювету *а*, содержащую раствор *о*-толидина, добавляют отмеренный объем пробы, быстро перемешивают и тотчас же (в течение 5 с) добавляют раствор арсенита, снова перемешивают и сразу сравнивают полученную окраску с окрасками искусственных стандартных растворов или измеряют оптическую плотность. Получают суммарную концентрацию свободного активного хлора и мешающих веществ.

В кювету *б*, содержащую раствор арсенита, добавляют отмеренный объем пробы, быстро перемешивают, немедленно добавляют раствор *о*-толидина, снова быстро перемешивают и сразу сравнивают окраску полученного раствора с окрасками стандартных растворов или измеряют оптическую плотность (результат $б_1$). Сравнение или измерение повторяют точно через 5 мин (результат $б_2$). По результатам определяют влияние мешающих веществ непосредственно ($б_1$) и через 5 мин ($б_2$).

В кювету *в*, содержащую раствор *о*-толидина, добавляют отмеренное количество пробы, быстро перемешивают и точно через 5 мин сравнивают полученную окраску с окрасками стандартных растворов или измеряют оптическую плотность (результат *в*). Получают суммарное количество активного хлора и мешающих веществ.

Расчет. *Варианты А и Б.* Содержание активного хлора (мг/л) вычисляют по формуле

$$X = C \cdot 95/V,$$

где C — концентрация хлора, определенная по калибровочной кривой или установленная сравнением со стандартами, мг/л; V — объем пробы, взятой для анализа, мл.

Вариант В. Суммарное содержание: активного хлора ($в—б_2$), свободного активного хлора ($в—б_1$), связанного хлора активного ($в—б_2$) — ($а—б_1$).

Результаты в диапазоне концентраций до 1 мг/л округляют до сотых долей миллиграмма, свыше 1 мг/л — до десятых долей миллиграмма.

Определение активного хлора в хлорной извести и ее растворах. Принцип. Определение основано на вытеснении хлором йода из

раствора йодистого калия в эквивалентном количестве. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия.

Реактивы. Йодистый калий, 10%-ный водный раствор.

Серная кислота, разбавленная 1 : 2.

Тиосульфат натрия, 0,01 н. раствор (см. выше).

Раствор крахмала, 1%-ный, свежеприготовленный.

Исследуемая хлорная известь, 1%-ный водный раствор. Хлорную известь (5 г) всыпают в мерный цилиндр объемом 500 мл, дополняют до метки водой, тщательно перемешивают и дают отстояться, закрыв цилиндр пробкой.

Ход определения. В коническую колбу вместимостью 150—200 мл наливают пипеткой 5 мл осветленного раствора хлорной извести, добавляют 50 мл дистиллированной воды, 1 мл разбавленной серной кислоты и 5 мл раствора йодистого калия, перемешивают, ставят на 3 мин в темное место, закрыв колбу часовым стеклом. Затем титруют из бюретки раствором тиосульфата натрия до появления слабо-желтого окрашивания, после чего к смеси добавляют 1 мл раствора крахмала и продолжают титрование синей жидкости до обесцвечивания от одной капли раствора тиосульфата натрия. Объем 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, затраченного на титрование, умножают на поправочный коэффициент к титру и вычисляют содержание хлора, учитывая, что 1 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 0,355 мг хлора.

Пример. Допустим, что на титрование 5 мл 1%-ного раствора хлорной извести пошло 32,4 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия. Следовательно, в 5 мл указанного раствора хлорной извести будет содержаться хлора $32{,}4 \cdot 0{,}355 = 11{,}5$ мг, а в 1 мл — $11{,}5 : 5 = 2{,}3$ мг. Умножая результат на 100, получаем процентное содержание хлора в сухом препарате. По ходу определения был взят 1 мл 1%-ного раствора хлорной извести (в пересчете на сухое вещество 10 мг). В этом объеме содержится 2,3 мг хлора, следовательно, в 100 мг хлорной извести содержится 23 мг хлора.

Точно так же определяют содержание активного хлора в хлорной воде при насыщении газообразным хлором. В коническую колбу помещают 5 мл хлорной воды, добавляют 100 мл дистиллированной воды и реактивы в указанном выше порядке. Выделившийся йод титруют раствором гипосульфита натрия и вычисляют содержание хлора.

ХЛОРОПОГЛОЩАЕМОСТЬ

Принцип. К отмеренным объектам анализируемой воды добавляют известное количество хлора. После выстаивания в темноте при температуре 20° С определяют неизрасходованное количество хлора йодометрически или титрованием с *о*-толидином. В сводках результатов анализа указывают время контакта.

Аппаратура. Промывалка для газа вместимостью 1000 мл со стеклянной фильтрующей пластинкой. Колбы Эрленмейера вместимостью 1500 мл с притертыми пробками. Колбы и пипетки перед первым употреблением необходимо погрузить на 3 ч в холодную воду и промыть дистиллированной водой с нулевой хлоропоглощаемостью. Остальные приборы выбирают в зависимости от применяемого метода.

Реактивы. Хлорная вода, стандартный раствор. Через промывалку с дистиллированной водой пропускают слабой струей газообразный хлор. После насыщения раствор хранят в холодном месте в темной банке с притертой пробкой. Перед использованием содержание хлора в растворе определяют йодометрически. Для приготовления концентрированного раствора можно пользоваться также гипохлоритом. На основании концентрации полученного раствора его разбавляют дистиллированной водой с нулевой хлоропоглощаемостью так, чтобы в 1 л содержалось 1000 мл хлора. Проверку производят следующим образом: в колбу Эрленмейера с притертой пробкой вливают 2 мл уксусной кислоты, добавляют 50 мл дистиллированной воды и около 1 г йодида калия, после его растворения приливают 5 мл анализируемой хлорной воды, закрывают колбу пробкой, содержимое перемешивают и титруют 0,01 н. титрованным раствором тиосульфата натра по крахмалу. Расход тиосульфата должен составить 14,1 мл. Концентрированный раствор следует хранить в холодильнике и перед применением проверять содержание в нем хлора: в 1 мл раствора должно содержаться 1 мг хлора.

Разбавленный раствор приготовляют десятикратным разбавлением концентрированного раствора. При определении содержания хлора в хлорной воде на 20 мл разбавленного раствора должно расходоваться 5,65 мл 0,01 н. титрованного раствора тиосульфата натрия. Применять следует только свежеприготовленный раствор.

Остальные реактивы те же, что и для определения хлора.

Ход определения. В пять колб Эрленмейера помещают по 1 л исследуемой воды. В зависимости от характера анализируемой воды прибавляют то или иное количество стандартной хлорной воды. При анализе питьевой воды в колбы, содержащие 100—200 мл исследуемой воды, вносят 2—4—6—8—10 мл разбавленной стандартной хлорной воды, т. е. 0,2—1 мг хлора. Иногда приходится пользоваться концентрированной стандартной хлорной водой. После перемешивания смесь отстаивают в закрытой колбе в зависимости от выбранного времени контакта 15, 30, 60 или 120 мин в темноте при температуре 20° С. После этого смесь в колбах снова перемешивают. Определяют хлор в пробе йодометрическим или колориметрическим методом. Для титрования или измерения оптической плотно-

сти берут из ряда первую пробу, в которой находится неизрасходованный хлор.

Расчет. Хлоропоглощаемость (мг/л) вычисляют по формуле

$$X = a - b,$$

где a — количество хлора, добавленного в пробу с избытком активного хлора, мг/л; b — содержание избытка активного хлора в пробе, мг/л.

Результаты округляют до десятых долей миллиграмма и указывают время контакта.

СУЛЬФАТЫ

Весовой метод. Принцип. Сульфат-ион осаждают в кислой среде хлоридом бария в виде малорастворимого сернокислого бария. Осадок отмывают, отфильтровывают и взвешивают в виде $BaSO_4$.

Реактивы. Хлористый барий, 10%-ный водный раствор.

Соляная кислота (плотность 1,19 г/см³).

Ход определения. К 500 мл отстоенной пробы воды, содержащей 0,4—0,5 г плотного остатка, добавляют 1 мл соляной кислоты и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до объема 10—20 мл. Осадок отфильтровывают, промывают горячей дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой, ополаскивая несколько раз чашку, в которой проводилось выпаривание. Смесь фильтрата и промывных вод упаривают до 50 мл и в кипящий раствор добавляют по каплям раствор хлористого бария, предварительно нагретый до 70—80° С, до полного осаждения осадка с небольшим избытком. Раствор с осадком кипятят на водяной бане в течение 3 ч. На следующий день осадок отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента), промывают горячей дистиллированной водой до исчезновения хлоридов в фильтрате (реакция с $AgNO_3$). Осадок сушат, прокаливают при 800° С до постоянной массы и взвешивают.

Расчет. Концентрация сульфат-иона (мг/л):

$$X = 0{,}4114\, a \cdot 1000/V,$$

где 0,4114 — коэффициент пересчета полученной массы сернокислого бария в сульфат-ионы; a — масса осадка сульфата бария, мг; V — объем испытуемой воды, мл.

Определение комплексометрическим титрованием. Сульфат-ионы осаждают раствором хлорида бария, осадок сульфата бария отфильтровывают, промывают, растворяют в щелочном растворе трилона Б и титруют избыток трилона Б титрованным раствором хлорида магния.

Реактивы. Буферный раствор. В дистиллированной воде растворяют 20 г химического чистого хлорида аммония, добавляют

100 мл концентрированного раствора аммиака и объем раствора доводят до 1 л.

Хлорид бария, приблизительно 0,05 н. раствор. В дистиллированной воде растворяют 6,108 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и объем раствора доводят до 1 л.

Едкий натрий, 30%-ный раствор.

Соляная кислота (плотность 1,19 г/см^3).

Аммиак, 9 н. раствор. Дистиллированной водой разбавляют 67,5 мл 25%-ного раствора аммиака до 100 мл.

Хромоген черный Т (эриохром черный Т), индикатор. Смешивают 0,2 г индикатора с 50 г хлорида натрия и тщательно растирают в ступке. Можно также растворить 0,5 г индикатора в 10 мл буферного раствора и разбавить до 100 мл этиловым спиртом 96%-ным.

Трилон Б (этилдиаминтетраацетат натрия), 0,025 М раствора. В дистиллированной воде растворяют 8,4055 г трилона Б безводного и объем раствора доводят до 1 л. Титр раствора устанавливают по 0,025 М раствору хлорида магния [0,6080 г металлического магния или 1,008 г окиси магния растворяют в минимальном объеме разбавленной (1 : 9) соляной кислоты, объем раствора доводят до 1 л] в присутствии индикатора хромогена черного Т и буферного раствора, как описано в ходе определения.

Соль магния, 0,025 М раствор. Можно пользоваться раствором, приготовленным из металлического магния, или раствором любой соли магния, определив его титр титрованным раствором трилона Б.

Ход определения. Выпаренную и отфильтрованную пробу сточной воды переносят в мерную колбу на 500 мл. Разбавляют до метки дистиллированной водой, отбирают 25—50 мл полученного раствора и переносят в коническую колбу вместимостью 250 мл, разбавляют дистиллированной водой (или упаривают) до 100 мл. Добавляют несколько капель раствора метилового оранжевого, нейтрализуют раствором едкого натра, затем соляной кислотой, приливают избыток концентрированной соляной кислоты (3 капли), 25 мл 0,05 н. раствора хлорида бария, нагревают до кипения, кипятят 10 мин и оставляют на водяной бане в течение 1 ч. После этого фильтруют через плотный фильтр (синяя лента), который предварительно промывают горячей дистиллированной водой, по возможности не перенося сульфата бария на фильтр.

Колбу с осадком промывают 5—6 раз водой, нагретой до 40—50° С, стараясь оставить в колбе возможно больше осадка и пропуская промывные воды через тот же фильтр. Полноту промывания проверяют разбавленной серной кислотой. Фильтр с частью осадка сульфата бария переносят в колбу, в которой проводилось осаждение, приливают 5 мл 9 н. раствора аммиака и примерно по 6 мл 0,025 М раствора трилона на каждые 5 мг предполагаемого содер-

жания ионов сульфата во взятой для осаждения порции раствора. Колбу нагревают до кипения, кипятят около 10 мин (осадок должен раствориться), охлаждают раствор, приливают 50 мл дистиллированной воды, 5 мл аммиачного буферного раствора, прибавляют 5 капель спиртового раствора индикатора и титруют избыток трилона Б титрованным раствором хлорида магния до перехода синей окраски в лиловую.

Расчет. Содержание сульфатов (мг/л) вычисляют по формуле

$$X = (aK_1 - bK_2)\, 2{,}402\, V_1 \cdot 1000/(V - V_2),$$

где a — объем 0,025 М раствора трилона Б, пошедшего на растворение осадка сульфата бария, мл; K_1 — поправочный коэффициент к титру 0,025 М раствора трилонов Б; b — объем 0,025 М раствора соли магния, пошедшего на титрование избытка трилона Б, мл; K_2 — поправочный коэффициент к титру 0,025 М раствора соли магния; V — объем сточной воды, взятой для анализа, мл; V_1 — вместимость мерной колбы, в которую перенесен раствор после окисления серы до сульфат-ионов, мл; 2,402 — количество $SO^{-\frac{2}{4}}$ эквивалентное 1 мл 0,025 М раствора трилона Б; мг; V_2 — вместимость аликвотной порции, взятой для титрования сульфат-ионов, мл.

Результаты округляют до целых долей миллиграмма.

ЖЕЛЕЗО

Принцип. Метод основан на образовании окрашенного в красный цвет роданида железа $Fe(CNS)_3$ и его комплексных соединений $[Fe(CNS)_6Fe(CNS)_3]$ при добавлении раствора роданида аммония или калия к раствору, содержащему ионы трехвалентного железа. Находящееся в пробе закисное железо переводят в окисное кипячением с азотной кислотой.

Аппаратура. Фотоэлектроколориметр с сине-зеленым светофильтром, цилиндры Генера.

Реактивы. Стандартный раствор железа. В мерной колбе объемом 1 л с небольшим количеством дистиллированной воды растворяют 0,8634 г железоаммониевых квасцов $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, добавляют несколько капель соляной кислоты до 2 мл (плотность 1,19 г/см³) до получения прозрачного раствора и объем доводят до 1 л. В 1 мл раствора содержится 0,1 мг Fe^{3+}.

Роданистый аммоний или калий, 20%-ный раствор.

Перманганат калия, приблизительно 0,1 н. раствор.

Азотная кислота, 6 н. (плотность 1,195 г/см³). В 1 л дистиллированной воды растворяют 382 мл концентрированной азотной кислоты.

Ход определения. В широкогорлую колбу для кипячения вместимостью 200 мл помещают 50 мл хорошо перемешанной пробы, содержащей не более 4 мг железа в 1 л или меньший объем пробы,

разбавленной дистиллированной водой до 50 мл, добавляют 5 мл 6 н. азотной кислоты и кипятят в течение 5 мин. К горячей жидкости прибавляют раствор перманганата калия до слабо-розового окрашивания после 5-минутного стояния. Раствор охлаждают, фильтруют через бумажный фильтр и переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют 5 мл роданистого аммония, объем раствора доводят дистиллированной водой до метки и после перемешивания сейчас же измеряют оптическую плотность, вводят поправку на оптическую плотность холостой пробы, приготовленной таким же способом, но с дистиллированной водой, и по калибровочной кривой находят содержание железа.

Калибровочная кривая строится на основании анализа серии, содержащей от 0,5 до 10 мл стандартного раствора железа.

Расчет. Содержание железа (мг/л) определяют по формуле

$$X = C \cdot 1000/V,$$

где C — концентрация железа, определенная по калибровочной кривой, мг; V — объем пробы, взятой для определения, мл.

При определении в цилиндрах Генера общее содержание железа, мг/л, вычисляют по формуле

$$X = 0{,}1\ nh \cdot 1000/(h_1 V),$$

где n — объем стандартного раствора, из которого приготовляют раствор для сравнения, мл; h — высота столба в цилиндре Генера со стандартным раствором, мм; h_1 — то же, исследуемой воды; V — объем пробы, взятой для определения, мл.

Результаты в диапазоне до 1 мг/л округляют до сотых долей, от 1 до 10 — до десятых долей миллиграмма.

Глава 4. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ИНГРЕДИЕНТЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

ЛЕТУЧИЕ ФЕНОЛЫ

Фотометрическое определение. Принцип. Количественное определение фенолов основано на способности летучих фенолов перегоняться с водяным паром. Предварительно сложные фенолы и их соединения осаждают сернокислой медью. Для выделения летучих фенолов осадок подкисляют концентрированной серной кислотой и кипятят. В качестве реагента при определении фенолов используют диметиламиноантипирин (пирамидон). Он образует с фенолами соединение, окрашенное в розовато-сиреневый цвет, а в смеси изоамилового спирта и хлороформа — в желто-коричневый цвет.

Реакция с пирамидоном, характерная для фенолов и их производных, протекает при pH 9,3. При концентрации фенолов в сточ-

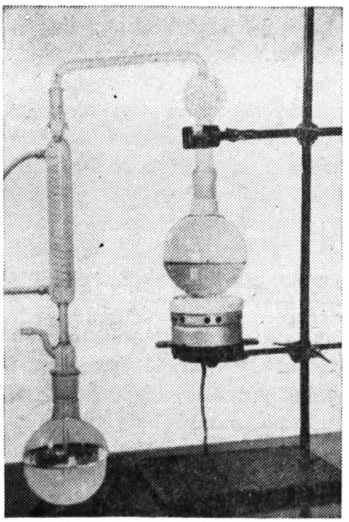


Рис. 15. Прибор для определения фенолов

ной воде выше 0,03 мг/л определение проводят в водной среде; при более низких концентрациях необходимо предварительно экстрагировать фенолы смесью изоамилового спирта с хлороформом в соотношении 2 : 1.

Аппаратура. Перегонная установка, состоящая из отгонной и приемной колб вместимостью по 500 мл каждая и змеевикового холодильника с впаянным кожухом, собирается на шлифах. В приемную колбу для уравнения давления паров с атмосферным давлением впаяна трубка с открытым концом (рис. 15).

Делительные воронки на 500 мл. Мерные колбы на 25 мл. Фотоэлектроколориметр, синий светофильтр (λ=570 мкм). Потенциометр.

Реактивы. Раствор пирамидона. В 100 мг бидистиллята растворяют 3,5 г пирамидона. Раствор годен в течение 3—5 сут.

Спиртовой раствор пирамидона. В 100 мл этилового спирта растворяют 7 г пирамидона. Раствор годен в течение 1 мес.

Раствор персульфата аммония. В бидистилляте растворяют 50 г соли, нейтрализуют концентрированным аммиаком до перехода окраски лакмусовой бумаги в синюю, доводят объем до 250 мл и фильтруют. Раствор годен в течение 1 мес.

Буферная смесь, pH 9,3. В 900 мл бидистиллята растворяют 50 г хлористого аммония, добавляют 40 мл концентрированного аммиака и доводят объем до 1 л.

Сернокислая медь, 10%-ный водный раствор.

Серная кислота (плотность 1,84 г/см^3).

Натр едкий, 10%-ный водный раствор.

Этиловый спирт, ректифицированный, ГОСТ 5962—67.

Стандартные растворы фенола готовят только в день анализа:

а) основной раствор; 10 г свежеперегнанного фенола (темп. кип. 181° С) растворяют в 1 л бидистиллята, титр раствора 10 мг/мл;

б) рабочий раствор; 5 мл основного раствора фенола (*а*) разбавляют водой до 500 мл; титр раствора 0,1 мг/мл; растворы приготовляют перед употреблением.

Экстракционная смесь: 200 мл очищенного изоамилового спирта и 100 мл предварительно высушенного и перегнанного хлороформа.

Очистка изоамилового спирта. Для работы необходим изоамиловый спирт, не содержащий пиридиновых оснований, фурфурола и его производных. Для очистки к изоамиловому спирту прибавляют 5%-ный раствор серной кислоты из расчета 1 ч. кислоты на 5 ч. изоамилового спирта. Энергично встряхивают в делительной воронке, сливают водный слой и промывают несколько раз дистиллированной водой. Для удаления фурфурола изоамиловый спирт взбалтывают в делительных воронках с насыщенным водным раствором бисульфита натрия, сливают водный слой, промывают спирт водой, подкисленной серной кислотой, кипятят с обратным холодильником для удаления SO_2^{2-} и промывают бидистиллятом. Эту операцию повторяют два раза. Очищенный изоамиловый спирт высушивают прокаленным K_2SO_4 и перегоняют, собирая фракцию с температурой кипения 128—132° С. Изоамиловый спирт можно считать чистым, если при растворении в нем бромистого циана и добавлении анилиновой воды окраска не появляется в течение 3 ч. Хранят спирт в темном прохладном месте в темной склянке. Работать с изоамиловым спиртом следует в вытяжном шкафу.

Консервация и хранение проб сточной воды В разбавленных растворах фенолы при стоянии быстро разлагаются, поэтому пробы необходимо анализировать не позже чем через 4 ч после отбора. В противном случае пробу консервируют, добавляя на каждый литр сточной воды 5 мл 10%-ного раствора едкого натра. В щелочном растворе образуется фенолят натрия, в таком виде проба может храниться в темном и прохладном месте.

Ход определения. В колбу для отгона отбирают на анализ такое количество воды, чтобы содержание в ней фенолов не превышало 1 мг/л. При концентрации фенола до 1 мг на анализ берут 25—50 мл воды, а при концентрации 0,01—0,08 мг/л (в очищенной воде) — 500 мл. Небольшие объемы разбавляют бидистиллятом до 300—400 мл, добавляют сульфат меди из расчета 2 мл на каждые 10 мл поступающей сточной воды и 2 мл на каждые 100 мл очищенной воды.

Подкисляют 5 мл концентрированной серной кислоты, для равномерного кипения опускают несколько стеклянных капилляров, присоединяют к холодильнику и нагревают на электрической плитке. Фенолы перегоняют до тех пор, пока в отгоняемой пробе остается примерно 50 мл смеси. Отгон переносят в мерный цилиндр на 500 мл, измеряют объем, переливают в делительную воронку на 500 мл, ополаскивают небольшими порциями приемную колбу и цилиндр, сливают в делительную воронку и объем дистиллированной водой доводят до 500 мл. Прибавляют 10 мл буферного раствора, 5 мл

водного раствора пирамидона (2,5 мл спиртового раствора) и 15 мл раствора персульфата аммония, тщательно перемешивая содержимое делительной воронки после добавления каждого реактива. Через 45 мин в делительную воронку вносят 10 мл экстракционной смеси и встряхивают в течение 2 мин. После разделения слоев отделяют окрашенный слой экстрагента, фильтруют через ватный фильтр в мерную колбу на 25 мл. Экстрагируют еще 2 раза со свежими порциями экстракционной смеси. Объем доводят до метки. Параллельно с рабочими пробами экстрагируют контрольную, обрабатывая ее, как описано выше.

Оптическую плотность окрашенных экстрактов исследуемых проб, холостого опыта и стандартных растворов определяют на фотоэлектроколориметре.

Расчет. Содержание фенола (мг/л) определяют по формулам:

$$X = C \cdot 1000/V,$$

где C — концентрация фенола, определенная по калибровочной кривой, построенной по оптической плотности стандартных растворов, мг; V — объем исследуемой воды, взятой для отгона, мл;

или

$$X = \frac{C_1}{D_1} D_2 \cdot 1000/V,$$

где C_1/D_1 — отношение концентрации фенола в стандартном растворе к оптической плотности стандартизации раствора; D_2 — оптическая плотность исследуемой пробы; V — объем пробы воды, взятой для отгона, мл.

Второе уравнение удобно тем, что отпадает необходимость постоянно строить калибровочную кривую при определении фенолов.

Результат округляют до сотых и тысячных долей миллиграмма.

Метод газожидкостной хроматографии. Принцип. Анализ фенолов с использованием газового хроматографа позволяет определять индивидуальные компоненты в воде; точность определения 0,001 мг/л. Анализ состоит из трех стадий — экстрагирования фенолов из воды, концентрирования экстракта, хроматографического определения фенола.

Аппаратура. Делительная воронка вместимостью 2 л для экстракции (пробку и кран смазывать нельзя). Мерные цилиндры объемом 100 и 1000 мл. Мерные колбы с притертыми пробками вместимостью 10 мл, пипетки на 1 мл; конические колбы для сбора и сушки экстрактов. Грушевидные колбы для концентрирования экстрактов. *Водяная баня.*

Хроматограф газовый с двумя колонками, пламенно-ионизационным детектором и термостатом, имеющим систему программирования температуры, самописцем с ценой деления на шкале 1 мВ, микрошприцы на 10 и 50 мкл.

Хроматографические колонки. Две одинаковые колонки из нержавеющей стали внутренним диаметром 3 мм, длиной 2 м, заполненные Хроматоном *N-AW* с 5% Carbowax 20 M и Хроматоном *N-AW* с 5% SE-30.

Условия хроматографического разделения. Газ-носитель — азот особой чистоты. Скорость газа-носителя 40 мл/мин. Расход воздуха 200 мл/мин, расход водорода 50 мл/мин. Температура испарителя 300° С. Скорость движения диаграммной ленты 600 мм/ч.

Температура термостата колонок программируется от 60 до 250° С со скоростью 4 град/мин.

Реактивы. Гексан перегнанный. Едкий натр, 10%-ный раствор. Эфир диэтиловый. Натрий хлористый. Соляная кислота, 10%-ный раствор.

Сульфат натрия безводный, прокаленный.

Фенолы, набор стандартных растворов.

Парафины, набор стандартов.

Универсальная индикаторная бумага.

Основной раствор фенолов. В 10 мл диэтилового эфира растворяют 0,1 г фенола, 0,1 г *о*-крезола, 0,1 г *п*-крезола, 0,1 г гидрохинона.

Рабочий раствор 1. В мерную колбу на 10 мл помещают 0,2 мл основного раствора, добавляют до метки диэтиловый эфир (C_1).

Рабочий раствор 2 В мерную колбу на 10 мл помещают 0,5 мл рабочего раствора 1, добавляют до метки диэтиловый эфир. Концентрация каждого компонента в растворе C_2=0,01 мг/мл.

Калибровочная кривая. Одним из общепринятых методов количественного определения веществ в экстрактах является абсолютная калибровка. Поскольку чувствительность детектора к различным веществам неодинакова, при количественном анализе необходимо строить калибровочные кривые зависимости площади пика от количества введенного в хроматограф вещества. Если при анализе микропримесей применяется метод абсолютной калибровки, то в хроматограф вводят пробы разной величины. Микрошприцем последовательно вводят в испаритель хроматографа рабочий раствор 2 объемом 1, 2, 5, 10 мкл на его полуширину (ширину на половине высоты); можно воспользоваться планиметром или интегратором. Затем строят калибровочную функцию зависимости площади пика ($S_{пi}$, мм^2) от количества введенного вещества для каждого i-го компонента, которое определяют по формуле

$$q_i = C_3 V \cdot 10^{-3},$$

где C_3 — концентрация калиброванного раствора, мг/мл; V — объем раствора в микрошприце, мкл.

В случае необходимости калибровочную функцию можно продолжать в сторону больших или меньших q, пользуясь теми же рабочими растворами. Определение проводят в линейном диапазоне работы детектора.

Ход определения. К 1 л пробы (V_0) добавляют раствор едкого натра до pH 8—9, раствор переносят в делительную воронку и добавляют 20 мл *н*-гексана. Воронку сильно встряхивают в течение 5 мин, дают отстояться для разделения слоев и отделяют гексановый экстракт. Экстракцию повторяют свежей порцией *н*-гексана. Вытяжки объединяют и используют для анализов на нефтепродукты и другие органические соединения. К водной части добавляют хлористый натрий (100 г NaCl на 1 л пробы) и подкисляют соляной кислотой до pH 3. Полученный раствор в делительной воронке экстрагируют трижды диэтиловым эфиром порциями последовательно по 100, 50 и 50 мл. Эфирные экстракты сливают в одну колбу, сушат безводным сульфатом натрия, переливают в грушевидную колбу и упаривают на водяной бане до объема ($V_к$) 0,5—1 мл. Из этого объема микрошприцем отбирают пробу (V) от 5 до 20 мкл для анализа в газовом хроматографе. Экстракты фенолов можно хранить в герметично закрытой посуде в течение 12 дней.

Расчет. Пики идентифицируют по относительным параметрам удержания (время, объемы) в стандартных условиях разделения. Пики, характерные для i-го фенола, должны быть на хроматограммах, снятых для каждой неподвижной фазы.

Относительное время удерживания различных фенолов в рекомендуемом режиме разделения показано в табл. 4.

Определяют площади пиков, соответствующих i-му фенолу. Находят среднюю величину площади $\overline{S}_i = \sum_{n=1}^{k} S_{ni}/k$ и по калибровочной кривой определяют q_i. Концентрацию вещества в исходной пробе (мг/л) определяют по формуле

$$C_i = V_к \cdot 1000\, q_i/(V_0 V),$$

где V_0 — объем пробы, взятой для анализа, л; $V_к$ — объем экстракта после упаривания, мл; V — объем пробы в микрошприце, мкл; q_i — количество детектированного вещества, определенное по калибровочной кривой, мг.

Таблица 4. Относительное время удерживания фенолов при программировании температуры от 60 до 250° С со скоростью 4 град/мин

Вещество	Неподвижная фаза	
	SE-30	Carbowax-20M
Фенол	1	1
п-Крезол	1,29	1,21
п-Этилфенол	1,55	1,4
м-Крезол	1,28	1,21
2, 3-Ксиленол	1,61	1,44
2, 3, 5-Триметилфенол	1,86	1,63
о-Крезол	1,22	1,15
О-Этилфенол	1,47	1,3
2-Изопропилфенол	1,65	1,42
Пирокатехин	1,65	1,58
Гидрохинон	1,84	1,85
Резорцин	1,84	1,85
Хинон	0,79	1,04
2, 4-Ксиленол	1,54	—
2, 5-Ксиленол	1,54	—
2, 6-Ксиленол	1,43	—
3, 4-Ксиленол	1,67	—
3, 5-Ксиленол	1,75	—
п-Оксидифенил	2,93	—
Гваякол	1,34	1,32

ЭФИРОИЗВЛЕКАЕМЫЕ ВЕЩЕСТВА

Принцип. Метод основан на извлечении веществ диэтиловым эфиром из насыщенной хлоридом натрия пробы воды и взвешивании их после отгонки эфира.

Аппаратура. Аппарат Сокслета. Делительные воронки.

Реактивы. Диэтиловый эфир, обезвоженный сульфатом натрия и перегнанный на водяной бане при температуре 40—50° С.

Сульфат натрия, высушенный при температуре около 100° С в течение 5 ч.

Хлористый натрий.

Ход определения. 50—100 мл сточной или природной воды подкисляют 5 мл концентрированной серной кислоты, насыщают хлористым натрием и переносят в делительную воронку объемом 200—250 мл. Добавляют 25 мл эфира и энергично встряхивают в течение 1 мин, открывая периодически кран воронки, чтобы выпустить пары эфира, отстаивают до полного разделения слоев. Затем водный слой сливают в склянку из-под пробы, а эфирный — в делительную воронку объемом 100 мл. Водный слой вновь переливают в первую делительную воронку, добавляют 25 мл эфира, снова встряхивают

в течение 1 мин и после разделения слоев сливают водный слой в склянку, а эфирный присоединяют к первой порции. Экстракцию повторяют несколько раз. Эфирные вытяжки промывают 3 раза дистиллированной водой, насыщенной эфиром (10 мл эфира на 100 мл воды), порциями по 20—25 мл, осторожно переворачивая (не встряхивая). Эфир отделяют от воды и переносят в сухую колбу, добавляют 1—2 г сульфата натрия (или прокаленного хлористого кальция) и оставляют стоять не менее 2 ч.

Эфирный экстракт фильтруют в сухую колбу через маленький бумажный фильтр, предварительно промытый чистым эфиром. По окончании фильтрования колбу, в которой был экстракт, промывают чистым эфиром и фильтруют его.

Экстракт переносят во взвешенную колбу аппарата Сокслета и отгоняют эфир на водяной бане при температуре 45—50° С.

После отгонки остатки растворителя удаляют продуванием воздуха резиновой грушей. На конец резиновой груши надевают стеклянную трубку, которую держат на весу, не касаясь стенок колбочки, и делают 4—5 легких нажимов баллона. Колбочку ставят в эксикатор, взвешивают, снова ставят в эксикатор и так поступают до получения постоянной массы.

Содержание веществ, мг/л, извлекаемых эфиром, вычисляют по формуле

$$X = (a - b)\ 1000/V,$$

где a — масса колбочки с извлеченными веществами, мг; b — масса пустой колбочки, мг; V — объем воды, взятой для определения, мл.

Из результатов анализа вычитают данные, полученные в холостом опыте с дистиллированной водой.

Результаты округляют до миллиграммов.

СУММАРНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ УГОЛЬНО-ХЛОРОФОРМНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ (СХЕ)

Принцип. Метод дает возможность сравнительно просто выделить органические вещества из воды, содержащиеся в очень малых концентрациях, например из разбавленных или очищенных сточных вод, когда экстракционные методы малоэффективны.

Метод заключается в пропускании большого объема воды через колонку, наполненную активированным углем. Адсорбировавшиеся на угле органические вещества экстрагируют хлороформом в аппарате Сокслета. Экстракт после удаления хлороформа взвешивают.

В данном руководстве приводится ускоренный вариант метода, основанный на сорбции органических веществ из 1 л воды в статических условиях. Содержание органического вещества в хлороформ-

ном экстракте определяют по поглощению (при 260 мкм) в ультрафиолетовом свете.

Аппаратура. Мешалка магнитная, механическая или аппарат для встряхивания, вакуумный насос, аппарат Сокслета объемом 100 мл. Спектрофотометр (работающий в области ультрафиолетового света).

Реактивы. Уголь марки БАУ или его аналоги с диаметром зерен 0,5—1 мм, очищенный предварительной экстракцией хлороформом в течение 7 ч.

Хлороформ, перегнанный, медицинский.

Сульфат натрия, безводный.

Бумажные фильтры, обезжиренные хлороформом.

Ход определения. 1 л исследуемой воды, профильтрованной через плотный бумажный фильтр, встряхивают (или перемешивают) в течение 3 ч с 3 г активированного угля. Уголь отделяют от воды на воронке Бюхнера, сушат на воздухе при комнатной температуре в течение суток [1], рассыпав тонким слоем на фильтре, помещают в бумажном патроне в аппарат Сокслета и приливают 100 мл хлороформа. Продолжительность экстракции 7 ч. Экстракт переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят общий объем до 100 мл и измеряют оптическую плотность при 260 мкм в кювете шириной в 1 см относительно хлороформа. Из полученного значения оптической плотности вычитают оптическую плотность хлороформного экстракта в холостом опыте.

Калибровочная кривая. Для построения калибровочной кривой отбирают большую пробу воды (5—10 л в зависимости от содержания органических веществ) и выделяют из нее органические вещества, как описано выше. Хлороформный экстракт сушат над безводным сульфатом натрия в течение 2 ч, хлороформ испаряют при комнатной температуре в вытяжном шкафу сначала в стаканах, а затем в бюксах объемом 2—5 мл. Полученный остаток сушат в эксикаторе над силикагелем до постоянной массы.

Затем последовательным разбавлением готовят серию стандартных растворов в хлороформе концентрацией от 10 до 200 мг/л и измеряют оптическую плотность полученных растворов при 260 мкм. По результатам измерений строят калибровочную кривую, откладывая на оси ординат значения оптической плотности растворов, а по оси абсцисс — концентрацию органических веществ в миллиграммах на литр.

---

[1] Для сокращения времени анализа можно исключить операцию сушки угля, а помещать в патрон влажный уголь, добавив 6 г прокаленного сульфата натрия для удаления остатков воды. Однако при высушивании угля экстракция органических веществ более полная.

Р а с ч е т. Содержание органических веществ (мг/л) вычисляют по формуле

$$X = C \cdot 100/1000,$$

где C — концентрация органических веществ, определенная по калибровочной кривой, мг/л; 1000 — объем пробы воды, взятой для анализа, мл; 100 — объем хлороформного экстракта при спектрофотометрировании, мл.

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Под нефтепродуктами условно принимают содержание в воде неполярных и малополярных соединений, экстрагируемых *н*-гексаном (петролейным эфиром). Это ограничивает понятие нефтепродукты углеводородами (алифатическими, алициклическими, ароматическими), являющимися основной составной частью нефти. В настоящем руководстве для определения содержания нефтепродуктов в воде предлагаются четыре метода — весовой, турбидихроматографический, ускоренный адсорбционно-люминисцентный и газохроматографический.

Весовой метод. Предлагаемым методом можно определять нефтепродукты в сточных и природных водах при концентрации 0,3—3 мг/л. Содержание летучих нефтепродуктов (бензиновые и частично керосиновые фракции) этим методом не учитывается. Нефтепродукты из воды экстрагируют хлороформом или четыреххлористым углеродом, растворитель отгоняют, а остаток растворяют в гексане. Если анализируемая вода свободна от взвешенных частиц, экстракцию можно проводить сразу гексаном. Если же анализируемая вода содержит взвешенные частицы, непосредственное экстрагирование гексаном приводит к заниженным результатам, так как на поверхности частиц наряду с нефтепродуктами сорбируются вещества (асфальтены, смолы, нафтеновые кислоты и т. п.), растворимые в хлороформе, но не растворимые в гексане и поэтому препятствующие экстракции нефтепродуктов. Раствор нефтепродуктов в гексане пропускают через слой окиси алюминия, сорбирующий полярные соединения, отгоняют гексан и остаток взвешивают.

А п п а р а т у р а. Весы аналитические, допускающие взвешивание с точностью до 0,01 мг; мешалка механическая; вентилятор комнатный; водяная баня; бутыли широкогорлые вместимостью 3—4 л; воронки делительные вместимостью 500 и 1000 мл.

Установка для отгонки хлороформа: прямой холодильник на шлифах, соединенный с отгонной колбой. Бюксы вместимостью 5—10 мл. Колбы Эрленмейера вместимостью 500 мл.

Р е а к т и в ы. Колонка с активированной окисью алюминия. В трубку длиной 10 и диаметром 1 см, нижний конец которой оттянут до диаметра 1 мм, помещают слой (1 см) стеклянной ваты, слой

(2—3 см) окиси алюминия (этого количества достаточно для поглощения 50—100 мг полярных соединений) и снова тонкий слой стеклянной ваты.

Хлороформ или четыреххлористый углерод.

Гексан или петролейный эфир, предварительно перегнанный.

Масса остатка после выпаривания 100 мл каждого из перечисленных выше растворителей не должна превышать 0,2—0,3 мг. При определении малых количеств нефтепродуктов следует проводить холостой опыт и, таким образом, вносить поправку на эту величину.

Окись алюминия, марки «Для хроматографии».

Сульфат натрия, прокаленный при 100° С в течение 5 ч.

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см^3.

Ход определения. Анализируемую воду (3—3,5 л) в широкогорлой бутыли подкисляют соляной кислотой (плотность 1,19 г/см^3) до pH<5, приливают 150 мл хлороформа или четыреххлористого углерода, погружают мешалку так, чтобы лопасти ее были в воде на 50 мм выше границы слоев воды и растворителя и перемешивают 5—7 мин.

Экстрагировать хлороформом можно в делительной воронке, для этого в нее вносят 3 раза по 1 л анализируемой воды и взбалтывают последовательно с двумя порциями хлороформа по 20 мл. Таким образом, на обработку 3 л анализируемой воды будет израсходовано 120 мл хлороформа. Все экстракты соединяют, добавляют к ним 50 мл хлороформа, которым ополаскивают сосуд с пробой. Бо́льшую часть водного слоя переносят в другую бутыль такого же объема, а остальное содержимое (водный слой и слой хлороформа) переливают в делительную воронку вместимостью 500—700 мл. Через 15 мин сливают нижний хлороформный слой в колбу Эрленмейера объемом 500 мл, не захватывая при этом ни водного, ни промежуточного эмульсионного слоя. Слитую отдельно бо́льшую часть водного слоя переливают из второй бутыли в первую, переносят туда же оставшийся в делительной воронке водный слой (вместе с эмульсией), добавляют вторую порцию хлороформа и повторяют экстракцию. Снова сливают бо́льшую часть водного слоя и остаток переносят в ту же делительную воронку. Через 15 мин отделяют второй экстракт и присоединяют его к первому, не захватывая при этом водного слоя. Затем небольшим количеством хлороформа (около 50 мл) обмывают стенки сосуда, в котором находилась проба до экстрагирования, переносят его в ту же делительную воронку, взбалтывают и через некоторое время присоединяют слой хлороформа к первым двум экстрактам, находящимся в колбе Эрленмейера. Экстрагировать третий раз обычно не требуется.

Колбу с экстрактом присоединяют к холодильнику и нагревают на кипящей водяной бане, собирая отгоняемый хлороформ до тех

пор, пока в колбе не останется 12—20 мл раствора. Для удаления остатка хлороформа поступают следующим образом. Со взвешенного бюкса (с крышкой) снимают крышку и помещают бюкс в вытяжной шкаф на расстояние 25—35 см от комнатного вентилятора. Заполнив бюкс на три четверти полученным экстрактом, включают вентилятор; по мере испарения экстракт подливают в бюкс, пока не перенесут полностью. Колбу из-под экстракта обмывают небольшой порцией хлороформа и переносят в тот же бюкс. Когда в бюксе останется 0,5 мл хлороформного раствора, испарение продолжают без вентилятора, взвешивая бюкс каждые 2 мин. Перед взвешиванием его закрывают крышкой и вновь снимают крышку для дальнейшего испарения. Когда масса перестанет изменяться, испарение заканчивают. Разность между массой бюкса и остатком после удаления хлороформа и массой пустого бюкса показывает общее содержание экстрагируемых хлороформом веществ.

Остаток после отгонки хлороформа растворяют в 1—2 мл предварительно высушенного сульфатом натрия *н*-гексана или петролейного эфира, полученный раствор вместе с частицами нерастворившегося остатка, если такие окажутся, переносят в колонку с окисью алюминия, под которую подставляют чистую и сухую колбу. Бюкс несколько раз обмывают маленькими порциями *н*-гексана, переносят каждую порцию в колонку с окисью алюминия. Колонку промывают еще несколькими порциями гексана (всего 40—45 мл), собирая их в ту же колбу. Уровень жидкости в колонке до прибавления последней порции *н*-гексана не должен опускаться ниже верхней границы слоя окиси алюминия. Из полученного раствора нефтепродуктов в *н*-гексане, свободном от полярных соединений, удаляют *н*-гексан, испаряя его из бюкса при комнатной температуре вентилятором так же, как удаляли раньше хлороформ. Увеличение массы бюкса соответствует содержанию нефтепродуктов в анализируемой пробе.

Расчет. Содержание нефтепродуктов (мг/л) вычисляют по формуле

$$X_1 = (m_1 - m_2)\ 1000/V,$$

где m_1 — масса бюкса с остатком после удаления гексана, мг; m_2 — масса пустого бюкса, мг; V — объем пробы, взятой для анализа, мл.

Содержание всех извлекаемых хлороформом (или четыреххлористым углеродом) веществ (мг/л) вычисляют по формуле

$$X_2 = (m_3 - m_2)\ 1000/V,$$

где m_3 — масса бюкса с остатком после удаления хлороформа, мг.

Содержание нерастворимых в *н*-гексане и полярных веществ, включая нафтеновые кислоты и фенолы (мг/л), вычисляют по формуле

$$X_3 = X_2 - X_1.$$

Турбидихроматографический метод рекомендуется для определения нефтепродуктов в городских сточных водах, содержащих большое количество примесей. Нефтепродукты отделяют от других веществ, извлекаемых хлороформом, в тонком слое силикагеля при использовании гексана в качестве подвижного растворителя. Хроматографическое отделение и концентрирование нефтепродуктов проводят в тонком слое. Хроматографическую зону нефтепродуктов (вместе с силикагелем) переносят в диэтиловый эфир. Определение заканчивают турбидиметрическим методом, т. е. измерением оптической плотности эмульсии нефтепродуктов в водно-желатиновом растворе. В связи с малой зависимостью результатов турбидиметрических определений от углеводородного состава нефтепродуктов не требуется готовить стандартные растворы для каждого вида анализируемых вод. Просмотр хроматограммы в ультрафиолетовом свете дает возможность приближенно оценить содержание нефтепродуктов в анализируемой воде, а также полноту их отделения от других органических веществ, извлеченных хлороформом. Чувствительность метода 0,3 мг во взятом для анализа объеме пробы, погрешность определения ±10%. Летучие нефтепродукты (бензиновые и керосиновые фракции) в тонкослойной хроматограмме теряются.

Аппаратура. Пластинки для хроматографии с тонким слоем силикагеля марки КСК. На десять стеклянных пластинок размером 3×18 см наносят равномерным слоем смесь из 14 г размолотого и просеянного через сито (диаметр отверстий 0,1 мм) силикагеля, 0,85 г гипса и 37,6 мл дистиллированной воды (силикагель предварительно прокаливают при 700° С в течение 2 ч для удаления органических веществ). Пластинки сушат на воздухе при комнатной температуре и хранят в эксикаторе. Для уменьшения краевых эффектов удаляют с боков пластинок слой сорбента шириной 0,5 см.

Реактивы. *н*-Гексан или петролейный эфир, фракция с температурой кипения 40—70° С.

Диэтиловый эфир медицинский.

Этиловый спирт ректификированный, ГОСТ 5962—67.

Желатина, 0,1%-ный раствор. В 1 л горячей воды растворяют 1 г фотографической желатины и добавляют 5 мл ледяной уксусной кислоты.

Хлороформ перегнанный.

Соляная кислота разбавленная 1 : 1.

Сульфат натрия безводный, прокаленный при 100° С в течение 5 ч.

Калибровочная кривая. Для построения калибровочной кривой извлекают нефтепродукты из исследуемых сточных вод. Раз-

деление проводят на нескольких (4—5) хроматографических пластинках (размером 6×18 см). В каждой анализируемой порции должно содержаться не более 15 мг нефтепродуктов. Выделив таким способом хроматографически очищенные нефтепродукты, отогнав растворитель и взвесив остаток, растворяют его в диэтиловом эфире, отбирают порции раствора, содержащие 0,3—5 мг чистых нефтепродуктов, получают эмульсии в водно-желатиновом растворе и по результатам измерения их оптических плотностей строят кривую.

Ход определения. В делительную воронку помещают пробу воды, содержащую 0,3—100 мг нефтепродуктов, и экстрагируют хлороформом (тремя порциями по 10 мл), встряхивая смесь в течение 3 мин. Если проба образует с хлороформом стойкую эмульсию, то для лучшего расслоения рекомендуется перед экстракцией подкислить ее разбавленной (1 : 1) соляной кислотой до pH 3—4. Объединенные экстракты (вместе с эмульсионным слоем) высушивают над безводным сульфатом натрия (на что расходуется не менее 5 г Na_2SO_4), фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу объемом 50 мл, промывают фильтр хлороформом и доводят объем раствора хлороформом до метки.

Отбирают часть хлороформного раствора, содержащую от 0,3 до 5 мг нефтепродуктов [1], и помещают в чашку Петри (если объем этой части меньше 10 мл, добавляют чистый хлороформ, если объем отобранной части больше 10 мл, дают избытку предварительно испариться). Опускают в хлороформный раствор край хроматографической пластинки и дают хлороформу свободно испаряться в вытяжном шкафу. Высота поднятия раствора в слое адсорбента в этих условиях приблизительно 3 см. После полного испарения хлороформа операцию повторяют 1—2 раза, наливая в чашку Петри по 10 мл чистого хлороформа. Нефтепродукты собираются количественно в зоне в виде узкой полосы (линия старта). Затем проводят хроматографическое разделение, поместив пластинку в хроматографическую камеру с хорошо притертой крышкой, *н*-гексаном или петролейным эфиром (температура кипения 40—70° С). Когда фронт растворителя поднимется до верхнего края пластинки, ее извлекают из камеры и дают растворителю испариться. Хроматограмму рассматривают в ультрафиолетовом свете (λ=365 мкм).

Вверху, у линии фронта растворителя, находятся нелюминесцирующие метанонафтеновые углеводороды, за ними люминесцирующие ярко-голубым светом ароматические углеводороды, ближе к стар-

[1] При анализе сточных вод типа городских общее количество извлекаемых хлороформом веществ, наносимых на пластинку, не должно превышать 20—30 мг.

товой полосе располагаются кислородсодержащие соединения люминесцирующие и нелюминесцирующие [1].

Отделяют всю верхнюю часть хроматограммы до нижней границы голубой зоны ароматических углеводородов и переносят силикагель в коническую колбу. Если эта граница плохо заметна, наносят черту на расстоянии 3 см от линии старта и переносят в колбу весь слой силикагеля, находящийся выше этой черты. Приливают в колбу 20 мл диэтилового эфира, перемешивают, фильтруют через обезжиренный бумажный фильтр. Силикагель на фильтре и в колбе тщательно промывают свежими порциями эфира, присоединяя их к полученному эфирному раствору.

Эфир из раствора испаряют в вытяжном шкафу при комнатной температуре или на водяной бане при температуре не выше 50° С, к остатку приливают 1 мл эфира, тщательно перемешивают, добавляют 5 мл этилового спирта и при перемешивании 19 мл раствора желатины. На оптическую плотность получаемой эмульсии в значительной степени влияет скорость введения раствора желатины. Для удовлетворительной сходимости результатов, особенно при определении нефтепродуктов с разным углеводородным составом, скорость введения раствора желатины должна быть всегда одинаковой. Для этого рекомендуется наливать раствор через маленькую воронку, из которой этот раствор вытекает в течение 1,5—2 с. Измеряют оптическую плотность полученной эмульсии в кювете фотоколориметра при толщине слоя 3 см, с красным светофильтром (λ=610 мкм)*. Эмульсия очень устойчива, сохраняется в течение 2 сут.

Ускоренный адсорбционно-люминесцентный метод (разработан Л. А. Христиановой). Принцип. Метод основан на выделении нефтепродуктов из воды четыреххлористым углеродом, отделении полярных соединений сорбцией на окиси алюминия и измерении люминесценции нефтепродуктов в органической фазе на флюориметре ЭФ-3МА. Чувствительность метода 0,01 мг нефтепродуктов в пробе: погрешность определения ±10%, время анализа порядка 15—20 мин.

---

[1] Хорошо заметная голубая зона шириной не менее 1 см показывает, что на пластинку было нанесено около 2 мг и более нефтепродуктов. Зона перестает быть заметной при нанесении на пластинку менее 0,5—1 мг нефтепродуктов. При нанесении на пластинку более 5 мг нефтепродуктов или большего количества других извлекаемых хлороформ веществ может происходить неполное отделение ароматических углеводородов. Для устранения мешающего влияния посторонних примесей применяют повторное хроматографическое разделение тем же растворителем или наносят на другую пластинку меньшее количество анализируемой смеси и повторяют все операции.

* При необходимости концентрацию получаемой эмульсии можно измерить в цилиндрах Генера (нефелометрическое определение).

Аппаратура. Флюориметр ЭФ-3МА. Пробирки с притертыми пробками объемом 20 мл. Делительные воронки вместимостью 50, 150, 300, 500, 1000 мл. Вентилятор.

Реактивы. Четыреххлористый углерод; хлорид натрия; окись алюминия для хроматографии; сульфат натрий безводный.

Реактивы и посуда должны быть чистыми люминесцентно.

Ход определения. К 100—300 мл исследуемой воды, содержащей не менее 0,01 мг нефтепродуктов, добавляют 3—10 г хлористого натрия и экстрагируют 15 мл четыреххлористого углерода, встряхивая в делительной воронке в течение 5 мин. После разделения слоев раствор нефтепродуктов в четыреххлористом углероде фильтруют через бумажный фильтр (синяя лента) в сухую делительную воронку, в которую предварительно помещена окись алюминия (0,7—1 г). Если слой четыреххлористого углерода содержит воду, то на фильтр насыпают прокаленный сернокислый натрий (1—2 г) для удаления воды во время фильтрации. Раствор нефтепродуктов в четыреххлористом углероде встряхивают с Al_2O_3 (0,7—1 г) в течение 5 мин и фильтруют через бумажный фильтр в кювету для измерения интенсивности люминесценции на флюориметре при длине волны 434 мкм (вторичный светофильтр).

Длина волны возбуждения $\lambda =$ 365 мкм (первичный светофильтр). Измерение проводят в интервале концентраций 0,001—0,05 мг/мл нефтепродуктов в четыреххлористом углероде. Измерение выполняют в соответствии с Инструкцией по эксплуатации лабораторного электронного флюориметра ЭФ-3МА. Содержание нефтепродуктов в пробе находят по показанию шкалы прибора, прокалиброванного по стандартному раствору, который заменяют вместе с исследуемыми образцами. Содержание нефтепродуктов в пробе (мг/л) рассчитывают по формуле

$$C = ABV_2 \cdot 1000/V_1,$$

где A — цена деления шкалы прибора, выраженная в миллиграммах нефтепродуктов в 1 мл четыреххлористого углерода; B — число делений, показывающее люминесценцию исследуемой пробы; V_1 — объем пробы воды, взятой для анализа, мл; V_2 — объем четыреххлористого углерода, взятый для экстракции нефтепродуктов из исследуемой пробы воды, мл.

Приготовление стандартного раствора. Стандартный раствор готовят из нефтепродуктов преобладающего источника загрязнения. Для этого отбирают такое количество сильно загрязненной нефтепродуктами воды, в которой содержится нефтепродуктов 15—20 мг, добавляют хлористый натрий (не менее 30 г на 1 л воды) и экстрагируют нефтепродукты четыреххлористым углеродом (20 мл на 1 л. воды). Высушенный фильтрованием через безводный сульфат натрия (3—5 г) раствор нефтепродуктов в четыреххлористом

углероде встряхивают с окисью алюминия (3—4 г), фильтруют через бумажный фильтр и четыреххлористый углерод удаляют под вентилятором. Остаток нефтепродуктов высушивают до постоянной массы при 80° С (температура кипения четыреххлористого углерода), взвешивают и растворяют в определенном объеме четыреххлористого углерода.

Результаты округляют до целых миллиграммов.

Определение нефтепродуктов в сточных водах методом газовой хроматографии (метод Г. А. Смольянинова). Принцип. Метод основан на экстракции нефтепродуктов из сточных вод *н*-гексаном (пентаном) и последующем газохроматографическом исследовании. Этим методом можно определять суммарное содержание, а также типы нефтепродуктов в сточных водах. Чувствительность метода менее 0,1 мг/л нефтепродуктов. Относительная ошибка определения 3—10%. Наиболее эффективно этим методом анализировать сточные воды нефтеперерабатывающих предприятий. Кроме того, он может быть применен для определения концентрации нефтепродуктов в сточных водах, поступающих на биологическую очистку или прошедших ее.

Аппаратура. Хроматограф, любой газовый с двойным пламенно-ионизационным детектором и блоком линейного программирования температуры. Самописец, реагирующий прибор. Микрошприцы вместимостью 10—50 мкл.

Интегратор — электронный интегратор, позволяющий регистрировать полностью и не полностью разделенные пики, а также имеющий коррекцию положительного и отрицательного дрейфа базовой (нулевой) линии. При отсутствии интегратора суммарную площадь пиков определяют с помощью планиметра — инструмента, используемого для определения площадей фигур неправильного профиля; кроме того, можно вырезать ножницами по контуру хроматографических пиков хроматограммы и взвешивать на аналитических весах. Хроматографическая колонка — две спиральные или U-образные колонки из нержавеющей стали или стекла внутренним диаметром 2—5 мм и длиной 2—3,5 м, заполненные инертным носителем с 5—10% стационарной фазы по массе.

Реактивы. Стационарная фаза — для анализа вод, содержащих смеси нефтепродуктов широкого фракционного состава: бензины, керосины, дизельные топлива, мазуты, минеральные масла (*н*-парафины C_6—C_{38}) — необходимы термостойкие фазы SE-30, Е-301, ДМФС-4, OV-101, Dexsil-300GC; для анализа воды, содержащей смеси летучих нефтепродуктов: бензины, керосины, дизельные топлива (*н*-парафины C_6—C_{25}) — Apiezon-L, M, СКТФ-50, СКТФ-100, ДС-200.

Инертный носитель — любой из диатомитовых носителей: Хромосорб-W 60—80 или 80—100 меш; Хроматон N-AW или

N-AW-DMCS 0,1160—0,200 мм; 0,200—0,260 мм; Сферохром 1—2; Порохром 1—3 (0,150—0,300 мм).

Набор аналитических стандартов (*н*-парафины C_6—C_{38}) для идентификации.

Образцы нефтепродуктов — бензины, керосины, дизельные топлива «Л» (летнее) и «З» (зимнее), минеральные масла, топочный мазут.

н-Гексан (пентан) марки «хч» для экстракции.

Нанесение стационарных фаз на носитель и заполнение колонок. Объем инертного носителя, соответствующий объему колонки с 20%-ным избытком на уплотнение при набивке, взвешивают с точностью 0,0001 г. Затем навеску стационарной фазы (SE-30), 5—10% массы носителя растворяют в хлороформе. Отношение объема хлороформа к объему носителя 10 : 1. Растворенную стационарную фазу помещают в колбу с носителем и перемешивают электрической мешалкой в течение двух часов. После этого основную массу хлороформа испаряют в течение одного часа на водяной бане при постоянном перемешивании. Приготовленный сорбент переносят в небольшую фарфоровую чашку или металлический противень и помещают в сушильный шкаф с температурой 100° С для удаления остатков хлороформа при периодическом перемешивании в течение двух часов.

Промытые ацетоном колонки заполняют приготовленными сорбентами под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом.

Стабилизация колонок. Заполненные колонки стабилизируют в режиме ступенчатого нагревания с продувкой азотом. Каждая ступень (всего три) состоит из участка линейного программирования температуры со скоростью 4—8 град/мин в интервалах 50—120, 120—200, 200—320° С и изотермического участка. Продолжительность изотермического нагрева для 120 и 200° С 1 ч, а для 320° С — 4 ч. Стабилизация сорбентов в жестких условиях обеспечивает стабильность базовой линии при анализе нефтепродуктов в режиме линейного программирования температуры.

Ход определения. Нефтепродукты извлекают из водных проб многоступенчатой жидкостной экстракцией в делительной воронке объемом 2000 мл. К пробе воды (1000 мл) [1] добавляют 30—50 мл гексана [2], встряхивают в течение 5 мин (pH 7—8), оставляют для расслоения слоев (3—5 мин), и гексановый слой отделяют от

---

[1] Объем пробы может колебаться в пределах 0,5—5 л в зависимости от содержания нефтепродуктов.

[2] При анализе сточных вод, в которых преобладают бензино-керосиновые фракции, целесообразно *н*-гексан заменить пентаном.

водного. Операцию повторяют три раза [1]. Все гексановые экстракты объединяют и пропускают через колонку диаметром 10—12 мм, заполненную 7 г окиси алюминия (марки «для хроматографии» II степени активности), для отделения нефтепродуктов от полярных соединений. После этого через ту же колонку пропускают 50 мл чистого растворителя (*н*-гексана). Полученный раствор нефтепродуктов в гексане сушат безводным сернокислым натрием.

Перед газохроматографическим исследованием раствор концентрируют. Бо́льшую часть растворителя отгоняют до объема 1—2 мл в аппарате Сокслета объемом 100—250 мл на водяной бане (температура 60—70° С). Упаренный экстракт помещают в пикнометр, мерную пробирку или в реакционный сосуд объемом 1—5 мл.

Микрошприцем вводят в испаритель хроматографа 5—25 мкл концентрированного экстракта и проводят газохроматографическое исследование.

Условия хроматографического разделения. Температура испарителя 350° С, детектора 350° С, нагревание колонок в режиме линейного программирования температуры 50—320° С со скоростью 4—8 град/мин. Газ-носитель — азот; расход азота, водорода и воздуха — в соответствии с инструкцией.

Идентификация углеводородов. На полученной хроматограмме необходимо идентифицировать только пики *н*-парафинов, симметричные, равноотстоящие друг от друга (в условиях линейного программирования температуры), между которыми проявляются на хроматограмме, как правило, меньшие по высоте пики нафтеновых и ароматических углеводородов.

Определяющие компоненты нефтепродуктов — *н*-парафины — идентифицируют по абсолютному времени удерживания t_R, используя аналитические стандарты *н*-парафинов, которые вводят в колонку хроматографа при тех же условиях разделения, что и анализируемый экстракт. При отсутствии аналитических стандартов можно пользоваться линейной зависимостью температуры удерживания (T_R) за вычетом начальной температуры программирования (T_0) от числа атомов углерода в молекуле членов гомологического ряда *н*-парафинов $T_R - T_0 = f(nC)$.

Суммарную площадь хроматограммы, соответствующую концентрации нефтепродуктов в пробе, регистрируют электронным интегратором.

Классификация нефтепродуктов по определяющим компонентам, *н*-парафинам. Для установления типов фракций нефтяного сброса промышленного стока или городской сточной воды составляют картотеку различных нефтепродуктов.

[1] Если концентрация нефтепродуктов в пробе свыше 5 мг/л, число ступеней экстракции должно быть 7—10.

С учетом того, что основу нефтепродуктов в сточных водах составляют *н*-парафины (до 70%), а также возможности более легкой их идентификации по сравнению с другими углеводородами, классификацию проводят по *н*-парафинам.

Состав *н*-парафинов, основных типов нефтепродуктов в сточных водах. Прямогонные бензины $C_{5(6)}$—$C_{11(12)}$, керосины C_8—C_{16}, дизельное топливо C_8—C_{25} (зимнее), C_{10}—C_{25} (летнее), минеральное масло $C_{15(17)}$—$C_{35(38)}$, топочный мазут $C_{13(14)}$—$C_{32(35)}$ и т. д.

Специалисты, которые будут воспроизводить данный метод, легко могут сделать подобную классификацию (применительно к местным условиям), хроматографируя интересующие их типы нефтепродуктов с последующей идентификацией входящих в их состав *н*-парафинов. Такая классификация помогает установить типы (марки) нефтепродуктов, содержащихся в промышленном стоке.

Определение концентрации нефтепродуктов в сточных водах. Для сведения до минимума ошибки при количественном определении нефтепродуктов в общезаводском стоке необходимо по возможности определить количество и тип фракций, составляющих общенефтяной сброс. Для этого подробно изучают составы важнейших продуктов и стоков главных установок, сбрасывающих нефтепродукты. В основе определения — тщательная работа с хроматограммами, по которым выявляют индивидуальные (технологические) признаки важнейших типов нефтепродуктов, производимых на нефтеперерабатывающем предприятии (рис. 16). Индивидуальными признаками определенного нефтепродукта могут служить состав *н*-парафинов, соотношение высот пиков *н*-парафинов, специфическая «деформация» хроматограммы, особенности геометрической формы пиков нафтеновых и ароматических углеводородов, проявляющихся на хроматограмме между пиками *н*-парафинов. Все эти признаки определяются происхождением исходной нефти, а также при

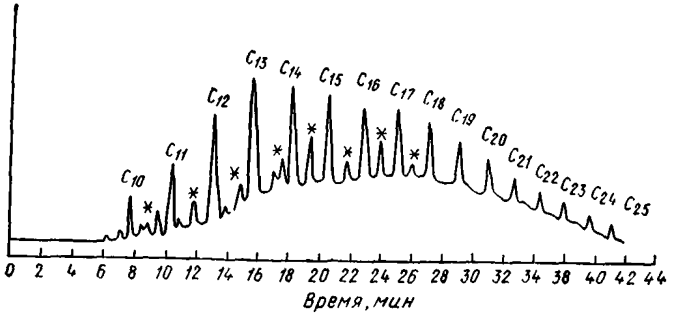


Рис. 16. Хроматограмма дизельного топлива «Л» с выявленными и закрепленными индивидуальными признаками (обозначены звездочкой)

обретаются на стадии технологических процессов. Такое выявление индивидуальных признаков и закрепление их за главными типами нефтепродуктов, выпускаемых нефтеперерабатывающим предприятием, позволяет обнаружить их и закрепить за определенными цехами предприятия, а также в дальнейшем найти определенные типы нефтепродуктов в общезаводском стоке, оценить влияние каждой установки на его загрязнение (рис. 17). На основании полученных данных о составляющих всей нефтяной фракции сточной воды подбирают весовым методом калибровочные смеси (гексановые растворы нефтепродуктов известной концентрации), близкие по составу и концентрации к смеси нефтепродуктов, находящихся в экстракте пробы воды нефтесодержащего стока.

Для приготовления калибровочных смесей необходимо использовать образцы заводской продукции. Соотношение компонентов калибровочных смесей подбирают с учетом объема воды, сбрасываемой основными заводскими установками. Калибровочные растворы хроматографируют и строят график зависимости их суммарных площадей хроматограмм, полученных с помощью интегратора, от количества нефтепродуктов в пробах, вводимых в колонку хроматографа $\left(\sum_{i=1}^{n} S \text{ пиков} = f\right)$. По полученной графической зависимости легко

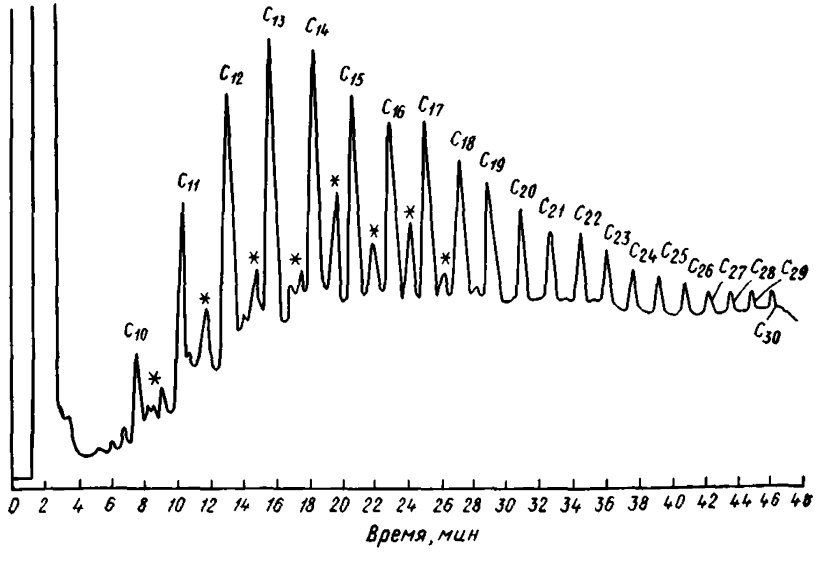


Рис. 17. Хроматограмма гексанового экстракта сточной воды нефтеперерабатывающего предприятия, содержащего дизельное топливо «Л» (звездочкой обозначены индивидуальные признаки дизельного топлива «Л»)

определить концентрацию нефтепродуктов в пробах воды предприятия или отдельного цеха:

$$C = mV_1/(V_2V_3),$$

где C — концентрация нефтепродуктов в отобранной пробе воды, мг/л; m — содержание нефтепродуктов в объеме гексанового экстракта, вводимого микрошприцем в колонку хроматографа (по калибровочному графику), мг; V_1 — объем упаренного гексанового экстракта, мл; V_2 — объем гексанового экстракта, вводимого в колонку, мл; V_3 — объем отобранной пробы воды, л.

Если исследовать стоки цехов и установок завода невозможно, анализ проводят по упрощенной методике. Сначала анализируют основные продукты предприятия с выявлением и закреплением за ними индивидуальных (технологических) признаков, затем анализируют общенефтяной сброс завода и находят в нем основные фракции. В этом случае приготовлять калибровочный раствор можно на основе главной составляющей нефтесодержащего стока.

Состав нефтепродуктов в общезаводском стоке в течение длительного времени остается постоянным, вследствие того что технология предприятия приспособлена к работе на сырье определенного источника нефти. В связи с этим и состав калибровочных смесей практически не изменяется, т. е., однократно установив их состав, можно пользоваться ими в течение длительного времени для анализа сточных вод предприятия. Состав изменяется при изменении заводской технологии и сырья.

При определении концентрации нефтепродуктов в сточных водах, поступающих на станцию аэрации, калибровочные растворы нефтепродуктов составляют в соответствии с составом калибровочной смеси, подобранной для нефтеперерабатывающего предприятия, которое дает максимальный объем сбросов на данную станцию с наибольшим содержанием нефтепродуктов. Если на станцию поступают стоки двух-трех нефтеперерабатывающих предприятий с соизмеримыми объемами сбрасываемой воды и нефтесодержанием, рецептуру для калибровочного раствора подбирают с учетом рецептур для каждого из них пропорционально объему сбрасываемой воды и концентрации нефтепродуктов.

Приготовление калибровочных растворов для определения концентрации нефтепродуктов в сточных водах, прошедших биологическую очистку на станциях аэрации, несколько отличается от предыдущих. В процессе биологической очистки из сточных вод полностью удаляются такие нефтяные фракции, как бензины, керосины и в значительной степени (до 80—90%) дизельные топлива. Как показывают исследования, состав нефтепродуктов в биологически очищенных сточных водах по *н*-парафинам C_{17}—$C_{35(38)}$ соответствует составу, характерному для минеральных масел. Поэтому калибро-

вочные растворы для анализа нефтепродуктов в водах данного типа можно готовить из образцов минеральных масел соответствующего состава.

Результаты анализов сточных вод округляют до десятых долей миллиграмма, очищенных — до сотых долей миллиграмма.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Определение анионоактивных СПАВ. Принцип. Метод основан на образовании растворимого в хлороформе комплексного соединения метиленового синего с анионоактивными веществами, окрашенного в голубой цвет (метиленовая синяя в хлороформе не растворяется).

Мешающие влияния. Окрашенные комплексы с метиленовым синим дают сульфаты, фосфаты, фенолы, а также роданиды, тиоцианиды, хлориды, нитраты. Мешают определению сульфиды и белки.

Для устранения ошибок определения комплексное соединение экстрагируют хлороформом сначала в щелочной среде, затем в кислой. Прием двойного экстрагирования устраняет влияние некоторых мешающих определению веществ.

А. Определение СПАВ в сточной воде

Аппаратура. Делительные воронки вместимостью 200—250 мл с хорошо притертыми шлифами.

Мерные колбы на 50—100 мл с хорошо притертой пробкой.

Химические воронки диаметром 2 см.

Прибор для перегонки летучих жидкостей. При отсутствии специального прибора его можно изготовить самим. Для этого необходимы колба Вюрца на 300—500 мл, капельная воронка, холодильник Либиха (желательно с впаянным форштоссом). При отсутствии такого холодильника все соединения должны быть на корковых пробках.

Фотоэлектроколориметр, красный светофильтр (λ=610 мкм).

Реактивы. Буферный раствор. В 900 мл дистиллированной воды растворяют 10 г безводного Na_2HPO_4, добавляют 1 н. раствор NaOH до pH 10 и доводят объем раствора до 1 л дистиллированной водой.

Нейтральный раствор метиленовой синей. В 1 литре дистиллированной воды растворяют 0,35 г красителя.

Кислый раствор метиленовой синей. В 500 мл дистиллированной воды растворяют 0,35 г красителя, добавляют 6 мл концентрированной серной кислоты и доводят объем до 1 л дистиллированной водой.

Хлороформ. Если нет уверенности в чистоте хлороформа, его необходимо перегнать перед употреблением.

Стандартные растворы СПАВ. Можно рекомендовать сумгаитский хлорный сульфонол, который используется для приготовления отечественных моющих средств.

Основной раствор. В дистиллированной воде растворяют 0,1 г СПАВ (в пересчете на 100%-ную активность) и доводят объем до 1 литра.

Рабочий раствор СПАВ. 10 мл (50 мл) основного раствора разбавляют дистиллированной водой до 100 мл (до 500 мл). В 1 мл такого раствора содержится 0,01 мг СПАВ.

Ход определения. Объем воды, отбираемый для анализа, зависит от предполагаемой концентрации СПАВ.

Концентрация СПАВ, мг/л	Объем воды для анализа, мл
0,5—2	100—50
2—5	50—20
5—10	20—10
10—20	10—5

Для каждой пробы воды берут две одинакового объема делительные воронки. В первую воронку наливают дистиллированную воду из расчета общего объема (дистиллированная вода + анализируемая) 100 мл и 5 мл нейтрального раствора метиленовой синей. В другую воронку наливают 110 мл дистиллированной воды и 5 мл кислого раствора метиленовой синей. Добавляют небольшие порции хлороформа (5—7 мл), встряхивают 10—15 раз, дают отстояться и сливают хлороформ. Эту операцию повторяют 2—3 раза (до исчезновения голубого или слегка фиолетового цвета хлороформа) для удаления из раствора продуктов распада метиленовой синей, окрашивающих хлороформ, что может значительно исказить результаты.

В первую воронку вносят 10 мл буферного раствора и исследуемую воду. Добавляют 15 мл хлороформа и встряхивают 1 мин. После расслоения жидкости через 1,5—2 мин хлороформную вытяжку переносят в другую делительную воронку (с кислым раствором метиленовой синей). Содержимое второй воронки взбалтывают так же, как и первой. Дают жидкости расслоиться и сливают хлороформный слой в мерную колбу на 100—50 мл через комочек ваты, предварительно смоченный хлороформом и уложенный в химическую воронку (во избежание попадания капель воды в колбу). Двойное экстрагирование повторяют еще 2—3 раза, приливая по 10—15 мл хлороформа. Содержимое мерной колбы разбавляют до метки хлороформом (последние капли лучше добавлять легким нажимом на комочек ваты). Колбу закрывают пробкой и хорошо перемешивают.

Для стабилизации цвета колбы выдерживают в течение 20 мин, затем определяют оптическую плотность раствора на фотоэлектроко-

лориметре с красным светофильтром в кюветах при расстоянии между стенками 5 или 3 см в зависимости от интенсивности окраски раствора, во вторую кювету помещают растворитель. Калибровочные кривые должны быть построены для кювет каждого размера отдельно. Одновременно измеряют оптическую плотность холостой пробы, для которой берут 100 мл дистиллированной воды и обрабатывают ее по описанной выше схеме. Результаты определения находят по калибровочной кривой по разности между опытной и холостой пробой.

Расчет. Общее количество СПАВ (мг/л) подсчитывают по формуле

$$X = a \cdot 1000/V,$$

где a — количество СПАВ, определенное калибровочной кривой, мг; V — объем пробы, мл.

Необходимо указывать в пересчете на какое СПАВ выражен результат.

Для построения калибровочной кривой отбирают от 1 до 30 мл стандартного рабочего раствора, содержащего 0,01 мг/мл анионоактивного вещества, с интервалами 1, 2, 5, 10, 20, 25, 30 мл, доводят объем до 100 мл дистиллированной водой и каждый раствор обрабатывают, как описывалось выше. Измерив оптическую плотность всех растворов, строят калибровочную кривую, откладывая на горизонтальной оси известные концентрации, а на вертикальной оси — соответствующие им оптические плотности (разности оптических плотностей стандартных растворов и холостой пробы). Интервалы при построении калибровочных кривых могут изменяться в зависимости от того, с какими концентрациями приходится обычно работать. То же относится и к концентрациям рабочего стандартного раствора. Для каждого размера кювет и для каждого объема мерных колб, применяемых в работе, должны быть построены свои калибровочные кривые. Результаты в диапазоне концентраций от 0,1—1 мг/л округляют до сотых долей миллиграмма, свыше 1 мг/л — до десятых долей миллиграмма.

Б. Определение СПАВ в осадках сточных вод и активном иле

Принцип. Метод основан на экстракции веществ метиловым или горячим этиловым спиртом с последующим колориметрическим определением в экстракте. Более полно вещества экстрагируются метанолом, однако этот способ более длителен по времени определения.

Экстрагирование метиловым спиртом

Реактивы. Метиловый спирт и весь набор реактивов для определения СПАВ в сточной воде.

Аппаратура. Бюксы с хорошо притертой крышкой; тигли; воронки Бюхнера диаметром 9—11 см; мерные колбы на 50 мл с притертыми пробками; весь набор посуды, необходимой для определения СПАВ в сточной воде; обеззоленные фильтры (белая лента).

Ход определения. Осадок или активный ил отфильтровывают на воронке Бюхнера через обеззоленный фильтр, осторожно снимают шпателем в тигель и высушивают при 80° С. Более высокая температура не рекомендуется, так как некоторые СПАВ разрушаются. Высушенный осадок тщательно растирают в ступке. Для определения берут 100—250 мг с учетом гигроскопической влажности.

Навеску заливают 25 мл метилового спирта и оставляют на трое суток в бюксе с притертой крышкой. Через трое суток экстракт фильтруют в мерную колбу на 50 мл через бумажный фильтр. Бюкс обмывают 2—3 раза небольшими порциями метанола, и объем доводят до метки. Колбу закрывают и хорошо перемешивают. Для анализа отбирают количество экстракта в зависимости от предполагаемой концентрации СПАВ. Дальнейшее определение ведется по методике, описанной для сточной воды.

Одновременно обрабатывают холостую пробу для внесения поправки на реактивы. Желательно все определения проводить с параллельными навесками.

Расчет. Количество СПАВ (мг/г) в сухом осадке и активном иле вычисляют по формуле

$$X = a \cdot 50 \cdot 1000/(bq),$$

где a — количество СПАВ, определенное по калибровочной кривой, мг; b — объем спиртовой вытяжки, взятой для определения, мл; q — навеска абсолютно сухого вещества осадка, г.

Примечание. Если не требуется отдельно определять СПАВ в каждой фазе (твердая, жидкая), то для нахождения общего количества СПАВ, передаваемых непосредственно на сооружения обработки осадка, фильтрование можно опустить, так как важно не содержание их в абсолютно сухом веществе осадка твердой фазы, а общее количество СПАВ в смеси.

Экстрагирование горячим 70%-ным этиловым спиртом

Аппаратура. Колбы Бунзена на 500 и 250 мл, воронки Бюхнера Ø 9—11 см, бюксы низкие 65×30 мм, колба Эрленмейера на 250 мл, мерные колбы на 100 мл с притертой пробкой, обеззоленные фильтры (белая лента).

Реактивы. Этиловый спирт 70%-ный.

Ход определения. Количество фильтруемого осадка подбирают так, чтобы высушенная навеска была 100—150 мг.

Осадок или активный ил фильтруют на воронке Бюхнера через обеззоленный фильтр диаметром 9—11 см, равномерно распределив осадок по всей площади фильтра.

Фильтр осторожно снимают с осадком, укладывают в бюкс и высушивают при 80° С до постоянной массы в сушильном шкафу, удобно для этой цели использовать широкие бюксы. Высушенный и взвешенный фильтр осторожно вынимают из бюкса, смачивают с тыльной стороны этиловым спиртом и укладывают в чистую воронку Бюхнера, соединенную с колбой Бунзена объемом 250 мл.

Отмеряют 100 мл этилового спирта в колбу Эрленмейера и доводят до кипения на электроплитке. Горячим спиртом промывают фильтр (выливая его постепенно). Из колбы Бунзена экстракт переносят в мерную колбу на 100 мл; охлаждают и объем доводят до метки спиртом или дистиллированной водой. Содержание СПАВ в экстракте определяют по методу А. Одновременно обрабатывают холостую пробу для внесения поправки на реактивы. Количество СПАВ (мг/г сухого осадка или активного ила) определяют по формуле

$$X = a \cdot 100 \cdot 1000/(bq),$$

где a — количество СПАВ, определенное по калибровочной кривой, мг; b — объем спиртовой вытяжки, взятой для анализа, мл; q — навеска абсолютно сухого осадка, г.

Примечание. При определении общего количества СПАВ, передаваемых в метантенки или другие сооружения обработки осадка, необходимо учитывать количество СПАВ, оставшихся в фильтрате.

Результаты округляют до десятых долей миллиграмма.

Определение неионогенных СПАВ. Принцип. Метод основан на осаждении неионогенных СПАВ из раствора в виде комплексного соединения с барием и вольфрамофосфат-ионом. После отделения жидкости центрифугированием определяют колориметрически вольфрам в осадке при добавлении гидрохинона в концентрированной серной кислоте.

Без изменения объема пробы можно, обработав 10 мл пробы, определить 2—25 мг неионогенных СПАВ в 1 л.

Мешающие влияния. Определению мешают сульфаты при содержании более 200 мг/л и белки. Устранить мешающее влияние можно экстракцией неионогенных СПАВ хлороформом из насыщенной солью пробы исследуемой воды. Для высаливания применяют хлорит натрия или сульфат магния. Трехкратной экстракцией при соотношении воды и хлороформа 10 : 1 достигается практически полное выделение неионогенных СПАВ. Для определения в присутствии

малых количеств белков применяют вариант А, в присутствии больших количеств белков – вариант Б.

Аппаратура. Центрифуга (2500 об/мин). Фотоэлектроколориметр, зеленый светофильтр (λ=560 мкм).

Реактивы. Хлороформ перегнанный.

Сульфат магния или хлорид натрия.

Соляная кислота, разбавленная 1 : 1.

Хлорид бария, 10%-ный водный раствор. В 100 мл свежепрокипяченной дистиллированной воде растворяют 10 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Фосфорно-вольфрамовая кислота, 2%-ный водный раствор. В 100 мл дистиллированной воды растворяют 2 г фосфорно-вольфрамовой кислоты.

Серная кислота, концентрированная.

Гидрохинон, 5%-ный раствор в серной кислоте. В 100 мл концентрированной серной кислоты растворяют 5 г гидрохинона.

Полиэтиленгликоль со средней молекулярной массой 1000, стандартный раствор. В дистиллированной воде растворяют 0,25 г полиэтиленгликоля и объем разбавляют до 1 л. Применяют всегда свежеприготовленный раствор; в 1 мл раствора содержится 0,25 мг СПАВ.

Рабочий раствор. Разбавляют 100 мл основного раствора дистиллированной водой до 1 л. В 1 мл раствора содержится 0,025 мг СПАВ.

Ход определения. *Вариант А* — пробы с небольшим содержанием белков. В центрифужную пробирку объемом 20—25 мл помещают 10 мл первоначально разбавленной или полученной упариванием концентрированной пробы, которая содержит 0,02—0,25 мг неионогенных СПАВ, добавляют 2 капли соляной кислоты, 1 мл хлорида бария и 1 мл раствора фосфорно-вольфрамовой кислоты, перемешивают и нагревают 10—15 мин на водяной бане.

Пробирку ополаскивают дистиллированной водой, чтобы перенести прилипшие к ним частицы осадка в раствор. Центрифугируют 20 мин при 2500 об/мин. Жидкость над осадком отсасывают пипеткой с оттянутым тонким капилляром (пипетку можно подсоединить к вакуум-насосу). Осадок размешивают в 2 мл горячей дистиллированной воды, опять центрифугируют, снова отсасывают жидкость и таким способом промывают еще раз. Промытый осадок растворяют на холоду в 2—3 мл концентрированной серной кислоты. Растворение ускоряется при умеренном встряхивании или перемешивании стеклянной палочкой. После полного растворения осадка добавляют 1 мл раствора гидрохинона, перемешивают, доливают концентрированной серной кислотой до 10 мл, опять перемешивают, переносят в сухую кювету фотоколориметра или спектрометра (толщина слоя жидкости 0,5 см), через 15 мин измеряют оптическую плотность и из полученного значения вычитают значение оптической плотности, по-

лученное при холостом опыте с дистиллированной водой. По калибровочной кривой находят содержание неионогенных СПАВ.

Калибровочная кривая. В несколько центрифужных пробирок помещают 0; 1; 2; 3; 5; 7; 10 мл стандартного раствора и доливают до 10 мл дистиллированной водой. Эти растворы соответствуют концентрациям 0; 2,5; 5,0; до 25 мг неионогенных СПАВ в 1 л. Растворы обрабатывают так же, как и пробу; вводят поправку на холостой опыт и строят график в координатах оптическая плотность — концентрация СПАВ.

Вариант Б — пробы с высоким содержанием белков. Отбирают пробу исследуемой воды с таким расчетом, чтобы в ней содержалось 0,05—0,50 мг неионогенных СПАВ, и помещают в делительную воронку соответствующего объема. Добавляют сульфат магния из расчета 600 г на 1 л исследуемой воды или хлорид натрия из расчета 300 г на 1 л воды. Предварительно соль промывают хлороформом на воронке для удаления органических примесей. К пробе воды, насыщенной солью, добавляют хлороформ в отношении 1 : 10 (1 ч. хлороформа 10 ч. воды), энергично встряхивают в течение 1 мин и оставляют отстаиваться в течение 10 мин. Фильтруют хлороформный экстракт через ватный тампон, смоченный хлороформом, в сухую колбу с широким горлом. Экстрагируют пробу трижды, каждый раз фильтруя хлороформ в ту же колбу. Объединенные экстракты выпаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток растворяют в 20 мл дистиллированной воды (приливают пипеткой), нагревая колбу, закрытую часовым стеклом, в течение 20 мин на кипящей водяной бане. В центрифужную пробирку переносят 10 мл охлажденного раствора и обрабатывают, как описано в варианте А.

Расчет. Общее количество СПАВ (мг/л) подсчитывают по формулам для варианта А:

$$X = a \cdot 10/V,$$

где a — концентрация неионогенного СПАВ, определенная по калибровочной кривой, мг/л; V — объем первоначальной пробы, взятой для анализа, мл; 10 — объем раствора, взятого для определения, мл, для варианта Б.

$$X = a \cdot (20/10\ V),$$

где 20 — объем раствора после растворения сухого остатка, мл.

Результаты округляют до целых долей миллиграмма.

АЗОКРАСИТЕЛИ

Азокрасители содержатся в сточных водах анилинокрасочного и красильного производств. Наиболее распространены красители марок «Прямой черный З», «Кислотный черный С» и «Ярко-оранжевый», являющиеся составной частью «Кислотного черного». При производстве первого и второго красителей в качестве промежуточного

продукта образуется и в значительных количествах попадает в сточную воду азокраситель «Кислотный фуксин». Для раздельного определения названных красителей в сточных водах с неизвестным составом окрашенных компонентов предлагается метод капиллярного поднятия в тонком слое окиси алюминия — разновидности тонкослойной хроматографии.

Принцип. Метод основан на разделении извлеченных из воды красителей в тонком слое алюминия в процессе капиллярного поднятия спирто-водного раствора. Количественно красители определяют колориметрически после элюирования с соответствующих хроматографических зон специально подобранной системой растворителей.

Для оперативного контроля состава сточных вод, содержащих известные красители способом капиллярного поднятия, предлагается спектрофотометрический экспресс-метод.

Метод, основанный на капиллярном поднятии (разработан Л. С. Кривицкой и Р. С. Филиной). Аппаратура. Фарфоровые фашки. Чашки Петри. Мерные колбы объемом 25 мл. Конические колбы вместимостью 50—100 мл. Водяная баня. Фотоэлектроколориметр.

Реактивы. Этиловый спирт ректифицированный, ГОСТ 5962—67.

Этиловый спирт, разбавленный 1 : 1, 2 : 1, 14 : 1.

Соляная кислота, разбавленная 1 : 1.

Натрий углекислый безводный Na_2CO_3.

Стандартные растворы препаратов красителей концентрацией 0,01 мг/мл.

Стеклянные пластинки с закрепленным слоем.

Пластины готовят следующим образом. На 10 стеклянных пластинок размером 6×18 см наносят равномерным слоем смесь 14 г окиси алюминия Al_2O_3 марки «Для хроматографии», 1 г гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и 22 мл дистиллированной воды. Пластинки сушат на воздухе при комнатной температуре и хранят в эксикаторе.

Ход определения. Отбирают такой объем исследуемой воды, чтобы в нем содержалось не более 0,3 мг каждого красителя. При анализе городских сточных вод берут 0,5 л или более в зависимости от концентрации красителя. При исследовании промышленных сточных вод объем пробы уменьшают. Пробу воды помещают в фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток тщательно смывают с чашки смесью спирта с водой (2 : 1), переносят в мерную колбу объемом 25 мл, доводят до метки этой смесью и размешивают. Полученный раствор (1—3 мл) пипеткой переносят в чашку Петри, доводят объем до 15 мл этиловым спиртом и тщательно перемешивают. В раствор опускают стеклянную пластинку с закрепленным слоем окиси алюминия.

Чашку с пластинкой помещают в вытяжной шкаф (с большой скоростью движения воздуха). После того как раствор испарится почти полностью, дважды промывают пластинку спирто-водным раствором (14 : 1). В результате капиллярного поднятия раствора происходит хроматографическое разделение красителей, которые располагаются в виде окрашенных полос в следующем порядке: нижняя окрашенная зона «Прямой черный З» (серо-зеленого цвета), вторая зона «Кислотный черный С» (черного цвета с синим оттенком), верхние две зоны «Ярко-оранжевый» и «Кислотный фуксин» (малинового цвета). Зоны черных красителей располагаются близко друг к другу[1]. Для количественного определения красителей окрашенные зоны окиси алюминия переносят количественно в разные колбы объемом 50—100 мл. В колбу, содержащую адсорбент с «Кислотным фуксином» добавляют небольшими порциями дистиллированную воду, перемешивают, окрашенный раствор фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу объемом 25 мл. Количественно перенесенный в колбу раствор разбавляют до метки дистиллированной водой. Аналогично выделяют краситель «Ярко-оранжевый». Краситель «Прямой черный З» элюируют с адсорбента таким же образом спирто-водным раствором (2 : 1), к которому добавлено несколько кристаллов углекислого натрия. «Кислотный черный С» извлекают спирто-водным раствором (1 : 1), к которому добавлено несколько капель разбавленной (1 : 1) соляной кислоты. Полученные растворы красителей колориметрируют на фотоколориметре с соответствующими светофильтрами (максимум поглощения для «Кислотного фуксина» находится в области 530 мкм, для «Ярко-оранжевого» — в области 510 мкм, для черных красителей — в области 580—600 мкм). Калибровочные графики строят по стандартным растворам препаратов красителей концентрацией 0,01 мг/мл. Для построения берут порции 2,5; 5; 10; 13,5 и 20 мл, разбавляют каждую до 25 мл и измеряют оптическую плотность.

Расчет. Содержание «Кислотного фуксина», «Ярко-оранжевого» и «Кислотного черного С» (мг/л) рассчитывают по формуле

$$X = aV_1 \cdot 1000\ K/(VV_2),$$

где a — содержание красителя по калибровочному графику, мг/л; V — объем пробы сточной воды, взятой для анализа, мл; V_1 — общий объем экстракта сухого остатка, в мл; V_2 — объем экстракта, взятый на пластинку, мл; K — по-

[1] Если в пробе находятся другие красители, на пластинке образуются дополнительные окрашенные полосы, преимущественно в нижней части адсорбента. При удовлетворительном разделении красители можно определить количественно способом, аналогичным описанному, если подобрать условия их элюирования с адсорбента.

правочный коэффициент на содержание хлоридов (хлориды в препарате определяют после удаления красителя из анализируемого раствора фильтрацией через слой окиси алюминия марки «Для хроматографии»).

Содержание «Прямого черного З» (мг/л) рассчитывают по формуле

$$Y = aV_1 \cdot 1000/(VV_2 \cdot 0{,}3),$$

где a — концентрация красителя по калибровочному графику, мг/л; 0,3 — поправка на неполноту выделения красителя из пробы воды; V — объем пробы сточной воды, взятой для анализа, мл; общий объем экстракта сухого остатка, мл; V_2 — объем экстракта, взятый на пластинку, мл.

Спектрофотометрический экспресс-метод определения азокрасителей при совместном присутствии основан на законе аддитивности, которому подчиняется оптическая плотность раствора азокрасителей в видимой части спектра, т. е. оптическая плотность анализируемой пробы складывается из оптических плотностей каждого красителя. Концентрацию каждого красителя определяют на основании закона поглощения Ламберта—Бера

$$D = \mathbf{E}Cl,$$

где D — оптическая плотность; C — концентрация, г·моль/л; l — толщина кюветы, см; $\mathbf{E}$ — коэффициент молярного поглощения, г·моль·м$^{-1}$см$^{-1}$ л.

На основании закона аддитивности составляют систему уравнений, число которых равно числу красителей в пробе:

$$D_1 = (\mathbf{E}_{\mathrm{I}\lambda_1} C_{\mathrm{I}} + \mathbf{E}_{\mathrm{II}\lambda_1} C_{\mathrm{II}} + \mathbf{E}_{\mathrm{III}\lambda_1} C_{\mathrm{III}} + \ldots + \mathbf{E}_{\mathrm{к}\lambda_1} C_{\mathrm{к}})\, l;$$
$$D_2 = (\mathbf{E}_{\mathrm{I}\lambda_2} C_{\mathrm{I}} + \mathbf{E}_{\mathrm{II}\lambda_2} C_{\mathrm{II}} + \mathbf{E}_{\mathrm{III}\lambda_2} C_{\mathrm{III}} + \ldots + \mathbf{E}_{\mathrm{к}\lambda_2} C_{\mathrm{к}})\, l;$$
$$D_3 = (\mathbf{E}_{\mathrm{I}\lambda_3} C_{\mathrm{I}} + \mathbf{E}_{\mathrm{II}\lambda_3} C_{\mathrm{II}} + \mathbf{E}_{\mathrm{III}\lambda_3} C_{\mathrm{III}} + \ldots + \mathbf{E}_{\mathrm{к}\lambda_3} C_{\mathrm{к}})\, l;$$
$$D_n = (\mathbf{E}_{\mathrm{I}\lambda_n} C_{\mathrm{I}} + \mathbf{E}_{\mathrm{II}\lambda_n} C_{\mathrm{II}} + \mathbf{E}_{\mathrm{III}\lambda_n} C_{\mathrm{III}} + \ldots + \mathbf{E}_{\mathrm{к}\lambda_n} C_{\mathrm{к}})\, l,$$

где D_1, D_2, D_3, ..., D_n — оптические плотности при длинах волн λ_1, λ_2, λ_3, ..., λ_n соответственно; $\mathbf{E}_{\mathrm{I}}, \mathbf{E}_{\mathrm{II}}, \mathbf{E}_{\mathrm{III}}, \ldots, \mathbf{E}_{\mathrm{к}}$ — коэффициент молярного поглощения отдельных красителей, входящих в состав анализируемой пробы, при соответствующих длинах волн λ_1, λ_2, λ_3, ..., λ_n; C_{I}, C_{II}, C_{III}, ..., $C_{\mathrm{к}}$ — молярные концентрации красителей, входящих в состав анализируемой пробы, относительно которых решается вся система; l — толщина кювет, выбранная таким образом, чтобы оптические плотности попали в участок 0,2—0,8 измерительной шкалы прибора.

Оптическую плотность анализируемой смеси измеряют в точках максимального поглощения в видимой части спектра каждого красителя, входящего в состав пробы, удобно также измерять ее в области (точке), где один из красителей не поглощает, в этом случае уравнение II упростится. Метод может быть применен только в том случае, если исследуемая проба воды содержит красители

с известными спектрами поглощения. Если в системе более двух уравнений, то для решения ее требуется вычислительная машина.

Пример. Определяют содержание «Кислотного фуксина» и «Прямого черного 3» при совместном нахождении в промышленном стоке. Пробу сточной воды разбавляют в 20 раз водой и фильтруют через бумажный фильтр с белой полосой.

Оптическую плотность разбавленного раствора измеряют при 530 мкм (максимальное поглощение «Кислотного фуксина»); при 700 мкм «Кислотный фуксин» практически не поглощает. Система уравнений (II) в этом случае имеет вид:

$$D_{530} = E_{к.ф.530} \cdot C_{к.ф} + E_{п.ч.э.530} \cdot C_{п.ч.э}$$

$D_{700} = E_{п.ч.э\,700} \cdot C_{п.ч.э}$, где D_{530} и D_{700} — оптические плотности фильтрата соответственно при $\lambda_1 = 530$ мкм и $\lambda_2 = 700$ мкм; $E_{к.ф.530}$ — коэффициент молярного поглощения «Кислотного фуксина» при $\lambda = 530$ мкм, равный 20640; $E_{п.ч.э.530}$ — коэффициент молярного поглощения «Прямого черного 3» при $\lambda_1 = 530$ мкм, равный 15440; $\varepsilon_{п.ч.э\,700}$ — коэффициент молярного поглощения «Прямого черного 3» при $\lambda_2 = 700$ мкм, равный 4606.

Раствор помещают в кювету толщиной 1 см.

Результаты округляют до сотых и тысячных долей миллиграмма.

ЦИАНИДЫ

Цианиды встречаются в воде в виде ионов или в виде слабодиссоциированной и весьма летучей токсичной синильной кислоты, что зависит от реакции среды. Они могут находиться в комплексных соединениях с некоторыми металлами (цинком, кадмием, медью, никелем, кобальтом, двух- и трехвалентным железом и др.).

Принцип. Для определения цианид-ионов предлагается колориметрический пиридин-бензидиновый метод, основанный на окислении цианида бромной водой до бромциана, который реагирует с пиридином и бензидином, образуя полиметиновый краситель. Описанным методом можно, не разбавляя пробу, определить цианид-ионы в концентрациях от 0,05 до 1 мг/л.

Мешающие влияния. Прямое колориметрическое определение без предварительной перегонки не может быть проведено, если проба содержит сульфиды, роданиды, красители, окислители, восстановители и амины.

При анализе пробы без перегонки вместе с цианидами определяются роданиды, на содержание которых надо вносить поправку. Для устранения мешающих влияний и концентрирования цианид-ионов в малом объеме жидкости предварительно отгоняют цианиды в виде синильной кислоты и поглощают ее едкой щелочью.

Пробы воды, предназначенные для определения содержания цианидов, необходимо консервировать едким натром, доводя pH до 11, и хранить при температуре 3—4° С, или анализировать непосредственно после отбора.

Перегонка токсичных цианидов. В пробу вводят перед перегонкой соль цинка для связывания гексацианоферрат-ионов и предупреждения их разложения во время перегонки, бихромат калия для окисления комплексного цианида меди и выделения из него циан групп в виде синильной кислоты. При такой перегонке отгоняется синильная кислота из простых и комплексных цианидов цинка, кадмия, меди и никеля. Гексацианоферраты остаются в перегонной колбе неразрушенными, роданистоводородная кислота в дисстиллят не переходит.

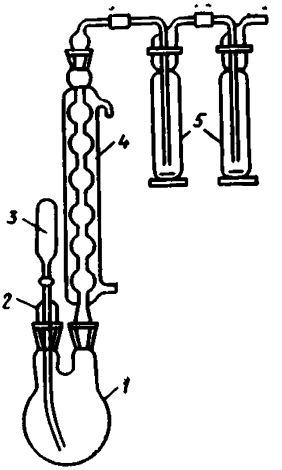


Рис. 18. Прибор для отгонки цианидов
1 — колба; *2* — пробка; *3* — капельная воронка; *4* — холодильник; *5* — поглотительные сосуды

Аппаратура. Прибор для перегонки (рис. 18). К колбе объемом 500 мл пришлифованы пробка с капельной воронкой, трубка которой оттянута (внутреннее сечение 3 мм) и доходит до дна колбы. Холодильник соединен с двумя поглотительными сосудами вместимостью по 100—150 мл; эти сосуды через колбу Бунзена присоединены к вакуум-насосу.

Реактивы. Соляная кислота, 0,1 н. водный раствор.

Бихромат калия с ацетатом цинка. В 500 мл дистиллированной воды растворяют 50 г ацетата цинка $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ и 2,5 г бихромата калия $K_2Cr_2O_7$.

Едкий натр, 0,1 н. водный раствор.

Метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

Перегонка. В плоскодонной колбе к 100 мл пробы прибавляют 2 капли раствора метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты до перехода окраски из желтой в красную. Затем отбирают 250 мл пробы, которая должна содержать не более 25 мг/л всех цианид-ионов, включая цианогруппы гексацианоферратов (иначе берут меньший объем пробы и разбавляют дистиллированной водой до 250 мл), переносят в перегонную колбу и приливают 10 мл раствора бихромата калия и ацетата цинка. При этом может выделиться осадок гидроокиси цинка, на который не следует обращать внимания. Приливают 0,1 н. раствор соляной кислоты в объеме, необходимом для нейтрализации пробы (руководствуясь результатом, полученным при титровании 100 мл пробы), перемешивают и добавляют избыток соляной кислоты (1 мг-экв). Присоединяют колбу к холодильнику прибора для отгона. В приемники наливают по 10 мл 0,1 н. раствора едкого натра. В начале отгонки гидроокись цинка должна раствориться в избытке кислоты, но при

высоком содержании гексацианоферратов может остаться белая и коричневая муть (гексацианоферраты цинка); раствор в колбе должен иметь pH 5,2—5,5. Иногда осадок гексацианоферратов цинка появляется только при последующем нагревании.

Отгонку начинают примерно через 5 мин после добавления соляной кислоты в перегонную колбу; в течение 30—40 мин перегоняется около 85 мл жидкости. Когда в приемник перейдет указанное количество жидкости, нагревание прекращают, и некоторое время пропускают через всю систему воздух. Затем прибор разъединяют и доводят объем раствора в приемнике до 100 мл дистиллированной водой.

Перегонка всех цианидов. Перегонку ведут в присутствии солей магния и ртути. В этих условиях гексацианоферрат-ионы расщепляются с образованием синильной кислоты, переходящей в отгон.

Перегонку ведут из колбы, снабженной обратным холодильником, при умеренном разрежении, при котором через всю систему протекает небольшое количество воздуха. Выделяющийся цианистый водород поглощается раствором едкой щелочи.

Аппаратура. Прибор для перегонки такой же, как и для перегонки токсичных цианидов.

Реактивы. Едкий натр, 0,1 н. водный раствор.

Хлорид ртути, приблизительно 7%-ный водный раствор. В 500 мл дистиллированной воды растворяют 35 г $HgCl_2$.

Хлорид магния, приблизительно 33%-ный водный раствор. В 100 мл дистиллированной воды растворяют 50 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Серная кислота, концентрированная.

Перегонка. В два поглотительных сосуда наливают по 50 мл приблизительно 0,1 н. раствора едкого натра. В перегонную колбу помещают несколько стеклянных шариков и наливают 250—500 мл пробы или меньший объем, который доводят дистиллированной водой до половины объема колбы. Собирают прибор для перегонки и устанавливают такое разрежение, чтобы через жидкость в колбе проходил один пузырек воздуха в 1 с. Затем вводят в перегонную колбу через воронку 20 мл раствора хлорида ртути и 10 мл раствора хлорида магния. Воронку ополаскивают небольшим количеством дистиллированной воды. Приблизительно через 3 мин через воронку добавляют серную кислоту в количестве 5 мл на каждые 100 мл перегоняемой смеси и снова осторожно промывают воронку дистиллированной водой. Перемешав жидкость, нагревают перегонную колбу, доводят содержимое до кипения и кипятят 1 ч. Периодически проверяют скорость пропускания воздуха. Через 1 ч нагревание прекращают, но воздух продолжают пропускать еще 15 мин. Отъединяют поглотительные сосуды, промывают подводящие трубки дистиллированной водой и содержимое поглотительных сосудов коли-

чественно переносят в мерные колбы вместимостью 250 мл, доводя объем водой до метки (*при наличии трудно расщепляемых комплексных цианидов, как, например, комплексного цианида кобальта, вносят в поглотительные сосуды снова по 50 мл раствора едкого натра и продолжают перегонку еще 1 ч; в некоторых случаях полное разложение комплексного цианида кобальта требуется 24 ч*).

Если проба содержит менее 0,1 мг цианидов в 1 л, ее не разбавляют и цианиды определяют в растворе, полученном при объединении жидкостей из обоих поглотительных сосудов.

Определение цианидов с пиридином и бензидином. Цианиды превращают в бромциан, добавляя к анализируемому раствору бромную воду. После удаления избытка брома в раствор вводят пиридин и бензидин. Реакция между бромцианом, пиридином и бензидином сопровождается образованием производного глутаконового альдегида интенсивно красного цвета.

Определению цианидов мешает хлорциан, который может находиться в очищенной сточной воде, если вода очищалась хлорной известью или гипохлоритом натрия при pH 9. В этих случаях надо пробу еще до отгонки сильно подщелочить и выдержать ее некоторое время в закрытом сосуде.

Отгон обычно не содержит мешающих определению веществ. Если в пробе содержались летучие фенолы, они переходят в отгон и, реагируя с бромом, образуют бромпроизводные желтого цвета, однако при последующем восстановлении избытка брома эта окраска исчезает.

При анализе вод, не содержащих окислителей, восстановителей, аминов, окрашенных веществ, сульфидов и роданидов, токсичные цианиды можно определять без предварительной перегонки. Гексацианоферрат-ионы допустимы в концентрациях ниже 10 мг/л. Если присутствуют окрашенные или тонкодисперсные вещества, не экстрагируемые бутиловым или амиловым спиртом, то и тогда можно анализировать пробу непосредственно, без отгонки, экстрагируя продукты реакции (см. ниже). Наконец, если из мешающих веществ присутствуют только роданиды в концентрациях, меньших, чем концентрации цианидов, то токсичные цианиды можно определять без отгонки, но необходимо вводить поправку на содержание роданидов, так как последние определяются количественно вместе с цианидами.

Р е а к т и в ы. Бромная вода. Дистиллированную воду насыщают бромом.

Мышьяковистая кислота, 2%-ный водный раствор. К 100 мл дистиллированной воды прибавляют 2 г As_2O_3 и кипятят с обратным холодильником до растворения.

Пиридиновый реактив. Смешивают 60 мл чистого пиридина (темп. кип. 114° С) с 40 мл воды и 10 мл концентрированной соляной кислоты.

Бензидин солянокислый, 5%-ный раствор в разбавленной (2 : 98) соляной кислоте.

Цианид калия, стандартный раствор. В 100 мл прокипяченной дистиллированной воды растворяют 0,2503 г цианида калия (Осторожно! Цианид калия сильный яд!); в 1 мл раствора содержится около 1 мг циан-ионов [1]. Перед построением калибровочной кривой раствор разбавляют в 1000 раз и получают раствор, в 1 мл которого содержится 1 мкг циан-ионов.

Соляная кислота, 0,1 н. водный раствор.

Арсенит натрия, 2%-ный водный раствор.

н-Бутиловый, *н*-амиловый или изоамиловый спирты.

Арсенит натрия и спирты нужны лишь для анализов без предварительной перегонки пробы (проба мутная или окрашенная).

Метиловый оранжевый, 0,05%-ный водный раствор.

Калибровочная кривая. Для построения калибровочной кривой прибавляют все указанные (для анализа пробы) реактивы к стандартным растворам цианида калия, в 2 мл которых содержится от 0,05 до 2 мкг циан-ионов, и измеряют оптическую плотность полученных растворов. Шкала устойчива в течение 30 мин. Калибровочную кривую строят в координатах оптическая плотность — концентрация циан-ионов.

Ход определения. В плоскодонную пробирку вместимостью 10 мл с притертой пробкой вносят 2 мл предварительно нейтрализованного 0,1 н. раствором соляной кислоты отгона (или предварительно нейтрализованной анализируемой пробы). Объем кислоты определяют титрованием по метиловому оранжевому 2 мл отгона или пробы, содержащих 0,05—2 мкг циан-ионов. При более высоком содержании циан-ионов отгон или пробу предварительно разбавляют дистиллированной водой. Добавляют 0,2 мл бромной воды и перемешивают. Избыток брома удаляют, добавляя 0,2 мл раствора мышьяковистой кислоты. Содержимое пробирки хорошо перемешивают и из другой пробирки приливают смесь 3 мл пиридинового реактива с 0,6 мл раствора солянокислого бензидина. Жидкость снова хорошо перемешивают переливанием из одной пробирки в другую, и через 15—20 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре с зелеными светофильтрами (λ=520 мкм) и кюветами с толщиной слоя 1 см. Одновременно проводят холостой опыт с 2 мл дистиллированной воды и со всеми реактивами. По оптической плот-

[1] Точный титр раствора можно установить титрованием раствором нитрата серебра с индикатором *п*-диметиламинобензилиденроданидом.

ности рассчитывают содержание циан-ионов, пользуясь калибровочной кривой.

Непосредственно определять цианиды в пробе без перегонки можно, применяя экстракцию. Отобрав в делительную воронку 5 мл пробы, содержащей 0,05—0,3 мкг CN^- (или соответственно разбавленной), нейтрализуют 0,1 н. соляной кислотой (объем кислоты находят титрованием 5 мл пробы по метиловому оранжевому) и добавляют бромную воду до появления слабой желтой окраски свободного брома. Прибавляют по каплям раствор арсенита натрия до исчезновения окраски брома и 1 каплю избытка, 5 мл *н*-бутилового, *н*-амилового или изоамилового спирта, закрывают пробкой и взбалтывают. Затем приливают смесь растворов пиридина и бензидина, как указано выше, закрывают пробкой и сильно взбалтывают. Дают постоять 15 мин, отделяют слой органического растворителя и измеряют его оптическую плотность по отношению к раствору, полученному в холостом опыте, пользуясь синими светофильтрами (λ = =450 мкм).

Расчет. Содержание циан-ионов (мг/л), определенное без отгонки [1], вычисляют по формуле

$$X = a \cdot 1000/V_1,$$

где a — содержание циан-ионов, определенное по калибровочной кривой, мг; V_1 — объем пробы, взятой для анализа, мл.

Содержание циан-ионов (мг/л), определенное с отгонкой, вычисляют по формуле

$$X = aV_2 \cdot 1000/(V_1V_3),$$

где V_1 — объем дистиллята, взятый для анализа, мл; V_2 — общий объем дистиллята, мл; V_3 — объем пробы, взятой для отгонки, мл.

Результаты округляют до десятых долей миллиграмма.

СУЛЬФИДЫ И СЕРОВОДОРОД

Принцип. Анализируемую воду подкисляют до pH<5 и продувают инертным газом (азот, углекислый газ). Газ проходит через систему из трех последовательно соединенных склянок Дрекселя, содержащих подкисленный до pH 3 раствор хлорида кадмия. Сероводород реагирует с поглотителем, образуется осадок сульфида кадмия желтого цвета, другие примеси, отдуваемые с током газа, не реагируют с хлоридом кадмия в кислой среде.

---

[1] Из результата анализа надо вычесть содержание роданидов. При этом необходимо учитывать, что 2,2 мкг CNS^- дают такую же окраску, как 1 мкг CN^-; следовательно, найденное содержание CNS^- надо разделить на 2,2.

Мешающие влияния. Определению мешают сульфиты и тиосульфаты, которые при подкислении сточной воды выделяют SO_2, в момент выделения реагирующий с сероводородом.

Реактивы. Едкий натр, 50%-ный водный раствор.

Хлорид кадмия, 10%-ный водный раствор, к которому добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты на каждые 100 мл раствора.

Тиосульфат натрия, 0,01 н. водный раствор. Раствор 0,1 н. разбавляют в 10 раз дистиллированной водой.

Йод, 0,01 н. водный раствор. Готовят из фиксанала.

Крахмал, 0,5%-ный водный раствор.

Серная кислота, разбавленная 1 : 2.

Соляная кислота (плотность 1,19 г/см^3).

Ацетат цинка, 0,1 М раствор. В 1 л прокипяченной для удаления CO_2 дистиллированной воды растворяют 22 г ацетата цинка $[Zn(CH_3COO)_2]\cdot 2H_2O$. Если раствор мутный, прибавляют несколько капель 1 н. уксусной кислоты.

Сульфид натрия, стандартный раствор. Основной раствор готовят пропусканием сероводорода из аппарата Киппа в течение 10 мин через 1%-ный водный раствор едкого натра. Концентрацию полученного раствора определяют титрованием. В коническую колбу на 250 мл отбирают пипеткой 50 мл 0,01 н. титрованного раствора йода, 5 мл концентрированной соляной кислоты и 5 мл приготовленного раствора сульфида натрия. Через 5 мин избыток йода оттитровывают раствором тиосульфата натрия (0,01 н. раствором). В конце титрования добавляют 1 мл раствора крахмала. Концентрацию сульфида натрия (мг/л) (в пересчете на сероводород) вычисляют по формуле

$$X = (V_1 - V_2)\, N \cdot 17{,}04/5,$$

где X — концентрация сульфида (в пересчете на сероводород), мг/мл; V_1 — количество тиосульфата, пошедшее на титрование 50 мл 0,01 н. раствора йода, мл; V_2 — количество тиосульфата, пошедшее на титрование избытка йода, мл; N — нормальность раствора тиосульфата; 17,04 — миллиграмм-эквивалент сероводорода.

Рабочий раствор готовят разбавлением основного раствора до концентрации 0,01 мг/мл. Разбавленные растворы сероводорода легко окисляются на воздухе, поэтому хранить их более 1 ч не следует.

N,N'-Диметилпарафенилендиамин. В колбу на 50 мл помещают 10 мл 0,5%-ного водного раствора метилоранжа и 20 мл концентрированной соляной кислоты, перемешивают, прибавляют по частям 5 г цинковой пыли. Когда раствор обесцветится и почти весь цинк растворится (перестанут выделяться пузырьки газа), профильтровывают раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 18 мл концентрированной кислоты и 5,3 мл 1%-ного водного раствора хлор-

ного железа $FeCl_3$. Раствор приобретает желтую окраску. Он готов к употреблению через сутки после приготовления и может храниться в течение месяца.

Аппаратура. Прибор для отдувки сероводорода (рис. 19). Прибор состоит из баллона с инертным газом (CO_2, N_2), сосуда для отдувки, снабженного капельной воронкой и двумя отводами для газа (один для подачи газа доходит до дна сосуда, второй для отвода выходящего газа) и системы поглотителей, соединенных последовательно (три склянки Дрекселя объемом по 50 мл каждая). Сосуд для отдувки помещают в водяную баню, которую устанавливают на электрической плитке. В склянки Дрекселя наливают по 30 мл подкисленного раствора хлористого кадмия.

Ход определения. Анализируемую пробу сточной воды объемом 100 мл помещают в сосуд для отдувки. В капельную воронку наливают 25 мл разбавленной (1 : 2) серной кислоты. Заполняют поглотительные склянки раствором хлористого кадмия. Соединяют поглотительные склянки с сосудом для отдувки и пропускают через всю систему газ в течение 5 мин со скоростью 3—5 пузырьков в минуту для того, чтобы удалить из системы весь кислород, который может окислить выделяющийся сероводород. Затем из капельной воронки под давлением (при помощи резиновой груши, соединенной с воронкой) переводят кислоту в сосуд для отдувки. При этом продолжают пропускать газ через систему. В течение 1 ч отдувку проводят на холоду, а затем еще 1,5 ч при нагревании на водяной бане до 100° С.

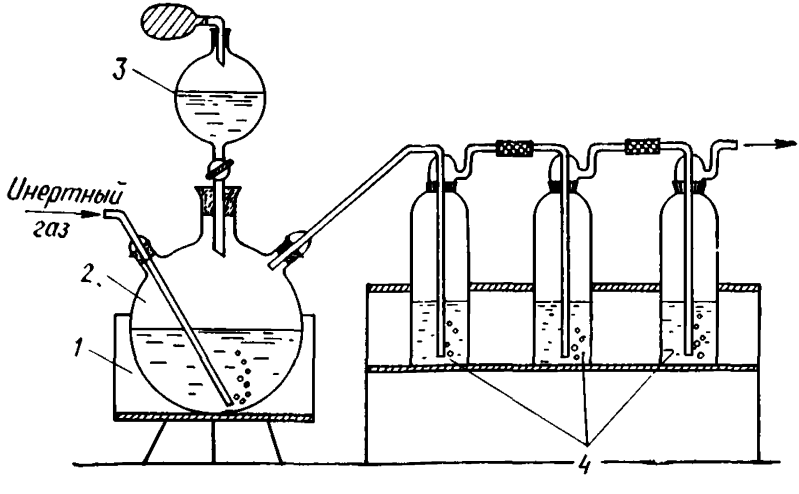


Рис. 19. Прибор для отдувки сероводорода

1 — водяная баня; *2* — сосуд для отдувки; *3* — капельная воронка; *4* — склянки Дрекселя

К концу нагревания ток газа увеличивают. Основная масса сероводорода отдувается в течение 30—40 мин.

Определение сероводорода проводят либо по способу А, при содержании его в пробе более 1 мг/л, либо по способу Б, при содержании сероводорода менее 1 мг/л.

Вариант А. Если в поглотительных склянках образуется желтый осадок или заметная желтая муть сульфида кадмия (свыше 1 мг сероводорода), то поступают следующим образом. Содержимое поглотительных склянок количественно переводят на фильтр, хорошо промывают дистиллированной водой, после чего фильтр с осадком помещают в колбу для титрования, приливают избыток (50 мл) титрованного 0,01 н. раствора йода, 5 мл концентрированной соляной кислоты и спустя 5 мин оттитровывают непрореагированный избыток йода раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования 1 мл раствора крахмала.

Расчет. Содержание сероводорода (мг/л) вычисляют по формуле

$$X = (a - b)\, N \cdot 17{,}04 \cdot 1000/V,$$

где a — объем тиосульфата, пошедшего на титрование прибавленного к осадку объема йода, мл; b — объем тиосульфата, израсходованного на обратное титрование мл.; N — нормальность раствора тиосульфата натрия; V — объем сточной воды, взятой для отдувки, мл; 17,04 — количество сероводорода, мг-экв.

Вариант Б. Если в поглотительных склянках появляется малозаметная желтая муть или ее нет совсем (содержание сероводорода менее 1 мг), то сульфид-ионы определяются колориметрически в виде метиленовой сини. Реакция образования метиленовой сини обусловлена тем, что сульфид-ионы в кислой среде образуют с *N,N'*-диметилпарафенилендиамином промежуточное серосодержащее соединение, которое переходит в лейкоформу метиленовой сини. Хлорид железа окисляет последнее соединение до метиленовой сини. Для определения сероводорода переносят содержимое двух первых поглотительных склянок количественно в мерную колбу на 100 мл, прибавляют 5 мл реактива *N,N'*-диметилпарафенилендиамина, сильно взбалтывают содержимое колбы и доводят до метки дистиллированной водой. Через 15 мин колориметрируют при 675 мкм. Концентрацию сероводорода находят по калибровочной кривой.

Построение калибровочной кривой. В несколько мерных колб вместимостью 100 мл вносят по 20 мл 0,1 М раствора ацетата цинка и такое количество стандартного раствора сульфида натрия, чтобы в колбах содержалось от 0,0005 до 0,1 мг сульфида в пересчете на сероводород. Добавляют по 5 мл реактива *N,N'*-диметилпарафенилендиамина, встряхивают, доводят до метки

дистиллированной водой и колориметрируют через 15 мин при 675 мкм.

Расчет. Содержание сероводорода (мг/л) находят по формуле

$$X = C \cdot 1000/V,$$

где C — содержание сероводорода, определенное по калибровочной кривой, мг; V — объем сточной воды, взятой для отдувки, мл.

Результаты округляют до сотых и десятых долей миллиграмма в зависимости от диапазона концентраций сульфидов.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ

Основными источниками загрязнения городских сточных вод тяжелыми металлами являются стоки машиностроительной, электротехнической, радио- и приборостроительной, электронной, химической (железо, хром, медь, цинк, никель, кадмий, кобальт, свинец, титан, мышьяк), полиграфической (хром, медь, цинк, никель), текстильной (хром, медь, цинк, никель), кожевенной (хром), меховой (хром, цинк), нефтеперерабатывающей (свинец, медь), бумажной (цинк), резиновой (медь) и деревообрабатывающей (медь, цинк) отраслей промышленности.

Предварительная обработка проб сточной воды и осадка. Металлы в сточной воде могут находиться в виде ионов или комплексов с органическими и неорганическими веществами, некоторые металлы — в виде нерастворимых сульфидов, гидроокисей, карбонатов. Следовательно, перед анализом необходимо разрушить органические вещества и перевести все формы металла в ионную форму. Разрушение органических веществ производится мокрым озолением.

Общее количество (сумма нерастворенных и растворенных соединений) каждого металла определяется в натуральных пробах исследуемой воды. Если требуется раздельное определение растворенной и нерастворенной форм металла, то перед консервированием пробу воды последовательно фильтруют через беззольный фильтр с синей лентой, мембранный фильтр № 3 и определяют металлы в нефильтрованной и профильтрованной пробах.

Подготовка проб сточной воды. Исследуемую воду в количестве 0,2—1 л (в зависимости от содержания металла) помещают в колбу Кьельдаля, приливают по 2 мл концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см^3), азотной кислоты (плотность 1,42 г/см^3), помещают в колбонагреватель закрытого типа мощностью 400 Вт и кипятят до появления белых паров SO_3. Если раствор мутный, то добавляют еще 2 мл HNO_3, закрывают колбу «слезкой» или воронкой и вновь кипятят до появления белых паров SO_3 и уда-

ления окислов азота. Окислы азота могут образовывать с серной кислотой труднолетучие соединения, которые легче удалять из водного раствора, поэтому после озоления в пробу добавляют один или два раза по 40—50 мл дистиллированной воды и продолжают кипячение. После полного удаления окислов азота в охлажденную до комнатной температуры пробу добавляют около 50 мл дистиллированной воды и нагревают до кипения для растворения труднорастворимых солей. Горячий раствор фильтруют через фильтр Шотта № 3 с принудительным отсосом воздуха. Фильтр промывают двумя-тремя порциями горячей воды. Фильтрат и промывные воды переносят в мерную колбу на 100 мл, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают. Для определения металла берут либо весь раствор, либо его аликвотную часть.

Для озоления проб со свинцом нельзя использовать серную кислоту, так как образуются труднорастворимые сульфаты. Вместо H_2SO_4 берут $HClO_4$. Если металл в исследуемой воде связан с трудноокисляемыми органическими веществами, то при озолении используют смесь хлорной и азотной кислот. Следует иметь в виду, что при нагревании смеси концентрированной хлорной кислоты с органическими веществами возможен взрыв. Для его предотвращения необходимо принять следующие меры предосторожности:

не добавлять хлорную кислоту в горячий раствор, содержащий органические вещества;

добавлять сначала хлорную кислоту, затем азотную;

смесь азотной или хлорной кислот добавлять в колбу для озоления перед подогревом раствора.

Зонты вытяжного шкафа должны быть каменными или асбоцементными. При озолении проб с мышьяком нельзя использовать хлорную кислоту, так как образуются летучие соединения мышьяка.

Подготовка проб осадка. В колбу Кьельдаля помещают 1—2 г воздушно-сухого осадка, смачивают небольшим количеством воды и прибавляют 10—15 мл концентрированной серной кислоты. Осадок тщательно перемешивают, приливают 10 мл концентрированной азотной кислоты, закрывают «слезкой» или воронкой, ставят в колбонагреватель и кипятят до появления белых паров SO_3. Если озоление не окончено, добавляют 1—2 мл концентрированной азотной кислоты и кипятят до появления белых паров. Озоленная проба должна быть прозрачной. Далее обрабатывают так же, как пробы сточной воды.

В процессе озоления возможны потери части определяемого металла (цинк, никель, мышьяк, кадмий), поэтому для компенсации потерь рекомендуется строить калибровочную кривую на стандартном растворе, с которым проделаны все операции озоления. Во избежание адсорбции металлов стеклом посуды рекомендуется в кислых

озоленных пробах сточной воды и осадка металлы определять немедленно.

Хром. В воде хром может встречаться в виде трехзарядного катиона или в виде анионов; хромат- или бихромат-ионов. В нейтральной и щелочной средах соли трехвалентного хрома гидролизуются с выделением гидроокиси хрома. Комплексообразующие вещества препятствуют гидролизу.

Шестивалентный хром встречается в щелочных растворах в виде хромат-ионов, в кислых растворах — в виде бихромат-ионов. В твердой фазе присутствует преимущественно гидроокись хрома.

Определение с дифенилкарбазидом

Принцип. Хроматы и бихроматы реагируют в кислой среде с дифенилкарбазидом с образованием растворимого соединения красно-фиолетового цвета, пригодного для колориметрирования. Хром шестивалентный определяют непосредственно в натуральной пробе воды (вариант А). Общее содержание хрома находят после окисления персульфатом в кислой среде. Содержание трехвалентного хрома вычисляют по разности между общим содержанием хрома и шестивалентным. Реакция хрома с дифенилкарбазидом хорошо протекает в кислой среде при нормальности по серной кислоте равной 0,05—0,2. При более низкой нормальности кислоты окраска развивается медленно, но в 0,2 н. растворе минеральной кислоты максимальную интенсивность окраска приобретает за несколько секунд. Растворы с нормальностью, больше 0,2 н. нежелательны, так как окраска в них менее устойчива.

Мешающие влияния. Мешает определению железо (1 мг/л), образующее с дифенилкарбазидом соединение желто-бурого цвета. Влияние железа можно частично устранить добавлением фосфорной кислоты.

При определении шестивалентного хрома результаты могут исказиться из-за окисления хроматом и бихроматом некоторых веществ в интервале времени между взятием пробы и ее анализом. Поэтому хром определяют непосредственно после отбора пробы.

Аппаратура. Фотоэлектроколориметр, зеленый светофильтр (λ=540 мкм). Кюветы шириной 30 мм.

Реактивы. Для приготовления реактивов рекомендуется применять бидистиллят, перегнанный в стеклянном приборе.

Азотнокислое серебро. Растворяют 1,7 г $AgNO_3$ в 100 мл бидистиллята.

Этиловый спирт ректифицированный, ГОСТ 5962—67.

Персульфат аммония, 0,1%-ный водный раствор, свежеприготовленный.

Дифенилкарбазид, 0,1%-ный спиртовой раствор.

Фосфорная кислота, 85%-ная.

Двухромовокислый калий, стандартный раствор. В дистиллированной воде растворяют 2,8285 г бихромата калия, высушенного при 105° С, и доводят объем при 20° С до 1 л. В 1 мл раствора содержится 1 мг хрома.

Рабочий раствор I. 25 мл основного раствора разбавляют водой до 500 мл. В 1 мл раствора содержится 0,05 мг хрома.

Рабочий раствор II. 20 мл рабочего раствора I разбавляют дистиллированной водой до 500 мл; применяют только свежеприготовленный раствор. В 1 мл этого раствора содержится 0,002 мг хрома.

Ход определения. *Вариант А.* Определение шестивалентного хрома. В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают такой объем прозрачной (профильтрованной) пробы, чтобы в ней содержалось от 0,005 до 0,1 мг хрома. Пробу нейтрализуют 1 н. раствором едкого натра или 1 н. раствором серной кислоты (количество щелочи или кислоты устанавливают титрованием отдельной порции пробы). Приливают 1 мл разбавленной (1 : 1) серной кислоты, 0,3 мл фосфорной кислоты, перемешивают, добавляют 2 мл раствора дифенилкарбазида, доводят объем до 100 мл и снова перемешивают. Через 5—10 мин измеряют оптическую плотность, вычитают из полученной величины оптическую плотность, полученную при холостом опыте, и по калибровочной кривой находят содержание хрома.

Вариант Б. Определение общего хрома. В колбу объемом 150—200 мл помещают аликвотную часть озоленной пробы, приливают 60—70 мл дистиллированной воды, 5 мл нитрата серебра, вносят 0,5 г персульфата аммония. Раствор кипятят на слабом огне 25—30 мин для разложения избытка персульфата, так как его следы мешают последующему определению. В случае появления розовой окраски в горячий раствор добавляют 1—5 капель этилового спирта. При выпадении осадка прокипяченную пробу фильтруют через фильтр Шотта № 3, осадок на фильтре промывают дистиллированной водой. Охлажденный фильтрат и промывные воды переносят в мерную колбу объемом 100 мл, прибавляют несколько капель фосфорной кислоты и 1 мл дифенилкарбазида, доливают дистиллированной водой до метки. Через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора в кювете толщиной 30 мм с зеленым светофильтром (λ = =540 мкм). Из полученной величины вычитают величину, найденную в холостом опыте.

Калибровочная кривая. *Вариант А.* В несколько мерных колб объемом по 100 мл отмеривают 0; 1; 2; 5; 10; 15; 20; 30; 40; 50 мл рабочего стандартного раствора II, доводят объемы до 100 мл дистиллированной водой и получают серию стандартных растворов с концентрацией хрома 0; 0,002; 0,004; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1 мг или 0; 0,02; 0,04; ...; 1 мг в 1 л при сравнении с кото-

рыми определяют хром шестивалентный по варианту А. Из полученных значений оптической плотности вычитают значение оптической плотности холостого опыта и по результатам строят график в координатах оптическая плотность — концентрация хрома.

Вариант Б. Для компенсации возможных потерь хрома при озолении и других операциях со стандартным раствором хрома I проводят весь анализ, включая озоление. В колбу Кьельдаля помещают 10 мл стандартного раствора I, содержащего 0,5 мг хрома, приливают 100 мл дистиллированной воды, такое же количество азотной и серной кислоты, как при озолении исследуемых проб воды. Озоление проводят, как описано выше.

Одновременно озоляют холостую пробу воды без хрома. Перенося после озоления стандартный раствор I в мерную колбу и разбавляя его дистиллированной водой до 100 мл, получают рабочий стандартный раствор III, в 1 мл которого содержится 0,005 мг хрома.

Для построения кривой помещают в несколько колб для окисления персульфатом 0; 1; 2; 3; 4 мл озоленного стандартного раствора III, получают серию стандартных растворов с содержанием 0; 0,005; 0,010; 0,015; 0,02 мг хрома и проводят весь анализ.

Из полученных значений оптической плотности вычитают величину оптической плотности холостого определения и строят график в координатах оптическая плотность — концентрация хрома.

Расчет. Содержание шестивалентного хрома (мг/л) вычисляют по формуле

$$X = C \cdot 1000/V,$$

где C — концентрация хрома, определенная по калибровочной кривой, мг; V — объем пробы, взятой для анализа, мл.

Содержание общего хрома (мг/л) вычисляют по формуле

$$X' = C' \cdot 100 \cdot 1000/(ba),$$

где C — содержание хрома, определенное по калибровочной кривой, мг; a — объем сточной воды, взятой на озоление, мл; b — объем аликвотной части озоленной пробы, взятой на определение, мл.

В диапазоне концентраций от 0,1 до 1 мг/л результаты округляют до сотых долей миллиграмма, выше 1 мг/л — до десятых долей миллиграмма.

Медь может находиться в воде в виде двухзарядных катионов или связанной в форме комплексов. В нерастворимой форме медь встречается в виде сульфида, гидроокиси, карбоната.

Определение с диэтилдитиокарбаминатом натрия

Принцип. Диэтилдитиокарбаминат натрия $(C_2H_5)_2NCS_2Na$ образует с медью в слабокислых и аммиачных растворах комплекс, окрашенный в коричневый цвет. Этот комплекс плохо растворим в во-

де, но легко растворим в хлороформе, который он окрашивает в желто-коричневый цвет.

Мешающие влияния. Многие из тяжелых металлов дают с диэтилдитиокарбаминатом соединения, окрашенные или бесцветные. Железо в кислой и нейтральной среде образует буро-черный осадок, но в небольших количествах не реагирует с диэтилдитиокарбаминатом в аммиачном растворе с pH 9 в присутствии цитрата. Мешают определению меди никель, кобальт, висмут, которые образуют в аммиачном растворе соединения, окрашенные соответственно в зеленовато-желтый, бледно-зеленый и желтый цвета, переходящие в органический растворитель, который применяют для экстрагирования. Однако окраска соединений этих металлов значительно слабее окраски соединений меди.

Помехи никеля, кобальта можно устранить добавлением этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА). Интенсивность окраски экстрактов меди устойчива в темноте. При работе с четыреххлористым углеродом анализ следует выполнять при ослабленном дневном свете. Растворы хлороформа устойчивы (но не более 30 мин при дневном свете и несколько часов при рассеянном дневном свете). Количество ЭДТА должно быть по крайней мере в 10 раз больше суммарного содержания Fe, Mn, Ni, Co. Увеличивая содержание ЭДТА и цитрата, можно проводить определение в присутствии больших количеств вышеупомянутых элементов.

Аппаратура. Фотоэлектроколориметр, светофильтр синий (λ=430 мкм). Кюветы длиной 20 мм.

Реактивы. Цитрат аммония. С 150 мл дистиллированной воды смешивают 210 мл концентрированного раствора аммиака, прибавляют 200 г лимонной кислоты небольшими порциями, перемешивая и охлаждая, слегка подщелачивают аммиаком, добавляют небольшое количество диэтилдитиокарбамината натрия и экстрагируют следы меди хлороформом, разбавляют до 500 мл дистиллированной водой.

Диэтилдитиокарбаминат натрия, 0,1%-ный водный раствор. При хранении в темной склянке раствор устойчив в течение нескольких недель.

Этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА), 10 г в 100 мл раствора (трилон Б).

Сульфат меди. Стандартный раствор I. В дистиллированной воде растворяют 0,1964 г медного купороса ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), добавляют серной кислоты до нормальности 0,1 в объеме 500 мл и затем доливают дистиллированной водой до 500 мл. Рабочий раствор. 25 мл стандартного раствора разбавляют дистиллированной водой до 250 мл; в 1 мл стандартного раствора содержится 0,01 мг меди.

Хлороформ.

Вода, бидистиллят.

Ход определения. К аликвотной части раствора озоленной пробы с содержанием меди от 0,01 до 0,15 мг добавляют 5 мл раствора цитрата аммония, 10 мл раствора этилендиаминтетраацетата натрия и 2 капли 0,1%-ного раствора крезолового красного, после чего прибавляют концентрированный раствор аммиака до щелочной реакции по индикатору (pH 8,5). Разбавляют до 50 мл, охлаждают и переносят в делительную воронку. Приливают 5 мл раствора диэтилдитиокарбамината натрия, 10 мл хлороформа и энергично взбалтывают в течение 1—2 мин. Сливают хлороформный экстракт в мерную колбу объемом 25 мл и экстрагируют хлороформом еще 2 раза порциями по 5 мл. Доливают колбочку с объединенными экстрактами хлороформом до 25 мл. В случае необходимости хлороформный экстракт фильтруют через маленький бумажный фильтр в кювету длиной 20 мм.

Оптическую плотность измеряют быстро, так как хлороформ испаряется. Из измеренной величины вычитают оптическую плотность холостого определения с дистиллированной водой и по калибровочной кривой находят содержание меди.

Калибровочная кривая. Для компенсации возможных потерь меди при озолении и в ходе анализа со стандартным раствором меди проводят весь анализ. В колбу Кьельдаля помещают 5 мл стандартного раствора I, приливают 100 мл бидистиллята и такое же количество азотной и серной кислот, как при озолении исследуемых проб. Озоление проводят, как описано выше в разделе «Предварительная обработка проб сточной воды и осадка». Одновременно озоляют холостую пробу. Озоленный стандартный раствор меди, разбавленный бидистиллятом в мерной колбе до 100 мл, содержит в 1 мл 0,005 мг меди.

Для построения кривой помещают в делительную воронку 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8 мл стандартного озоленного раствора, получают серию стандартных растворов с содержанием 0,005; 0,01; 0,015; 0,020; 0,025; 0,030; 0,035; 0,04 мг меди и проводят весь анализ.

Расчет. Содержание меди (мг/л) находят по формуле

$$X = C \cdot 1000 \cdot 100/(ab),$$

где C — концентрация меди, определенная по калибровочной кривой, мг; a — объем сточной воды, взятой на озоление, мл; b — объем аликвотной части озоленной пробы, взятой на определение, мл.

В диапазоне концентраций от 0,1 до 1 мг/л результаты округляют до сотых долей миллиграмма, свыше 1 мг/л — до десятых долей миллиграмма.

Цинк в воде встречается в виде двухзарядных катионов или в виде цианидных и тартратных комплексов. Иногда цинк встречается в нерастворимой форме в виде гидроокиси, карбоната, сульфида и т. д.

Определение с родамином С

Принцип. Родамин С образует с цинком окрашенное комплексное соединение, малорастворимое в воде. В проходящем свете суспензия имеет сине-фиолетовую окраску, в отраженном — сине-фиолетовую с золотистым блеском.

Мешающие влияния. Определению мешают медь и трехвалентное железо. Влияние железа может быть устранено восстановлением его до двухвалентного аскорбиновой или винной кислотами. При работе с относительно небольшими количествами железа, т. е. если отношение $Zn : Fe < 1 : 100$, предпочтительнее применять аскорбиновую кислоту, так как ее растворы бесцветны и не влияют на оптическую плотность растворов цинка. Для создания однородной и устойчивой суспензии в раствор перед реакцией вносят защитный коллоид — свежеприготовленный раствор крахмала — до конечной концентрации 0,05%. Медь связывают в бесцветный комплекс тиомочевиной.

Аппаратура. Фотоэлектроколориметр, светофильтр красный. Кюветы шириной 10 мм.

Реактивы. Винная или аскорбиновая кислота, 10%-ный водный раствор.

Ацетатный буферный раствор pH 5. К 100 мл 15%-ного раствора ацетата натрия приливают 3 мл ледяной уксусной кислоты.

Тиомочевина, 10%-ный водный раствор, свежеприготовленный.

Крахмал, 1%-ный водный раствор, свежеприготовленный.

Родамин *С*, 0,02%-ный водный раствор.

Роданистый калий, 20%-ный водный раствор.

Стандартный раствор цинка, 0,01%-ный раствор в 0,2 н. соляной кислоте. В небольшом количестве соляной кислоты растворяют 0,1 г металлического цинка и разбавляют до 1 л бидистиллятом.

Ход определения. В колбу объемом 50 мл отбирают аликвотную часть озоленной пробы воды или осадка. Прилива́ют 1 мл 10%-ного раствора винной или аскорбиновой кислоты, 5 мл ацетатного буферного раствора, 4 мл 10%-ного раствора тиомочевины, 5 мл 1%-ного свежеприготовленного раствора крахмала, 5 мл 20%-ного раствора роданида калия и 10 мл 0,02%-ного раствора родамина *С*.

После прибавления каждого реактива пробу тщательно перемешивают, добавляют 1—2 капли метилоранжа и нейтрализуют концентрированным аммиаком. Доводят раствор до метки дистиллированной водой и через 30 мин колориметрируют в кювете шириной

10 мм с красным светофильтром. Кювету после двух измерений тщательно промывают дистиллированной водой.

Калибровочная кривая. Для компенсации потерь цинка при озолении пробы озоляют стандартный раствор цинка. Помещают в колбу Кьельдаля 5 мл стандартного раствора, содержащего 0,5 мг цинка, приливают 100 мл дистиллированной воды и такое же количество H_2SO_4 и HNO_3, как при озолении исследуемой воды. Озоление проводят, как описано в разделе «Предварительная обработка проб сточной воды и осадка». Точно так же озоляют холостую пробу без цинка. Переносят стандартный раствор цинка в мерную колбу на 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, получают рабочий стандартный раствор, в 1 мл которого содержится 0,005 мг цинка.

Для построения калибровочной кривой берут 0; 2; 4; 6; 8; 10 мл рабочего раствора, получают серию стандартов с содержанием 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 мг цинка и проводят весь анализ.

С холостой озоленной пробой также проводят весь анализ. Из величины измеренных оптических плотностей вычитают оптическую плотность холостого опыта и полученные результаты наносят на график против соответствующих концентраций цинка. Калибровочную кривую строят обязательно для каждого свежеприготовленного раствора родамина *С*.

Расчет. Содержание цинка (мг/л) определяют по формуле

$$X = C \cdot 1000 \cdot 100/(ab),$$

где C — концентрация цинка, определенная по калибровочной кривой, мг; a — объем сточной воды, взятой на озоление, мл; b — объем аликвотной части озоленной пробы, взятой на определение, мл.

Результаты округляют до сотых долей миллиграмма.

Определение с дитизоном

Принцип. Метод основан на образовании окрашенного в красный цвет соединения цинка с дитизоном и на извлечении дитизоната цинка четыреххлористым углеродом при pH 4,5—4,8; колориметрирование производится по смешанной окраске.

Мешающие влияния. Помехи многих металлов, реагирующих с дитизоном в тех же условиях, что и цинк, устраняют, добавляя соответствующий реактив, который образует с ними комплексные соли. При pH 4—5,5 тиосульфат натрия маскирует реакции с дитизонатом меди, ртути, серебра, золота, висмута, свинца и кадмия. В присутствии больших количеств никеля и кобальта в качестве комплексообразователя необходимо пользоваться цианидом калия. Влияние железа устраняют разведением дистиллированной водой анализируемой пробы воды.

В связи с высокой чувствительностью реакции дитизона с различными элементами во время анализа приходится принимать меры, приведенные ниже, для предохранения рабочего места, посуды и реактивов от попадания следов примесей. Чтобы легче было поддерживать чистоту рабочего места, для защиты столов можно рекомендовать покрытия из пластмассы. Лаборатория, в которой проводятся анализы с помощью дитизона, должна быть обеспечена ассортиментом посуды и аппаратов, применяемых только для этой цели. Рекомендуется пользоваться посудой из термостойкого стекла. Совершенно исключается применение таких материалов, как поливинилхлорид, поливинилацетат, а также пластмасс с наполнителями и различные сорта резины. Поливинилхлорид разлагает растворы дитизона, поэтому для их хранения лучше всего пользоваться склянками из термостойкого стекла, покрытыми черным лаком или обернутыми в черную бумагу.

Очистка посуды. Обычный способ мойки посуды, применяемый в количественном макроанализе, не пригоден. Так, например, стеклянная посуда, обработанная хромовой смесью, прочно удерживает следы хрома даже после тщательной промывки. Поэтому, если сосуд впервые применяется для определения следов элементов, то после тщательной мойки его обрабатывают теплой разбавленной (1 : 1) азотной кислотой, промывают водой и 0,01 н. водным раствором аммиака. Затем сосуд заполняют концентрированным раствором дитизона в хлороформе, оставляют на 5—6 ч, опоражнивают, прополаскивают небольшим количеством хлороформа и затем бидистиллятом.

Сосуды, уже применявшиеся для определения элементов группы дитизона, достаточно очистить кратковременным встряхиванием с раствором дитизона в органическом растворителе с последующим ополаскиванием чистым хлороформом или четыреххлористым углеродом и бидистиллятом.

Аппаратура. Фотоэлектроколориметр, зеленый светофильтр (λ=530 мкм), кювета шириной 10 мм.

Реактивы. Стандартный раствор цинка. В 2 мл соляной кислоты (1 : 1) растворяют 0,1 г металлического цинка и разбавляют бидистиллятом до 1 л. В 1 мл основного раствора содержится 0,1 мг цинка. Рабочий раствор готовят разбавлением основного в 100 раз; в 1 мл раствора содержится 0,001 мг цинка.

Ацетатный буферный раствор. В 100 мл дистиллированной воды растворяют 20,5 г уксуснокислого натрия и 10 мл концентрированной уксусной кислоты.

Металлы, мешающие определению, удаляют из буферного раствора тщательным взбалтыванием с 0,01%-ным водным раствором дитизона. Избыток дитизона удаляют встряхиванием раствора с че-

четыреххлористым углеродом порциями по 10 мл до тех пор, пока четыреххлористый углерод не станет бесцветным.

Натрий серноватистокислый, 25%-ный водный раствор. Очищают так же, как буферный раствор.

Аммиак очищенный.

Дитизон 0,01%- и 0,001%-ный растворы в четыреххлористом углероде (0,001%-ный раствор готовят на 2—3 дня, его оптическая плотность должна быть 0,4). Продажный дитизон предварительно очищают следующим образом. Продажный дитизон обычно загрязнен продуктами его окисления, которые окрашивают четыреххлористый углерод или хлороформ в бурый или желтый цвет. Очистка дитизона основана на растворимости его в аммиаке, в то время как примеси не растворимы. В 100 мл растворителя растворяют 1 г продажного дитизона, помещают в делительную воронку вместимостью 500 мл, добавляют 10 мл 3%-ного водного раствора аскорбиновой кислоты и 100 мл аммиака, разбавленного 1 : 100. Встряхивают смесь 2 мин, хлороформный слой сливают в другую воронку, следя за тем, чтобы в оранжевом водном растворе не осталось хлороформа. Эту операцию повторяют до тех пор, пока новые порции водно-аммиачного раствора окрашиваются не в интенсивно оранжевый цвет, а в желтый. Аммиачные экстракты собирают вместе и при перемешивании нейтрализуют разбавленной (1 : 1) соляной кислотой, пока дитизон не выпадет в виде темных хлопьев, а цвет раствора из оранжевого не изменится на бледно-зеленый. Дитизон отфильтровывают через бумажный фильтр, 2—3 раза промывают 1%-ным водным раствором аскорбиновой кислоты и сушат на фильтре на воздухе. Сухой очищенный дитизон хранят в темноте в бюксе с притертой пробкой.

Бидистиллят.

Ход определения. 10 мл озоленной пробы сточной воды, содержащей от 0,001 до 0,005 мг цинка, помещают в делительную воронку, добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора, перемешивают, приливают 1 мл водного раствора тиосульфата натрия и снова перемешивают. Добавляют 10 мл 0,001%-ного водного раствора дитизона и встряхивают 2 мин. Окраска раствора изменяется. После расслоения жидкостей дитизон сливают в кювету шириной 10 мм и колориметрируют. Носик делительной воронки предварительно высушивают.

Проводят холостой опыт. Перед определением цинка делительную воронку промывают дитизоном и дважды перегнанной дистиллированной водой. Если концентрация цинка в пробе превышает 0,005 мг, то для анализа берут меньшее количество пробы и бидистиллятом доводят до 10 мл или пробу разбавляют так, чтобы содержание цинка в 10 мл не превышало 0,005 мг.

Калибровочная кривая. Для компенсации потерь цинка при озолении и анализе пробы со стандартным раствором цинка проводят весь анализ. В колбу Кьельдаля объемом 300—400 мл помещают 10 мл основного раствора, содержащего 1 мг цинка, и такое же количество азотной и серной кислот, как при озолении исследуемых проб. Озоление проводят, как описано выше. Одновременно озоляют холостую пробу. Озоленный стандартный раствор цинка разбавляют до 100 мл бидистиллятом (в 1 мл раствора содержится 0,01 мг цинка). Раствор разбавляют в 10 раз, получают раствор, в 1 мл которого находится 0,001 мг цинка.

Для построения калибровочной кривой помещают в делительную воронку 0; 1; 2; 3; 4 мл рабочего стандартного раствора, получают серию стандартных растворов и проводят с ними весь анализ. Из величин измеренных оптических плотностей вычитают оптическую плотность, полученную в холостом опыте и по результатам строят график в координатах оптическая плотность — концентрация цинка.

Расчет. Содержание цинка (мг/л) определяют по формуле

$$X = 1000 \cdot 100\, C/(ab),$$

где C — концентрация цинка, определенная по калибровочной кривой, мг; a — объем сточной воды, взятой на озоление, мл; b — объем аликвотной части озоленной пробы, взятой для определения, мл.

Результаты округляют до сотых долей миллиграмма.

Кадмий. О формах нахождения кадмия в сточных водах достоверных сведений нет. Предполагают, что он встречается главным образом в виде Cd^{2+}, но возможно его присутствие в комплексных соединениях, особенно с органическими веществами.

Определение с дитизоном

Принцип. Метод основан на экстракции ионов кадмия раствором дитизона в четыреххлористом углероде из сильнощелочных растворов, содержащих цитрат-ионы. Несмотря на то что растворимость дитизона кадмия в хлороформе значительно выше, предпочитают применять в качестве растворителя четыреххлористый углерод для лучшего отделения кадмия от ионов цинка.

Мешающие влияния. Свинец, висмут, цинк, медь, никель, кобальт, серебро, ртуть мешают определению кадмия. При экстрагировании дитизоната кадмия из щелочного раствора отделяют кадмий от свинца, висмута и основной массы цинка, остающихся в водном слое. Потом дитизонат кадмия разрушают 0,01 н. раствором соляной кислоты и таким образом переводят кадмий в водный слой, отделяя его от меди, никеля, кобальта, серебра, ртути и других металлов, дитизонаты которых устойчивы к кислотам и потому остаются в слое органического растворителя. Наконец, вторично экстрагируют кад-

мий в виде дитизоната из щелочного раствора (при этом он отделяется от последних следов цинка) и определяют колориметрически.

Аппаратура. Фотоэлектроколориметр, светофильтр зеленый (λ=515 мкм). Кювета шириной 20 мм.

Реактивы. Стандартный раствор кадмия. В 25 мл разбавленной (1 : 4) соляной кислоты растворяют 100 мг чистого металлического кадмия или навеску соли кадмия, содержащую 100 мг кадмия, разбавляют до 1 л дистиллированной водой. В 1 мл раствора содержится 0,1 мг кадмия.

Рабочий раствор. 25 мл стандартного раствора помещают в мерную колбу на 100 мл, добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты и доливают до метки дистиллированной водой. В 1 мл раствора содержится 0,025 мг кадмия.

Раствор аммиака. На дно эксикатора наливают концентрированный раствор аммиака, на сетку ставят чашку с дистиллированной водой, закрывают эксикатор крышкой. Образовавшимся в чашке чистым раствором аммиака пользуются через сутки.

Соляная кислота, 0,1 и 0,01 н. водные растворы.

Лимонная кислота, 20%-ный водный раствор.

Солянокислый гидроксиламин, 1%-ный водный раствор.

Едкий натр, 25%-ный водный раствор.

Четыреххлористый углерод.

Дитизон, 0,2%-ный раствор в четыреххлористом углероде. В случае загрязненного дитизона его нужно очищать, как описано в разделе «Цинк».

Дитизон 0,05- и 0,005%-ные водные растворы. Получают из 0,2%-ного раствора дитизона соответствующим разбавлением четыреххлористым углеродом. 0,005%-ный раствор дитизона готовят на 2—3 дня.

Дистиллированная вода, перегнанная в стеклянном приборе.

Ход определения. В делительную воронку помещают такой объем озоленной пробы, чтобы в ней содержалось от 2,5 до 25 мкг кадмия, доливают до 10 мл бидистиллятом, нейтрализуют раствором щелочи. Затем подкисляют, добавляя несколько капель 0,1 н. раствора соляной кислоты, вводят 2 мл 1%-ного раствора гидроксиламина, 0,5 мл 20%-ного раствора лимонной кислоты, чтобы удержать железо и алюминий в растворе, перемешивают, нейтрализуют раствором аммиака, после чего добавляют его избыток 3 мл. Приливают 5 мл 0,05%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и встряхивают смесь в течение 2 мин.

После отстаивания слой четыреххлористого углерода сливают во вторую делительную воронку, а к водному слою вновь добавляют 5 мл раствора дитизона и повторяют экстрагирование. Эту операцию повторяют до тех пор, пока новая порция раствора дитизона не пере-

станет изменять свой цвет при взбалтывании с анализируемым раствором. Соединенные экстракты промывают 2 раза небольшими порциями дистиллированной воды и извлекают из них кадмий, обрабатывая 2 раза порциями по 4 мл 0,01 н. раствора соляной кислоты, для чего сильно встряхивают смесь в течение 3 мин при каждой обработке. Слой четыреххлористого углерода отбрасывают.

Солянокислый водный раствор переносят в делительную воронку, промывают небольшой порцией очищенного четыреххлористого углерода, отделяют его, прибавляют к водному слою 5 мл 25%-ного раствора едкого натра и экстрагируют кадмий 0,005%-ным раствором дитизона, который прибавляют по 5 мл, экстракты сливают в другую делительную воронку. Экстрагирование продолжают до тех пор, пока слой органического растворителя после взбалтывания с анализируемым раствором не перестанет окрашиваться в розовый цвет. Соединив все экстракты, промывают их один раз дистиллированной водой, переносят в мерную колбочку объемом 25 мл, доводят до метки чистым четыреххлористым углеродом и тщательно перемешивают.

Прозрачность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре, соблюдая те же условия, что и при составлении калибровочной кривой. Проводят холостой опыт.

Калибровочная кривая. Для компенсации возможных потерь кадмия при озолении и анализе пробы со стандартным раствором кадмия проводят весь анализ, включая озоление. В колбу Кьельдаля (100—200 мл) помещают 10 мл рабочего стандартного раствора, содержащего 0,25 мг кадмия, приливают 100 мл дистиллированной воды и такое же количество HNO_3 и H_2SO_4, как при озолении исследуемых проб воды. Озоление проводят как было описано выше. Одновременно озоляют холостую пробу воды без кадмия.

Переносят озоленный рабочий раствор в мерную колбу, разбавляют его дистиллированной водой до 100 мл, получают рабочий раствор II, в 1 мл которого содержится 0,0025 мг кадмия. Для построения калибровочной кривой помещают в делительную воронку 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10 мл рабочего стандартного раствора II, получают серию стандартных растворов с содержанием 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 16; 17,5; 20; 22,5; 25 мкг кадмия и проводят весь анализ.

Из величин измеренных оптических плотностей вычитают оптическую плотность, полученную в холостом опыте, и результаты наносят на график.

Расчет. Содержание кадмия (мг/л) определяют по формуле

$$X = C \cdot 1000 \cdot 100/(ab),$$

где C — количество кадмия, определенное по калибровочной кривой, мг; a — объем сточной воды, взятой на озоление, мл; b — объем аликвотной части озоленной пробы, взятой на определение, мл.

Результаты округляют до сотых долей миллиграмма.

Кобальт находится в воде обычно в виде двухвалентного катиона, а в присутствии окислителей — в виде менее устойчивого трехвалентного катиона. Кроме того, кобальт может быть в нерастворенном виде, как цианид, сульфат, гидрат или карбонат и в виде комплексов.

Определение с нитрозо-R-солью

Принцип. Нитрозо-*R*-соль образует с кобальтом красное комплексное соединение состава $Co[C_{10}H_4ONO(Na_2SO_3)_2]_3$. Реакцию проводят в ацетатной среде при pH около 5,5.

Мешающие влияния. Нитрозо-*R*-соль достаточно селективный реагент для определения кобальта в присутствии тяжелых металлов. Определению мешают железо, медь и никель. При содержании железа более 1 мг его осаждают из раствора в виде основного ацетата. Комплексные соединения с нитрозо-*R*-солью меди и никеля разрушаются при кипячении с азотной кислотой. В растворе остается комплексное соединение кобальта.

Аппаратура. Фотоэлектроколориметр, светофильтр зеленый (λ=535 мкм). Кювета шириной 20 мм.

Реактивы. Азотная кислота, разбавленная 1 : 1, перегнанная.

Соляная кислота, 1 н. водный раствор. 170—180 мл перегнанной соляной кислоты (1 : 1) разбавляют до 1 л бидистиллятом.

Аммиак, 10%-ный водный раствор, очищенный.

Натрий уксуснокислый, 30%-ный водный раствор.

Нитрозо-*R*-соль, 0,1%-водный раствор.

Индикаторная бумага конго красный.

Стандартный раствор кобальта. В мерную колбу объемом 1 л помещают 0,404 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, растворяют в дистиллированной воде, приливают 3—4 мл перегнанной соляной кислоты и доводят до метки водой. В 1 мл основного раствора содержится 100 мкг кобальта.

Рабочий раствор готовят в день анализа разбавлением стандартного раствора в 100 раз. При разбавлении раствор подкисляют из расчета 1—2 капли очищенной соляной кислоты на каждые 100 мл раствора. В 1 мл раствора содержится 1 мкг кобальта.

Ход определения. 10 мл раствора, содержащего от 0 до 8 мкг кобальта, нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака до перехода синей окраски индикаторной бумаги конго в сиреневую и добавляют 2 капли 1 н. раствора соляной кислоты. Если в пробе содержится больше 1 мг железа, то нейтрализуют до появления мути — гидроокиси железа — после чего добавляют 2 капли 1 н. соляной кислоты. Прибавляют 1 мл 30%-ного водного раствора уксуснокислого натрия, нагревают до кипения и кипятят 1—2 мин. Железо выпадает в осадок в виде основного ацетата, кобальт

остается в растворе в виде комплексного аниона $Co(CH_3COO)_6^{3-}$. Осадок железа отфильтровывают через бумажный фильтр, промытый кислотой и дистиллированной водой. Фильтрат или концентрат, если железо не отделилось, упаривают до объема 8—10 мл, прибавляют 0,5 мл 0,1%-ного раствора нитрозо-*R*-соли нагревают до кипения, прибавляют 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и кипятят 1 мин. Охлажденный раствор фильтруют через бумажный фильтр (белая лента) в пробирку объемом 20 мл и доводят до метки дистиллированной воды. Раствор переносят в кювету шириной 20 мм и колориметрируют. С холостым опытом проводят весь анализ, включая озоление.

Калибровочная кривая. Для построения калибровочной кривой помещают в несколько колб 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4; 5; 6; 7; 8 мл рабочего стандартного раствора, получают серию стандартных растворов с содержанием от 0 до 8 мкг кобальта и проводят весь анализ. Из значений оптических плотностей вычитают значение плотности, полученной в холостом опыте и результаты наносят на график. Калибровочную кривую строят по озоленным стандартным растворам.

Расчет. Содержание кобальта (мг/л) определяют по формуле

$$X = C \cdot 1000 \cdot 100/(ab),$$

где C — концентрация кобальта, определенная по калибровочной кривой, мг; a — объем сточной воды, взятой на озоление, мл; b — объем аликвотной части озоленной пробы, взятой на определение, мл.

В зависимости от концентрации результаты округляют до тысячных или сотых долей миллиграмма.

Никель находится в воде в растворимой форме в виде двухвалентного катиона или комплексных ионов, наиболее часто в виде цианидного комплекса и в нерастворимой форме в виде цианида, сульфида, карбоната или гидроокиси никеля.

Определение с диметилглиоксимом

Принцип. Метод определения малых количеств никеля основан на реакции диметилглиоксима со слабощелочным раствором соли никеля, предварительно обработанном окислителем. Образуется соединение, окрашенное в винно-красный или бурый цвет. Интенсивность окраски полученного раствора изменяется со временем, однако можно добиться воспроизводимости результатов, если светопоглощение растворов определить через 10 мин после смешения реактивов.

Мешающие влияния. Медь, кобальт, железо мешают определению никеля. Для отделения от железа используется способность диметилглиоксимата никеля растворяться в хлороформе. При экст-

ракции железо остается в слабощелочном растворе в присутствии тартратов или цитратов.

Медь и кобальт удаляют из хлороформного экстракта встряхиванием с разбавленным раствором аммиака.

Никель легко реэкстрагируется разбавленной соляной кислотой.

Аппаратура. Фотоэлектроколориметр, светофильтр синий (λ=613 мкм), кювета шириной 20 мм.

Реактивы. Тартрат натрия, 10%-ный водный раствор.

Бром, насыщенный водный раствор.

Диметилглиоксим, 1%-ный раствор в этаноле.

Раствор аммиака концентрированный.

Раствор аммиака, разбавленный 1 : 50.

Хлороформ.

Соляная кислота, 0,5 н. водный раствор.

Сульфат никеля, стандартный раствор I. В дистиллированной воде растворяют 0,4477 г сульфата никеля, в 1 мл содержится 0,1 мг никеля. Стандартный раствор II можно приготовить, растворив 0,01 г чистого металлического никеля в 100 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты.

Ход определения. В делительную воронку помещают аликвотную часть озоленной пробы воды с содержанием 0,005—0,05 мг никеля, добавляют 5 мл тартрата натрия. Раствор нейтрализуют концентрированным раствором аммиака, прибавляют избыток, несколько капель, до pH 7,5, вводят 2 мл раствора диметилглиоксима. Встряхивают с тремя порциями по 2—3 мл хлороформа каждый раз по 0,5 мин. Объединенные экстракты взбалтывают с 5 мл разбавленного раствора (1 : 50), экстракт сливают в другую делительную воронку, а промывной аммиачный раствор встряхивают с 1—2 мл хлороформа, который присоединяют затем к основному экстракту. После этого никель переводят в ионную форму, энергично встряхивая хлороформный раствор в течение 1 мин с двумя порциями по 5 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты. Солянокислый раствор сливают в мерную колбочку объемом 25 мл. Раствор разбавляют водой примерно до 20 мл и добавляют 5—10 капель бромной воды, затем приливают концентрированный аммиак до обесцвечивания брома и еще 3 капли аммиака. Если необходимо, раствор охлаждают до 30° С и добавляют 1 мл раствора диметилглиоксима. Объем раствора доводят до метки и спустя 10 мин определяют оптическую плотность в кювете шириной 20 мм с синим светофильтром (λ=445 мкм). Из найденной величины вычитают значение оптической плотности, полученной в холостом опыте.

Калибровочная кривая. Для компенсации возможных потерь никеля при озолении и анализе пробы со стандартным раствором никеля проводят весь анализ. В колбу Кьельдаля объемом

100—200 мл помещают 5 мл стандартного раствора I, содержащего 0,5 мг никеля, приливают 100 мл дистиллированной воды и такое же количество азотной и серной кислот, как при озолении исследуемой воды. Озоление проводят, как описано на стр. 127. Точно так же озоляют холостую пробу без никеля. Озоленный стандартный раствор никеля, разбавленный водой в мерной колбе до 100 мл, содержит в 1 мл 0,005 мг никеля.

Для построения калибровочной кривой помещают в делительные воронки 0; 1; 2; 4; 6; 8; 10 мл стандартного раствора II, получают серию стандартных растворов с содержанием 0; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,040; 0,05 мг никеля и проводят весь анализ. Из величин измеренных оптических плотностей вычитают экстинкцию, полученную в холостом опыте, и результаты наносят на график против соответствующих концентраций никеля.

Расчет. Содержание никеля (мг/л) определяют по формуле

$$X = C \cdot 1000 \cdot 100/(ab),$$

где C — концентрация никеля, определенная по калибровочной кривой, мг; a — объем сточной воды, взятой на озоление, мл; b — объем аликвотной части озоленной пробы, взятой на определение, мл.

Мышьяк может попасть в городскую канализацию со сточными водами металлообрабатывающих предприятий, кожевенных заводов, заводов основной химической промышленности и др.

Определение с диэтилдитиокарбаминатом серебра

Принцип. Метод определения основан на реакции взаимодействия мышьяковистого водорода с диэтилдитиокарбаминатом серебра в растворе органического основания *l*-эфедрина в хлороформе В результате реакции образуется комплекс диэтилдитиокарбамината мышьяка красного цвета.

Мешающие влияния. Определению мешают органические вещества, сурьмянистый водород, сероводород и большие количества тяжелых металлов. Влияние органических веществ устраняют минерализацией пробы воды азотной и серной кислотами. Влияние сурьмянистого водорода (до 80 мкг в пробе) и сероводорода устраняют пропусканием газов через трубку с бумагой, пропитанной щелочным раствором плюмбита свинца, кроме того, сероводород удаляют при минерализации пробы.

Аппаратура. Прибор для получения и поглощения мышьяковистого водорода (рис. 20).

Фотоэлектроколориметры ФЭК-М или ФЭК-Н, кюветы шириной 2 см, зеленый светофильтр (λ=560 мкм).

Реактивы. Эфедрин ($C_{10}H_{15}O$) можно получить в лабораторных условиях из 5—10%-ного водного раствора гидрохлорида эфедрина при подщелачивании 10%-ным водным раствором едкого натра до pH 10—11 и извлечении серным эфиром. Экстрагируют до получения отрицательной реакции на эфедрин.

Качественная проба на эфедрин: на часовое стекло помещают несколько капель экстракта, испаряют эфир, добавляют 2—3 капли 5%-ного раствора серной кислоты и 1—2 капли 3%-ного водного раствора кремний-вольфрамовой кислоты. В присутствии эфедрина образуется творожистая белая муть.

Для осушения эфирных экстрактов добавляют около 1 г сульфата натрия, взбалтывают и оставляют стоять 30 мин, затем профильтровывают через бумажный фильтр. Отгоняют эфир, остается маслянистая жидкость — эфедрин. Для получения его в виде кристаллов проводится перекристаллизация в небольшом количестве эфира при температуре около 0° С.

Диэтилдитиокарбаминат серебра получают из диэтилдитиокарбамината натрия и нитрата серебра. 2,25 г диэтилдитиокарбамината натрия (перекристаллизованного из ацетона) растворяют в 100 мл дистиллированной воды и по частям осаждают раствором нитрата серебра, приготовленным растворением 1,7 г нитрата серебра в 100 мл дистиллированной воды. Светло-желтый осадок промывают на фильтре водой и высушивают при пониженном давлении в эксикаторе над хлористым кальцием или силикагелем.

Диэтилдитиокарбаминат серебра в эфедрино-хлороформном растворе получают последовательным растворением в 100 мл хлороформа 150 мг эфедрина и 250 мг диэтилдитиокарбамината серебра.

Иодид калия, 15%-ный водный раствор.

Соляная кислота, концентрированная (плотность 1,19 г/см^3).

Хлорид олова, 40%-ный раствор в концентрированной соляной кислоте.

Цинк, без мышьяка, гранулированный.

Гидроокись свинца. В 85 мл дистиллированной воды растворяют 15 г ацетата свинца, добавляют 12 мл 40%-ного раствора едкого кали. Образовавшийся осадок гидроокиси свинца отфильтровывают, промывают водой, сушат в эксикаторе над хлористым кальцием, хранят в закрытом бюксе.

Щелочной раствор плюмбита калия. Приготавливают насыщенный раствор гидроокиси свинца в 50 мл 20%-ного водного раствора едкого кали.

Бумага плюмбитная. Полоски фильтровальной бумаги пропитывают щелочным раствором плюмбита калия, сушат в эксикаторе над хлористым кальцием и хранят в закрытой банке с аскаритом.

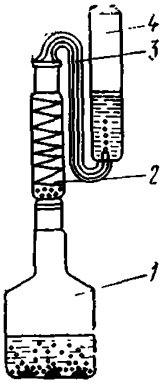


Рис. 20. Прибор для поглощения мышьяковистого водорода

Стандартный раствор мышьяка. В дистиллированной воде растворяют 0,417 г двузамещенного мышьяковокислого натрия и объем доводят до 1 л. В 1 мл содержится 100 мкг мышьяка.

Рабочий раствор. 5 мл основного раствора разбавляют до 500 мл дистиллированной водой, в 1 мл раствора содержится 1 мкг мышьяка.

Ход определения. В колбу прибора 1 вместимостью 120—150 мл помещают 25 мл необработанной или концентрированной озоленной пробы воды, чтобы в ней содержалось от 2,5 до 30 мкг мышьяка. Колбу соединяют с фильтрационной трубкой *2*, к которой присоединяют водяную трубку *3*, припаянную узким концом к поглотительному сосуду *4*. К пробе приливают поочередно, перемешивая после каждого прибавления, 10 мл соляной кислоты, 5 мл раствора йодистого калия и 6—8 капель (0,4 мл) раствора хлорида олова. Дают смеси постоять 15—20 мин для восстановления пятивалентного мышьяка в трехвалентный. В фильтрационную трубку помещают сухие плюмбитные бумажки, а в поглотительный сосуд 10 мл эфедрино-хлороформного раствора диэтилдитиокарбамината серебра. К пробе добавляют 3 г цинка и немедленно соединяют весь прибор. Водород образуется в течение 60 мин, в случае замедленного образования водорода приливают еще 5 мл соляной кислоты. После прекращения выделения водорода выливают раствор диэтилдитиокарбамината мышьяка в кювету и измеряют его оптическую плотность. С холостой пробой проводят весь анализ.

Калибровочная кривая. Для компенсации потерь мышьяка при озолении калибровочную кривую строят по озоленному стандартному раствору. Приготовляют шкалу стандартных растворов, содержащих 0; 2,5; 5; 10; 20; 30 мкг мышьяка, доливают до 25 мл дистиллированной водой и проводят весь анализ. Из оптических плотностей вычитают оптическую плотность, полученную в холостом опыте, и результаты наносят на график.

Расчет. Содержание мышьяка (мг/л) определяют по формуле

$$X = CV \cdot 1000/(ab),$$

где C — количество мышьяка, определенного по калибровочной кривой, мг; a — объем сточной жидкости, взятой на озоление, мл; b — объем аликвотной части озоленной пробы, взятой для определения, мл; V — объем мерной колбы с озоленным раствором, мл.

В зависимости от концентрации округляют результаты до тысячных или сотых долей миллиграмма.

Глава 5. УСЛОВИЯ ПРИЕМА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ В ГОРОДСКУЮ КАНАЛИЗАЦИЮ

(Методика разработана **О. Т. Болотиной, М. Н. Болховитиновой, М. М. Малюсовой, О. Д. Ивановой, Е. И. Жабинской**)

Принцип. Для определения условий приема промышленных стоков или отдельных ингредиентов в городскую канализацию необходимо знать: предельно допустимую концентрацию (ПДК) исследуемого ингредиента в воде водоема; степень разбавления данного промышленного стока при поступлении в городскую канализацию или на очистную станцию; степень разбавления очищенных сточных вод водой водоема, согласованную в установленном порядке с органами по регулированию использования и охране вод Минводхоза СССР, санитарно-эпидемиологической службы и рыбоохраны; степень удаления или степень распада исследуемого ингредиента в процессе очистки.

ПДК различных веществ изложены в «Правилах охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами», некоторые из них даются в приложении. Степень разбавления определяют расчетами в соответствии с правилами и с учетом местных условий. Методика определения степени удаления или степени распада веществ изложена ниже.

Ход определения. Степень удаления исследуемых веществ в процессе очистки сточных вод определяют манометрическим прибором, описанным на с. 173.

Для анализа берут сточную воду и активный ил с очистной станции. В сточную воду добавляют исследуемый ингредиент или промышленный сток нескольких заданных концентраций, затем добавляют активный ил (из аэротенка или регенератора) и аэрируют в приборе. Доза ила и период аэрации должны приближаться к реальным условиям эксплуатации на очистной станции. Через 4—6 ч аэрации в очищенной воде определяют содержание исследуемого вещества и по разности находят степень удаления его в процессе очистки. Одновременно исследуют активный ил до и после опыта для определения допустимой концентрации токсичных веществ, при которой они не оказывают вредного действия на биоценоз активного ила.

Следует отметить, что степень удаления ингредиентов в процессе очистки зависит от многих причин и в первую очередь от дозы активного ила и начальной концентрации ингредиента.

В тех случаях, когда приходится решать вопрос о присоединении к городской канализации промышленного стока с большим расходом воды и содержанием токсичных веществ, для окончательного

заключения о его вредном влиянии и условиях присоединения следует провести серию опытов на модельных сооружениях для определения степени распада исследуемых веществ в процессе очистки. В этом случае рекомендуется установка непрерывного действия, состоящая из двух параллельно работающих аэротенков-отстойников, опытного и контрольного вместимостью около 1000 л каждый. Аэротенки-отстойники оборудуют необходимыми измерительными устройствами. Для опытов рекомендуется применять городскую сточную воду и активный ил для затравки с очистной станции. В течение 10 дней ил контролируют в условиях непрерывной подачи сточной воды, которая будет применена в опыте. Затем в течение двух-трех недель в опытный аэротенк добавляют исследуемое вещество в концентрации 2—3 мг/л для адаптации активного ила и проводят полный санитарный химико-бактериологический анализ воды опытной и контрольной модели.

После двух-трехнедельной адаптации микроорганизмов активного ила в опытной модели можно начинать эксперимент с исследуемой концентрацией промышленного стока. Опытная и контрольная модели работают в идентичных условиях, в заданном режиме, за исключением того, что в опытную модель добавляют исследуемое токсичное вещество.

Два раза в неделю анализируют поступающую и очищенную жидкость по указанной выше методике и определяют исследуемое вещество. Один раз в неделю проводят количественный гидробиологический анализ активного ила. Ежедневно измеряют все технологические параметры установки: расход воды, воздуха, концентрацию активного ила, содержание растворенного кислорода в воде, прирост активного ила. Результаты сводят в таблицу, характеризующую основные измеряемые параметры, а также данные лабораторных анализов опытной и контрольной модели. Токсическое действие оценивают в сравнении с контролем по следующим показателям:

снижению качества очищенной воды и содержанию исследуемого компонента промышленного стока в очищенной воде;

изменению качественного и количественного состава индикаторных организмов активного ила и снижению прироста активного ила;

степени распада исследуемых компонентов промышленного стока по формуле, предложенной О. Т. Болотиной:

$$X = [QC_1 - (QC_2 + AC_3/B)\,100]/QC_1,$$

где X — количество распавшегося вещества, %; Q — приток воды, м³/сут; C_1 — содержание исследуемого вещества в поступающей воде, г/м³; C_2 — содержание исследуемого вещества в выходящей воде, г/м³; A — масса ила в сооружении, кг; B — продолжительность обмена ила, сут; C_3 — концентрация исследуемого вещества в иле, г/кг.

На основании полученных данных делают заключение о допустимых концентрациях исследуемых веществ на аэрационные сооружения, а с учетом степени разбавления — о допустимых концентрациях их к сбросу в городскую канализацию.

Вредное действие исследуемых промышленных стоков на процессы метанового брожения осадка определяют на моделях метантенков с полным анализом процесса брожения. Для опытов берут осадок из первичных отстойников городской очистной станции (можно в смеси с уплотненным активным илом). Осадок загружают и выгружают ежедневно, одновременно с загрузкой вносят исследуемое вещество. Ежедневно определяют влажность и зольность загружаемого и выгружаемого осадков, учитывают количество образующегося газа, периодически анализируют иловую жидкость на содержание летучих жирных кислот и щелочности, а также содержание исследуемых ингредиентов в иловой жидкости и выгружаемом осадке. Периодически делают анализ газа (1—2 раза за все время наблюдений). Опыт продолжают в течение месяца. Результаты опытов в метантенках сводят в таблицу.

Токсическое действие оценивают в сравнении с контролем по следующим показателям: уменьшению выделяющегося газа; изменению его состава; увеличению количества летучих жирных кислот и снижению щелочности иловой жидкости; снижению процента распада органического вещества.

Концентрацию вещества целесообразно выражать в миллиграммах на 1 г сухого вещества в метантенке (нагрузка на 1 г сухого вещества). Если принять, что вещество в метантенке не распадается, то можно рассчитать его количество, приходящееся на 1 г сухого вещества осадка в метантенке, по формуле

$$C = bVt/[\sum_t A\ (100 - d)/100 + a\ (100 - d_1)/100],$$

где C — расчетная концентрация, мг; b — ежедневная доза вещества в 1 л рабочего объема метантенка, мг; V — объем метантенков, л; ΣA — общее количество сухого вещества осадка, удаленного за время t; d — средняя гигроскопическая влажность выгружаемого осадка, %; a — количество сухого вещества, находящегося в метантенке к концу расчетного периода, мг; d_1 — гигроскопическая влажность сухого вещества, %.

Распад испытуемого вещества (%) определяют по формуле

$$P = 100 - (C_{оп} - C_к)\ 100/C,$$

где $C_{оп}$ — концентрация испытуемого вещества, мг, в пересчете на 1 г сухого вещества осадка, выгружаемого из опытных метантенков; $C_к$ — то же, определенное в осадке, выгружаемом из контрольного метантенка, мг; C — расчетная концентрация, мг.

На основании полученных данных делают заключение о допустимых концентрациях исследуемых веществ для метантенков в заданном режиме.

Погрешность метода и границы применения. Погрешность метода определяется точностью определения малых концентраций исследуемого ингредиента промышленного стока. Методику рекомендуется применять в лабораториях очистных станций, а также в специализированных лабораториях по контролю за сбросом промышленных стоков в городскую канализацию.

Расчет допустимых концентраций вредных веществ в городскую канализацию. В основу расчета заложены ПДК веществ в воде водного объекта.

При разбавлении сточной воды водой водоема рассчитывают допустимую концентрацию данного вещества в очищенной воде перед выпуском в водоем:

$$C_1 = mC,$$

где C_1 — допустимая концентрация вещества в очищенной воде, мг/л; m — кратность разбавления; C — ПДК данного вещества, мг/л.

При доочистке очищенных сточных вод на сооружения доочистки должна будет поступать сточная вода с концентрацией вещества:

$$C_2 = C_1 \cdot 100/(100 - Э_3),$$

где C_2 — допустимая концентрация на сооружении доочистки, мг/л; $Э_3$ — эффективность сооружений доочистки.

На сооружениях биологической очистки концентрация данного вещества снижается на $Э_2$%, на сооружениях механической очистки — на $Э_1$% (приложение 3). Тогда на очистную станцию может поступать вода с концентрацией рассматриваемого вещества:

$$C_3 = C_2 \cdot 100/[100 - (Э_1 - Э_2)],$$

где C_3 — концентрация вещества, поступающего на очистную станцию, мг/л; $Э_1$—$Э_2$ — эффективность сооружений механической и биологической очистки, %.

При разбавлении промышленных сточных вод в городской канализации концентрация вещества:

$$C_4 = nC_3,$$

где n — кратность разбавления промышленных сточных вод в городской канализации.

Пример. В городе только одно предприятие нефтеперерабатывающей промышленности и основной загрязнитель промышленных сточных вод — нефтепродукты (НП), имеющие ПДК-0,05 мг/л (для рыбохозяйственного водоема). В месте выпуска или в месте полного смешения разбавление очищенных сточных вод равно 5, следовательно, концентрация НП в очищенной воде перед выпуском их в водоем $C_1 = 5 \cdot 0{,}05 = 0{,}25$ мг/л. В сооружениях доочистки концентрация НП снижается на 50%, поэтому на эти сооружения может поступать сточная вода с содержанием НП $C_2 = 0{,}25 \cdot 100/(100-50) = 0{,}5$ мг/л.

Эффективность сооружений биологической очистки по задержанию НП 50%, механической очистке 35%. На сооружения очистной станции может поступать сточная вода с содержанием НП $C_3=0{,}5\cdot100/[100-(35+50)]=3{,}3$ мг/л.

Степень разбавления промышленных сточных вод в городской канализации равна $5\cdot C_4=5\cdot3{,}3=16{,}5$ мг/л. Следовательно, предприятие должно принять эту величину за нормативную.

Приведенный расчет следует считать условным, так как в нем не учтены фоновое загрязнение водного объекта и присутствие других веществ как в сточных водах, так и в воде водного объекта с одинаковыми лимитирующими показателями вредности. С учетом этих факторов допустимая концентрация исследуемого вещества, в частности нефтепродуктов, должна быть снижена.

Поэтому в системе московской канализации приняты нормативы, в основу которых положены величины загрязняющих веществ, допустимые к сбросу в канализацию, в соответствии с техническими возможностями современных локальных очистных установок промышленности (*приложение 5*).

Примечание. В 1976 г. Министерством жилищно-коммунального хозяйства РСФСР по согласованию с Госводинспекцией Минводхоза СССР утверждена Инструкция по приему промышленных сточных вод в городскую канализацию, в которой использованы материалы, разработанные НИО треста Мосочиствод.

Глава 6. АНАЛИЗ ОСАДКОВ, ИЛОВОЙ ЖИДКОСТИ И АКТИВНОГО ИЛА

АНАЛИЗ ОТБРОСОВ С РЕШЕТОК

Средняя плотность. Отбросы, доставленные в лабораторию, выкладывают на поднос, тщательно перемешивают, плотно укладывают во взвешенное трехлитровое ведро и взвешивают. Полученную массу отбросов делят на 3 и получают среднюю плотность.

Определение состава отбросов и отбор пробы на влажность. Отбросы из ведра разбирают щипцами по составу: текстиль, бумага, овощи и пр. Каждую фракцию взвешивают, отбирают десятую часть по массе и получают среднюю пробу на влажность. Каждую фракцию разобранных отбросов сушат отдельно. Рассчитывают массовую долю каждой функции в процентах в сухих отбросах.

Влажность. Отобранную на влажность пробу сушат в фарфоровой чашке в сушильном шкафу при температуре 105° С в течение 2 ч. Высушенную среднепропорциональную пробу охлаждают до комнатной температуры и взвешивают. Потери массы после сушки, выраженные в процентах, соответствуют влажности отбросов.

Зольность. Пробу после определения влажности измельчают и раскладывают на листе бумаги равномерным слоем, квартуют

и отбирают 1 г средней пробы в предварительно взвешенный фарфоровый тигель. Тигель с пробой взвешивают, затем ставят на электрическую плитку и осторожно озоляют, а затем прокаливают в муфельной печи. Охлажденный тигель с золой взвешивают. Массу золы выражают в процентах на сухое вещество.

Пульпа. Отобранную пробу за каждую смену дробленых отбросов с решеток (пульпа) смешивают. 1 л средней пробы пульпы пропускают через комплект сит с диаметром отверстий (см): 7; 5; 3; 1 и 0,5. В заранее подсушенные и взвешенные фарфоровые чашки переносят взвесь с каждого сита. Чашки с отдельными фракциями пульпы сушат в сушильном шкафу в течение 2 ч. Высушенные чашки после охлаждения взвешивают. Рассчитывают в процентах сухое вещество каждой фракции.

АНАЛИЗ ОСАДКА ИЗ ПЕСКОЛОВОК

Средняя плотность. Взвешивают пустой мерный цилиндр объемом 1 л, помещают в него осадок, встряхивая цилиндр на ладони каждый раз после добавления новой порции объемом 100 мл. Цилиндр, наполненный до метки, взвешивают. Разность массы цилиндра с осадком и пустого составляет среднюю плотность осадка.

Влажность и зольность. Отвешивают 100 г средней пробы осадка в предварительно взвешенную фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу. Потери массы осадка — влажность осадка в процентах. Навеску сухого осадка (предварительно измельченного) квартуют, берут навеску около 1 г во взвешенный фарфоровый тигель, осторожно озоляют на электрической плитке и прокаливают в муфельной печи. Массу золы выражают в процентах на сухое вещество.

Содержание песка по фракциям. После определения средней плотности осадок из цилиндра переносят в большую фарфоровую чашку, споласкивают цилиндр несколько раз водой, чтобы избежать потерь песка, и сливают в чашку промывные воды, песок отмывают от органических загрязнений интенсивным взмучиванием, отстаивают в течение трех минут, сливают воду, не теряя песка, операцию повторяют несколько раз.

Из отмытого песка выпаривают воду в чашке на водяной бане, песок высушивают в сушильном шкафу при температуре 105° С и взвешивают. Сухой песок рассеивают на ситах с отверстиями размером 1; 0,5 и 0,25 мм. Вычисляют массу каждой фракции в процентах. Для расчета процентного содержания песка в осадке песколовок пользуются тремя величинами: массой сырого осадка до отмыва песка; влажностью осадка, в процентах; массой отмытого песка после сушки.

По влажности и массе сырого осадка определяют массу сухого вещества в осадке, взятом для отмыва. По массе отмытого и вы-

сушенного песка и массе сухого вещества в сыром осадке определяют содержание песка в осадке в процентах. При наличии в песке плохо отмываемых жироподобных и других органических веществ песок перед рассевом прокаливают.

Расчет. Содержание песка в осадке из песколовок (%) рассчитывают по формуле

$$X = a \cdot 100 \cdot 100/[q\,(100 - b)],$$

где a — масса песка сухого (или прокаленного), г; q — масса осадка, взятого на анализ, г; b — влажность осадка, %.

Определение песка в осадке. Сущность метода. Частицы песка в осадках сточных вод находятся в свободном состоянии или покрыты пленкой из органического вещества сточной жидкости, что наиболее часто наблюдается для самой мелкой фракции песка. Таким образом, при определении количества песка в осадках должны быть выделены песчинки в свободном состоянии и песчинки, тесно связанные с органической частью осадка. Для этого необходимо энергично перемешивать осадок. Данный метод определения песка в осадках сточных вод заключается в том, что осадок разбавляют водой и всю массу приводят во вращательное движение, благодаря которому песок отделяется от осадка и выпадает на дно чашки.

Ход определения. В мензурку отбирают 250—500 мл осадка, в зависимости от предполагаемого содержания песка, в несколько приемов (5—6), каждый раз хорошо взбалтывают содержимое сосуда, в котором находится осадок. Из мензурки осадок переносят в фарфоровую чашку вместимостью 1 л и добавляют водопроводную воду в объеме, равном объему взятого осадка, причем частью воды несколько раз ополаскивают мензурку, чтобы смыть песок со дна; содержимое чашки перемешивают в течение 3 мин деревянной лопаточкой, после чего чашку оставляют в покое на 3 мин. Затем осадок переносят во вторую фарфоровую чашку такого же объема; на дне первой чашки остается осадок черного цвета в виде небольшого холмика, состоящий главным образом из песка и некоторого количества органического вещества.

В первую чашку вместе с осадком наливают небольшое количество воды, осадок перемешивают и верхний слой с легкой взвесью переносят во вторую чашку. Песок из первой чашки небольшим количеством воды смывают во взвешенную чашку вместимостью 100 мл. Разбавленный осадок, перенесенный во вторую чашку, вновь перемешивается в течение 3 мин, затем отстаивают 3 мин, жидкость сливают, а вторично выделенный песок переносят в ту же чашку вместимостью 100 мл; излишек воды выпаривают на водяной бане, оса-

док сушат в сушильном шкафу 2 ч, взвешивают на технических весах, прокаливают полчаса в муфельной печи и вновь взвешивают. Количество песка (%) пересчитывают на сухое вещество осадка по формуле

$$X = a \cdot 100 \cdot 100/(Vc),$$

где a — масса полученного прокаленного песка, г; V — объем осадка, взятый для анализа, мл; c — сухое вещество в 100 г осадка, г.

Определение остаточных загрязнений в загрузке песчаных фильтров для доочистки сточных вод. Ход определения. 50 г загрузки фильтра (песок или уголь), отобранной из разных глубин, помещают в широкогорлую коническую колбу вместимостью 100 мл с притертой пробкой. Добавляют 50 мл дистиллированной воды, закрывают пробкой и сильно встряхивают в течение 3 мин. Затем воду с загрязнениями сливают в стакан, а в колбу с навеской песка добавляют новую порцию чистой воды. Подобную операцию повторяют пять раз. Последняя вытяжка должна быть чистой. Соединенные вытяжки фильтруют через высушенный бумажный фильтр, сушат 3 ч при температуре 120° С и взвешивают.

Расчет. Остаточное загрязнение загрузки (мг/г) определяют по формуле

$$X = (a - b)/d,$$

где a — масса фильтра с осадком, мг; b — масса фильтра без осадка, мг; d — навеска загрузки, г.

Определение остаточных загрязнений прокаливанием. Ход определения. В тигле взвешивают 10 г песка и прокаливают в муфельной печи в течение 3 ч при температуре 700° С. Одновременно в той же пробе определяют гигроскопическую влажность. После 3 ч прокаливания тигель вынимают, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Расчет. Остаточные загрязнения (мг/г) вычисляют по формуле

$$X = a/b,$$

где a — масса прокаленного остатка, мг; b — абсолютно сухая навеска, г.

Примечание. Метод неприменим, если фильтр загружен горючими материалами (угольная крошка и т. д.).

ИЛОВАЯ ЖИДКОСТЬ

Летучие жирные кислоты и щелочность (по Бараш) определяют объемным методом. Метод основан на титровании иловой жидкости 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии индикаторов с различным переходом окраски при разном значении pH. С метиловым оранжевым (для усиления окраски добавлен краситель метиле-

новый синий), у которого окраска изменяется в интервале pH 3,1—4,4, определяют двууглекислые и углекислые соли, а также летучие жирные кислоты с метиловым красным, у которого окраска изменяется в интервале 4,4—6,2, определяют лишь двууглекислые и углекислые соли.

Реактивы. Соляная кислота, 0,1 н. водный раствор.

Смешанный индикатор. Готовят отдельно 0,1%-ный спиртовый раствор метиленового синего и 0,1%-ный водный раствор метилового оранжевого. Перед употреблением смешивают оба индикатора в равных объемах.

Ход определения. Сброженный осадок из метантенков фильтруют через складчатый бумажный фильтр, в фильтрате получают иловую жидкость.

В две конические колбы вместимостью по 100 мл отбирают по 10 мл иловой жидкости и 10 мл дистиллированной воды. В одну колбу добавляют пять капель смешанного индикатора и титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты до появления фиолетовой окраски. В другую колбу добавляют пять капель метилового красного и титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты до неисчезающей ярко-красновато-оранжевой окраски. Затем колбу с раствором нагревают до кипения для удаления углекислоты и раствор дотитровывают 0,1 н. раствором соляной кислоты до бледно-красновато-оранжевой окраски.

Расчет. Количество летучих жирных кислот (мг-экв/л) определяют по формуле

$$K = (a - b)\, 0{,}1 \cdot 1000/V,$$

щелочность иловой жидкости (мг-экв/л):

$$H = b \cdot 0{,}1 \cdot 1000/V,$$

где a — объем 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование иловой жидкости со смешанным индикатором, мл; b — объем 0,1 н. соляной кислоты, израсходованной на титрование с метиловым красным, мл; V — объем иловой жидкости, мл.

Ошибка метода 1%.

Азот аммонийных солей (по Крапивину). Принцип. Определение аммонийного азота основано на образовании гексаметилентетрамина при взаимодействии солей аммония с формалином. При этом выделяется минеральная кислота в количестве, эквивалентном находящимся в пробе аммонийным солям. Кислоту титруют раствором едкого натра, 1 мл которого соответствует 1 мг азота аммонийных солей. При подготовке пробы для осаждения углекислых солей добавляют хлористый барий.

Реактивы. Хлористый барий, 10%-ный водный раствор.

Едкий натр, насыщенный водный раствор. В чашке растворяют 770 г NaOH, переносят в литровый цилиндр, раствор доводят до 1 *л*, цилиндр закрывают пробкой и через несколько дней прозрачную жидкость, практически лишенную карбонатов, осторожно сливают с осадка.

Едкий натр, 0,0714 н. водный раствор. Свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной водой разбавляют 4,5 мл насыщенного раствора едкого натра до 1 *л*. Титр раствора устанавливают по 0,0714 н. раствору янтарной кислоты, 1 мл 0,0714 н. раствора NaOH соответствует 1 мг азота.

Янтарная кислота, 0,0714 н. раствор. В дистиллированной воде растворяют 0,8432 г янтарной кислоты $C_4H_6O_4$ и разбавляют в мерной колбе вместимостью 200 мл до метки.

Едкий натр, 0,2 н. водный раствор. 12—13 мл насыщенного раствора едкого натра доводят дистиллированной водой до 1 *л*.

Соляная кислота, 0,1 н. раствор.

Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

Формалин. 5 мл формалина, имеющегося в продаже, титруют 0,0714 н. раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Избыток кислоты (свыше 0,2—0,3 мл 0,0714 н. раствора NaOH на 5 мл формалина) нейтрализуют 40%-ным раствором NaOH. Выпавший осадок отфильтровывают через складчатый фильтр и вновь проверяют реакцию формалина. Раствор хранят в склянке, закрытой резиновой пробкой.

Ход определения. В мерную колбу объемом 200 мл, наполовину заполненную дистиллированной водой, вносят 10 мл иловой жидкости, 7—10 капель фенолфталеина, 10 мл 10%-ного водного раствора хлористого бария, осторожно перемешивают вращательным движением, чтобы осадить углекислые соли, добавляют 10 мл 0,2 н. раствора едкого натра, доливают до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой, хорошо перемешивают и дают выпавшему осадку осесть.

На следующий день жидкость отфильтровывают, причем первые порции фильтрата отбрасывают, отбирают пипеткой 100 мл жидкости в коническую колбу вместимостью 250 мл, нейтрализуют 0,1 н. раствором соляной кислоты до обесцвечивания, добавляют 1—2 капли фенолфталеина и немного 0,0714 н. раствора едкого натра до слаборозового окрашивания. После этого прибавляют 5 мл формалина и титруют 0,0714 н. раствором едкого натра до появления слабо-розового окрашивания (такого же как и в подготовленной пробе). Затем в оттитрованную пробу добавляют еще 5 мл формалина и осторожно титруют 0,0714 н. раствором едкого натра до слабо-розового окрашивания. При содержании аммонийного азота меньше 20 мг/л метод неприменим.

Расчет. Количество аммонийного азота (мг/л) определяют по формуле

$$X = (a - b)\, K \cdot 200 \cdot 1000/(V \cdot 100),$$

где a — объем 0,0714 н. раствора щелочи, израсходованного на титрование пробы иловой воды, мл; b — объем 0,0714 н. раствора щелочи, израсходованного на 5 мл формалина, мл; K — поправочный коэффициент к титру раствора щелочи; V — объем иловой жидкости, мл.

АКТИВНЫЙ ИЛ И ОСАДОК

Влажность. В фарфоровую чашку для выпаривания, предварительно взвешенную с точностью до 0,01 г, наливают в несколько приемов (хорошо перемешивая) около 100 мл осадка. Чашку с осадком взвешивают на технических весах. Затем выпаривают на водяной бане, сушат в сушильном шкафу 30 мин при температуре 105° С, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают.

Расчет. Влажность осадка (%) вычисляют по формуле

$$X = (b - d)\, 100/q,$$

где q — навеска осадка, г; b — масса чашки с осадком, г; d — масса чашки с сухим осадком, г.

Ускоренное определение влажности. Метод состоит в высушивании небольшой навески осадка между двумя мощными лампами.

Две электрические лампы (мощностью каждая по 200 Вт) с отражателями из белой жести, изготовленными в виде конуса, закрепляют на штативе в вертикальной плоскости. Между лампами помещают асбестовую сетку 200×200 мм. Расстояние между лампами определяют опытным путем так, чтобы время нагрева соответствовало оптимальной температуре асбестовой сетки:

Время, с	Температура, °С	Время, с	Температура, °С
0	20	180	118
30	37	210	128
60	53	240	139
90	71	270	145
120	87	300	160
150	105		

Перед началом работы прибор прогревают в течение 5 мин. Навеску осадка в 10 г распределяют ровным слоем по дну (оно должно быть плоским) алюминиевой чашки диаметром 90—100 и высотой 10—12 мм. Чашку с навеской ставят на асбестовую сетку между лампами и высушивают в течение 20—30 мин. После этого чашку снимают с сетки и покрывают часовым стеклом. При конденсации

влаги на стекле навеску сушат еще 1—2 мин. По окончании сушки пробу охлаждают под стеклом 1,5—2 мин и взвешивают.

Расчет. Влажность осадка (%) определяют по формуле

$$X = (a - b)\ 10,$$

где a — масса чашки с сырым осадком, г; b — масса чашки с высушенным осадком, г.

Гигроскопическая влажность. В стеклянный бюкс с крышкой, предварительно высушенный в течение 2 ч в сушильном шкафу при температуре 105° С и охлажденный в эксикаторе, взвешивают 1 г средней пробы воздушно-сухого осадка в точностью до 0,0001 г. Навеску сушат в течение 5 ч в сушильном шкафу при температуре 105° С, помещая бюкс с навеской на одной высоте с концом термометра. По окончании сушки бюкс закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Расчет. Гигроскопическую влажность (%) определяют по формуле

$$p = (a - b)\ 100/q,$$

где q — навеска осадка, г; a — масса бюкса с осадком до сушки, г; b — масса бюкса с осадком после сушки, г.

Зольность. В фарфоровый тигель, предварительно прокаленный при температуре 600° С в муфельной печи и взвешенный после охлаждения в эксикаторе, отвешивают 1 г средней пробы воздушно-сухого осадка с точностью до 0,0001 г.

Тигель с навеской прикрывают крышкой и ставят на электрическую плитку с асбестовой сеткой для озоления осадка в вытяжном шкафу. Озоление ведут осторожно, чтобы осадок частично не улетел с газами, образующимися при сгорании пробы. По окончании озоления тигель прокаливают до постоянной массы в муфельной печи при 600° С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Одновременно определяют гигроскопическую влажность.

Зольность осадка выражают в процентах по отношению к абсолютно сухому веществу.

Расчет. Зольность осадка (%) вычисляют по формуле

$$X = (b - c)\ 100 \cdot 100/[q\ (100 - p)],$$

где p — гигроскопическая влажность осадка, %, b — масса тигля с навеской после прокаливания, г; c — масса тигля, г; q — навеска осадка, г.

Вещества, экстрагируемые эфиром и смесью спирта с бензолом. Принцип. Определение основано на извлечении из осадка и активного ила жироподобных веществ исчерпывающей экстракцией органическими растворителями.

Аппаратура. Аппарат Сокслета.

Реактивы. Безводный этиловый эфир. Для его получения эфир сушат чистой негашеной известью или прокаленным хлористым кальцием. Склянку с эфиром закрывают хлоркальциевой трубкой. Через сутки эфир профильтровывают и добавляют новую порцию извести или хлористого кальция. Операцию повторяют 2—3 раза. Обезвоженный эфир сохраняют в склянке, закрытой пробкой с хлоркальциевой трубкой.

Смесь спирта с бензолом. Этиловый спирт и бензол смешивают в соотношении 1 : 1 по объему.

Ход определения. В стеклянном бюксе взвешивают 2 г средней пробы осадка. Навеску высыпают на фильтр или кусочек фильтровальной бумаги размером 80×80 мм и бюкс вновь взвешивают. Бумагу с навеской завертывают пакетиком, перевязывают обезжиренной ниткой, кладут в бумажный патрон, прикрывают кусочком гигроскопической обезжиренной ваты и помещают в экстрактор аппарата Сокслета. Колбу аппарата взвешивают. Наливают 100 мл безводного серного эфира непосредственно в экстрактор, присоединяют к обратному холодильнику и оставляют стоять на 16—20 ч. На другой день содержимое экстрактора переносят в колбу, отгоняют эфир и вновь оставляют на 8—10 ч. Операцию повторяют несколько раз (4—5).

По окончании экстракции колбу с эфирной вытяжкой снимают, к экстрактору присоединяют вторую, предварительно взвешенную колбу с 100 мл смеси спирта с бензолом. Экстрагируют в течение 16—20 ч несколько раз. Для проверки полноты извлечения жироподобных веществ на чистую фильтровальную бумагу наносят каплю экстракта, взятого над патроном, после его испарения на бумаге не должно оставаться масляного пятна.

По окончании экстрагирования из обеих колб отгоняют растворители. Колбы с осадками сушат в течение 2 ч в сушильном шкафу при температуре 105° С (желательно в токе углекислого газа), охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Расчет. Жироподобные вещества, извлеченные эфиром (в процентах на абсолютно сухое вещество), определяют по формуле

$$X = M \cdot 100 \cdot 100/q\ (100 - p).$$

Жироподобные вещества, извлеченные смесью спирта с бензолом (в процентах на абсолютно сухое вещество), вычисляют по следующей формуле

$$Y = H \cdot 100 \cdot 100/q\ (100 - p),$$

где q — навеска осадка, г; p — гигроскопическая влажность осадка, %; M — масса веществ, извлеченных эфиром, г; H — масса веществ, извлеченных смесью спирта с бензолом, г.

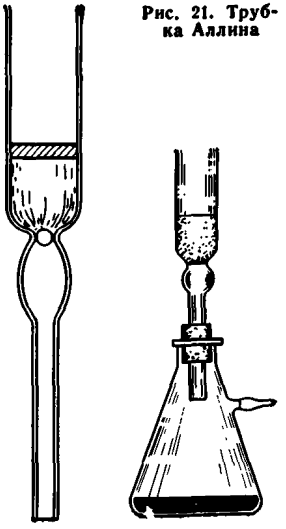


Рис. 21. Трубка Аллина

При необходимости результат пересчитывают на абсолютно сухое беззольное вещество.

Углеводы. Принцип. В осадке и активном иле углеводы представлены полисахаридами. Метод основан на разделении полисахаридов по степени их гидролиза кислотами и определении редуцируемого сахара по Бертрану.

Аппаратура. Стеклянный фильтр № 1 или № 2 или тигель Гуча с очищенным асбестом. Трубка Аллина (рис. 21). Склянка Бунзена. Насос Комовского или водоструйный насос.

Реактивы. Соляная кислота, 2%-ный водный раствор.

Серная кислота, 80%-ный водный раствор.

Этиловый спирт, 95%.

Серный эфир.

Свинцовый глет в порошке.

Уксуснокислый свинец, 40%-ный водный раствор.

Сернокислый натрий, 10%-ный водный раствор.

Углекислый натрий.

Асбест для тиглей Гуча.

Ход определения. В стеклянный бюкс с точностью до 0,0001 г отвешивают 1 г средней пробы осадков или активного ила. Навеску переносят в коническую колбу и заливают 100 мл 2%-ного раствора соляной кислоты.

К колбе присоединяют обратный холодильник, погружают ее в кипящую водяную баню и нагревают 3 ч. По окончании нагревания дают гидролизату немного отстояться и в горячем состоянии фильтруют через тигель Гуча с асбестом.

Асбест перед употреблением обрабатывают концентрированной соляной кислотой, промывают дистиллированной водой и высушивают. Сначала отфильтровывают жидкость, затем в тигель переносят с горячей водой осадок, который промывают несколько раз горячей водой, и, отсоединив колбу Бунзена с фильтратом и присоединив другую, по 2 раза наполняют тигель сначала спиртом, потом эфиром. Фильтрат и промывные воды выливают в фарфоровую чашку для выпаривания, добавляют примерно 0,1 г глета, и на кипящей водяной бане выпаривают жидкость до объема 40—50 мл. Затем жидкость

переносят с горячей водой в мерную колбу объемом 100 мл и прибавляют по каплям 40%-ный водный раствор уксуснокислого свинца до прекращения выпадения осадка. Раствор в колбе доводят до метки и фильтруют. Из фильтрата отбирают 40 мл в мерную колбу вместимостью 50 мл и для удаления избытка свинца прибавляют по каплям 10%-ный водный раствор сернокислого натрия до прекращения выпадения осадка. Раствор в колбе доводят до метки, фильтруют через бумажный фильтр, отбирают 20 мл фильтрата в коническую колбу и определяют сахар по Бертрану.

Найденное по таблице Бертрана (табл. 5) количество редуцирующего сахара умножают на величину, обратную разведению

Таблица 5. **Определение восстанавливающих сахаров по Бертрану**

Медь, мг	Глюкоза, мг									
	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
5	2,25	2,33	2,42	2,5	2,54	2,58	2,62	2,65	2,69	2,73
6	2,8	2,9	3	3,06	3,11	3,17	3,22	3,28	3,33	3,39
7	3,44	3,5	3,56	3,61	3,67	3,72	3,78	3,83	3,89	3,94
8	4	4,05	4,1	4,15	4,2	4,25	4,3	4,35	4,4	4,45
9	4,5	4,55	4,61	4,66	4,71	4,76	4,82	4,87	4,92	4,97
10	5,01	5,07	5,15	5,19	5,24	5,3	5,36	5,43	5,50	5,55
11	5,59	5,64	5,68	5,73	5,77	5,82	5,86	5,91	5,96	6
12	6,06	6,11	6,17	6,22	6,28	6,33	6,39	6,45	6,5	6,55
13	6,6	6,64	6,68	6,73	6,77	6,82	6,86	6,9	6,95	7
14	7,05	7,1	7,15	7,2	7,25	7,3	7,35	7,4	7,45	7,5
15	7,55	7,6	7,65	7,7	7,75	7,8	7,85	7,9	7,95	8
16	8,06	8,1	8,15	8,2	8,25	8,3	8,35	8,4	8,45	8,5
17	8,56	8,61	8,67	8,72	8,78	8,83	8,89	8,94	9	9,04
18	9,07	9,11	9,15	9,19	9,23	9,27	9,31	9,35	9,39	9,43
19	9,46	9,5	9,54	9,58	9,62	9,65	9,69	9,73	9,77	9,82
20	9,85	9,89	9,93	9,96	10	10,05	10,1	10,15	10,2	10,25
21	10,3	10,35	10,4	10,45	10,5	10,55	10,6	10,65	10,7	10,75
22	10,8	10,85	10,9	10,95	11	11,05	11,11	11,16	11,21	11,26
23	11,32	11,37	11,42	11,47	11,53	11,58	11,63	11,69	11,74	11,79
24	11,84	11,9	11,95	12	12,05	12,1	12,15	12,20	12,25	12,3
25	12,35	12,4	12,45	12,5	12,55	12,6	12,65	12,7	12,75	12,8
26	12,85	12,9	12,95	13	13,05	13,1	13,15	13,2	13,25	13,3
27	13,35	13,4	13,45	13,5	13,55	13,6	13,65	13,7	13,75	13,8
28	13,85	13,9	13,95	14	14,05	14,11	14,16	14,21	14,26	14,32
29	14,37	14,42	14,47	14,53	14,58	14,63	14,69	14,74	14,79	14,84
30	14,9	14,95	15	15,05	15,1	15,15	15,2	15,25	15,3	15,35
31	15,4	15,45	15,5	15,55	15,6	15,65	15,7	15,75	15,8	15,85
32	15,9	15,95	16	16,05	16,1	16,15	16,2	16,25	16,3	16,35
33	16,4	16,45	16,5	16,55	16,6	16,65	16,7	16,75	16,8	16,85
34	16,9	16,95	17	17,05	17,1	17,15	17,2	17,25	17,3	17,35
35	17,4	17,45	17,5	17,55	17,6	17,65	17,7	17,75	17,8	17,85
36	17,9	17,95	18	18,05	18,11	18,16	18,22	18,26	18,32	18,37

$100 \cdot 50/(40 \cdot 20) = 6{,}25$ и на коэффициент 0,9. Произведение равно количеству геми-целлюлозы в миллиграммах во взятой для анализа навеске. Для определения в пробе содержания альфа-целлюлозы осадок в тигле Гуча сушат в течение 15 мин в сушильном шкафу при температуре 50—60° С. Осадок с прилипшими частицами асбеста переносят в колбу, в которой производился гидролиз соляной кислотой. Осадок осторожно разминают стеклянной палочкой, обливают 10 мл 80%-ным водным раствором серной кислоты и оставляют на 2,5 ч при комнатной температуре. Затем в колбу наливают 150 мл дистиллированной воды, присоединяют к колбе обратный холодильник, погружают ее в кипящую водяную баню и нагревают 5 ч.

После гидролиза содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу объемом 200 мл и доводят объем водой до метки. Перемешав содержимое колбы, в коническую колбу отбирают 20 мл фильтрата, нейтрализуют двууглекислым натрием и определяют сахар по Бертрану.

Найденное по табл. 5 количество редуцирующего сахара умножают на величину разведения (200 : 20 = 10) и на коэффициент 0,9. Произведение соответствует количеству альфа-целлюлозы (мг) во взятой для анализа навеске.

Расчет. Содержание альфа-целлюлозы в пересчете на абсолютно сухое вещество (%) определяют по формуле

$$X = M \cdot 100 \cdot 100/[q\ (100 - p)],$$

Содержание геми-целлюлозы в пересчете на абсолютно сухое вещество вычисляют по формуле

$$Y = H \cdot 100 \cdot 100/[q\ (100 - p)],$$

где q — навеска средней пробы осадка, мг; p — гигроскопическая влажность, %; M — альфа-целлюлоза в навеске пробы, мг; H — геми-целлюлоза в навеске средней пробы, мг.

При необходимости результат пересчитывают на абсолютно сухое беззольное вещество.

Определение сахара по Бертрану. Принцип. Метод основан на определении объемным способом закиси меди, получаемой из солей окиси меди в присутствии редуцирующих сахаров. Закись меди в присутствии серной кислоты окисляется окисным железом, восстанавливая трехвалентное железо в двухвалентное:

$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 2FeSO_4 + H_2O.$$

Количество образовавшейся закисной соли железа вычисляют по окислению его марганцовокислым калием:

$$10\ FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Аппаратура. Стеклянный фильтр № 4 или трубка Аллина с асбестовым фильтром (рис. 19). Последняя представляет собой трубку, подобную хлоркальциевой, диаметром в верхней части 20—22 мм, длиной около 6 см, сужающуюся книзу до 5 мм и переходящую непосредственно в коническое или шаровидное расширение диаметром 12—15 мм, которое переходит в трубку диаметром около 8 мм и длиной около 8 см. В отверстие между верхней частью трубки и расширением помещают стеклянный шарик диаметром 7—10 мм, затем — волокна мягкого асбеста и слегка уплотняют. Толщина слоя асбеста около 3 мм. Затем путем декантирования взвеси волокнистого асбеста отделяют наиболее мелкие частицы измельченного асбеста толщиной 1—2 мм, используемые в качестве последнего, верхнего слоя. Оба слоя укладывают при отсасывании по возможности ровно. Собственно фильтром является верхний слой, а оба других служат преимущественно для поддержки. Хорошо приготовленный асбестовый фильтр должен пропускать воду с достаточной быстротой. При умеренном разрежении слой воды над фильтром должен стекать за 1 мин. Правильно изготовленный фильтр служит для нескольких сот определений.

Реактивы. Сульфат меди. В 1 л кипяченой дистиллированной воды растворяют 40 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Сегнетовая соль. В 1 л кипяченой дистиллированной воды растворяют 200 г сегнетовой соли (калий-натрий виннокислый $C_4H_4O_6 \cdot KNa \cdot 4H_2O$) и 150 г едкого натра. Раствор следует хранить в темноте, так как на свету винная кислота разлагается.

Железоаммониевые квасцы. В 1 л дистиллированной воды растворяют 86 г железоаммониевых квасцов $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и 109 мл серной кислоты (плотность 1,84 г/см^3). Перед употреблением следует проверить отсутствие в растворе соли закисного железа, для чего прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до появления очень слабой розовой окраски (к 20 мл прибавляют 1—2 капли 0,1 н. раствора $KMnO_4$).

Перманганат калия. В кипяченой дистиллированной воде растворяют 3,16 г $KMnO_4$ и доводят до 1 л, 1 мл точно 0,1 н. раствора соответствует 6,36 мг меди.

Ход определения. В коническую колбу объемом 150 мл помещают 20 мл раствора, в котором надо определить сахар. Добавляют 20 мл раствора медного купороса и 20 мл раствора сегнетовой соли. Колбу нагревают на электрической плитке до кипения и кипятят ровно 3 мин. Затем красному осадку закиси меди дают осесть, а синюю жидкость декантацией сливают и при разрежении отфильтровывают через асбест, положенный в стеклянный фильтр № 3 или № 4 или в трубку Аллина.

Осадок закиси меди по возможности не переносят на фильтр, а оставляют в колбе, где его промывают горячей водой, дают отстояться, после чего воду декантируют. Осадок промывают 3—4 раза. Во время фильтрации не следует жидкость отсасывать до конца; некоторое количество воды необходимо оставлять в фильтре над осадком во избежание окисления закиси меди. По окончании промывания осадка фильтр переносят на другую колбу для отсасывания. К промытому осадку постепенно прибавляют 10 мл раствора железоаммониевых квасцов. После растворения закиси меди раствор сливают, верхний слой асбеста разрыхляют стеклянной палочкой, чтобы на фильтре растворилась вся закись меди.

Раствор отсасывают и, чтобы на фильтре совершенно не осталось следов закиси меди, фильтр промывают 2—3 раза раствором железоаммониевых квасцов по 2—3 мл и еще несколько раз холодной дистиллированной водой. По окончании промывания фильтра жидкость в колбе для отсасывания тотчас титруют 0,1 н. раствором марганцовокислого калия до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1—2 мин.

Определение сахара должно длиться не более 15—20 мин. Объем 0,1 н. раствора марганцовокислого калия (мл), израсходованного на титрование, умножают на коэффициент и на 6,36. По произведению узнают, сколько было восстановлено меди исследуемым раствором. По таблице находят, скольким миллиграммам глюкозы соответствует найденное количество меди.

Определение сахара по Бертрану с центрифугированием. Если после кипячения 20 мл раствора сахара с фелинговой жидкостью фильтрация затруднена из-за образования коллоидных веществ, то раствор охлаждают примерно до 60° С и вместе с взмученным осадком переносят в центрифужную пробирку объемом 100 мл. Добавляют промывную теплую воду, которой смывали осадок закиси меди с колбы. Если осадок закиси меди частично плавает на поверхности, в пробирку следует прибавить немного этилового спирта, осадок осядет на дно. Так же поступают, если осадок остается на поверхности после центрифугирования в течение 3 мин. Жидкость декантируют по стеклянной палочке, осадок на дне центрифужной пробирки промывают 2—3 раза теплой водой. При этом каждый раз осадок взмучивают и затем центрифугируют. Промывные воды сливают декантацией. К отмытому осадку приливают раствор железоаммониевых квасцов, растворяют осадок и в этой же пробирке титруют жидкость марганцовокислым калием. Этим методом можно одновременно вести четыре определения сахара.

Общий азот (Микрокъельдаль). Принцип (см. с. 42).

Аппаратура. Прибор для микроопределения азота состоит из парообразователя, сосуда для стока отработанной пробы, основ-

ного сосуда для отгонки аммиака и холодильника (рис. 22). Парообразователем может служить обычная колба с водой, подкисленной серной кислотой, закрытая пробкой с длинной предохранительной трубкой, доходящей до дна. Для равномерного кипения в колбу кладут несколько кусочков пемзы. Парообразователь соединяют каучуковой трубкой с цилиндрическим сосудом, служащим для сливания жидкости после отгонки аммиака. Через основной сосуд проходит согнутая на конце трубка, в которой имеется воронка с краном для вливания исследуемой пробы и щелочи. Сосуд через шариковый дефлегматор с каплеуловителем соединен с холодильником, имеющим форштос из тугоплавкого стекла. Прибор перед отгонкой пропаривают 15—20 мин.

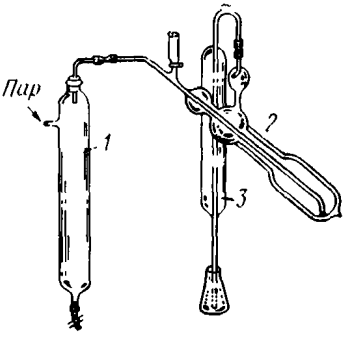


Рис. 22. **Аппарат для определения азота (Микрокьельдаль)**

Реактивы. Едкий натр, 33%-ный водный раствор.

Серная кислота, 0,0714 н. водный раствор.

Едкий натр, 0,0714 н. водный раствор.

Смешанный индикатор метилрот-метиленблау. К 100 мл 0,1%-ного спиртового раствора метилрота добавляют 25 мл 0,1%-ного спиртового раствора метиленблау. Смесь следует хранить в склянке из темного стекла. Перед употреблением смешивают один объем исходной смеси с одним объемом спирта (90%) и двумя объемами дистиллированной воды без углекислого газа. К полученному раствору добавляют 0,1 н. раствор щелочи (NaOH) до перехода окраски в коричневато-фиолетовую. Точка перехода указанной окраски в ярко-зеленую наступает при pH около 5,5.

Размельченная смесь сернокислой меди и сернокислого калия, взятых в соотношении 1 : 1 по массе.

Ход определения. После сжигания осадка и охлаждения колбы Кьельдаля содержимое ее переносят количественно в мерную колбу вместимостью 100 мл, отбирают 10 мл и переносят в сосуд *2* через припаянную к трубке воронку. Воронку несколько раз ополаскивают небольшими количествами дистиллированной воды, после чего через нее вливают 8 мл 33%-ного водного раствора едкого натра. Воронку опять смывают небольшим количеством воды и закрывают кран. Общий объем жидкости в сосуде *2* не должен превышать 50 мл. До приливания щелочи конец трубки холодильника

должен быть опущен в коническую колбу с 0,0714 н. раствором серной кислоты. В колбу помещают от 10 до 20 мл кислоты в зависимости от ожидаемого количества азота. К сосуду *1* присоединяют предварительно нагретый парообразователь и отгоняют аммиак в течение 10—15 мин. Нижний конец трубки холодильника, погруженный в кислоту, вынимают из нее незадолго до окончания отгонки, опуская коническую колбу-приемник и держат над жидкостью последние минуты отгонки.

По окончании перегонки на несколько секунд прерывают сообщение сосуда *1* с парообразователем, зажимая каучуковую трубку зажимом. В результате охлаждения пара в сосуде создается разрежение и вся жидкость из основного сосуда *2* по трубке перетечет в сосуд *1*, из которого ее затем сливают.

Конец трубки холодильника споласкивают и начинают титровать кислоту из бюретки 0,0714 н. раствором щелочи в присутствии смешанного индикатора метилрот-метиленблау. Для внесения поправки на реактивы проводят холостой опыт.

Расчет (см. с. 44).

Белковый азот. Принцип. Количественное определение белков в осадке и активном иле основано на осаждении их из слабокислого раствора гидратом окиси меди по Барштейну и определении белкового азота по Кьельдалю. Найденное количество белкового азота пересчитывают на белок умножением на коэффициент 6,25, принимая, что в белках осадка и активного ила содержится в среднем 16% азота.

Реактивы. Сернокислая медь, 10%-ный водный раствор.

Едкий натр, 2,5%-ный водный раствор.

Хлористый барий, 5%-ный водный раствор.

Все реактивы для определения азота по Кьельдалю.

Ход определения. В стеклянный бюкс с точностью до 0,0001 г отвешивают 2 г средней пробы осадка или активного ила. Навеску высыпают в стеклянный стакан, бюкс вновь взвешивают.

Пробу в стакане обливают 50 мл горячей воды и нагревают до кипения. Прибавляют 20 мл 10%-ного водного раствора сернокислой меди и 20 мл 2,5%-ного водного раствора едкого натра. Смесь перемешивают и оставляют на 1—1,5 ч при комнатной температуре. В отстоявшейся жидкости обязательно должен быть избыток медной соли. После отстаивания осадка жидкость фильтруют через бумажный фильтр, осадок промывают несколько раз горячей водой декантацией, затем переносят на фильтр и промывают горячей водой до изчезновения в промывных водах иона SO_4^{2+} (реакция с хлористым барием). Фильтр с осадком подсушивают в сушильном шкафу при температуре 50—60° С и переносят в колбу Кьельдаля для сжигания, добавляют 20 мл серной кислоты (плотность 1,84 г/см^3) и 1 г смеси

сернокислой меди и сернокислого калия в качестве катализатора. Смесь оставляют на 2—3 ч при комнатной температуре, после чего сжигают. По окончании сжигания колбу Кьельдаля охлаждают и содержимое колбы переносят в мерную колбу объемом 200 мл, из которой отбирают 10 мл для определения азота по Кьельдалю. Содержание белков (% на абсолютно сухое вещество) определяют по формуле

$$X = (a - b)\ 100 \cdot 6{,}25/(q - qp/100),$$

где a — объем 0,0714 н. раствора едкого натра, пошедшего на титрование 0,1 н. раствора серной кислоты, мл; b — объем 0,0714 н. раствора едкого натра, пошедшего на титрование избытка взятой кислоты (с поправкой на реактивы), мл; q — навеска средней пробы осадка, г; p — гигроскопическая влажность средней пробы осадка, %.

При необходимости результат пересчитывают на беззольное вещество.

Фосфор (по Лоренцу). Принцип. Метод основан на получении в строго определенных условиях нерастворимого осадка фосфорномолибденовокислого аммония.

Реактивы. Сульфатмолибденовая жидкость. В 1 л азотной кислоты (плотность 1,36—1,37 г/см³) растворяют 100 г сухого сернокислого аммония. В горячей воде растворяют 300 г сухого молибденового аммония, охлаждают, переносят в мерную колбу объемом 1 л, доливают раствор до метки и вливают его тонкой струей при помешивании в раствор сульфата аммония в азотной кислоте. Смесь оставляют на 48 ч при комнатной температуре, затем фильтруют через плотный кислотоустойчивый фильтр и сохраняют на холоде и в темноте.

Азотная кислота, содержащая серную кислоту. В 1 л азотной кислоты (плотность 1,2 г/см³) добавляют 30 мл серной кислоты (плотность 1,84 г/см³) при температуре 15° С.

Азотнокислый аммоний, 2%-ный водный раствор. Если раствор не имеет слабокислой реакции, то его подкисляют несколькими каплями азотной кислоты.

Спирт этиловый ректифицированный, ГОСТ 5962—67.

Диэтиловый эфир, не содержащий спирта и воды и не дающий щелочной реакции. В 150 мл эфира растворяют 1 мл воды при температуре 15° С, раствор должен оставаться прозрачным.

Ход определения. Для определения в осадке фосфатов обычно используют раствор, оставшийся в мерной колбе после определения общего азота. Раствор фильтруют через бумажный фильтр с синей лентой, и для анализа берут 50 мл в стакан объемом 300—400 мл. Если указанного раствора нет, то 1 г средней пробы осадка переносят в колбу Кьельдаля, добавляют 10 мл смеси крепкой серной и азотной кислот (1 : 1), нагревают до получения прозрачного

желтоватого раствора. Раствор переносят в мерную колбу объемом 100 мл, после охлаждения доводят до метки, фильтруют и отливают 50 мл в стеклянный стакан для осаждения фосфорной кислоты по Лоренцу. Для этого к 50 мл фильтрата добавляют 25 мл смеси азотной и серной кислот. Жидкость нагревают на электрической плитке с асбестовой сеткой до появления первых пузырьков, снимают с плитки, несколько секунд взбалтывают кругообразным движением стакана, чтобы стенки стакана не были слишком перегреты, тотчас вливают в середину жидкости мерным цилиндром 50 мл сульфатмолибденовой жидкости и оставляют стоять, покрыв стакан стеклом.

Не позже чем через 5 мин после прибавления сульфатмолибденового реактива энергично взбалтывают жидкость в течение 30 с. Через 12—18 ч осадок фильтруют через стеклянный фильтр Нутча № 3 или № 4, применяя водоструйный насос или насос Комовского. Перед фильтрацией дно тигля покрывают кружком беззольного фильтра с синей лентой и тигель взвешивают с точностью до 0,0001 г. После фильтрации немедленно приступают к промыванию осадка: сначала 4 раза 2%-ным водным раствором азотнокислого аммония, перенося весь осадок из стакана в тигель; затем наполняют тигель спиртом один раз полностью и два раза до половины. Промывание оканчивают, наполняя тигель эфиром один раз доверху и два раза до половины для высушивания осадка. Каждую новую порцию эфира необходимо приливать тотчас после удаления предыдущей, иначе быстро высыхающий осадок в мелкораздробленном состоянии может при следующей фильтрации легко пройти через фильтр. Тигель вытирают снаружи досуха и сушат 30 мин при температуре 45° С, после чего немедленно взвешивают.

Расчет. Содержание фосфора (в пересчете на P_2O_5) в абсолютно сухом веществе определяют по формуле

$$X = a \cdot 100 \cdot 0{,}03295/(q - qp/100),$$

где a — масса осадка фосфорномолибденового аммония; г; q — навеска средней пробы осадка, г; p — гигроскопическая влажность средней пробы, осадка, %.

Удельное сопротивление осадка. Принцип. Удельным сопротивлением называется сопротивление единицы массы осадка, приходящееся на единицу площади фильтра при определенном постоянном давлении.

Аппаратура. Мерный цилиндр вместимостью 100—200 мл с ценой деления 1 мл. Воронка Бюхнера. Колба Бунзена объемом 0,5—1 л. Ртутный манометр. Вакуумный насос (насос Комовского). Секундомер.

Ход определения. На дно воронки Бюхнера укладывают промытую слегка смоченную водой фильтровальную ткань (хлопчатобумажную, синтетическую или шерстяную), вырезанную по диаметру воронки, или двойной бумажный фильтр, и присасывают насосом (рис. 23). При закрытом запорном кране на резиновом шланге прибора создают насосом желаемое разрежение в пределах 400—500 мм рт. ст. Затем в воронку наливают 100—200 мл хорошо перемешанного осадка, открывают кран, доводят осторожно вакуум до требуемой величины и включают секундомер. Резко повышать вакуум не следует, так как это может привести к спрессовыванию кэка и, следовательно, к увеличению сопротивления. Дальнейшее фильтрование производят при постоянном вакууме. Количество образовавшегося фильтрата измеряют в цилиндре каждую минуту в течение 10 мин, затем каждые 2 мин в течение 10 мин, а при фильтровании сырых или коагулированных осадков — каждые 30 с в течение 3 мин, затем каждую минуту в течение последующих 5—10 мин. Продолжительность фильтрации зависит от скорости отдачи воды осадком. Надо стремиться получить большее количество отсчетов, но не следует увеличивать время фильтрации более 20 мин. Для сопоставления данных по различным осадкам удельное сопротивление определяют при одном и том же постоянном давлении.

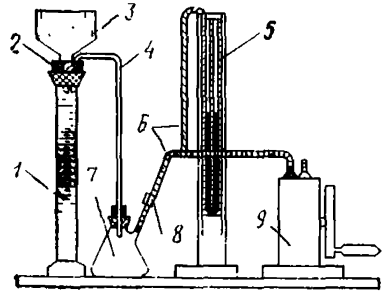


Рис. 23. Прибор для определения степени коагуляции осадка
1 — мерный цилиндр объемом 250 мл; *2* — резиновая пробка; *3* — воронка Бюхнера; *4* — металлическая трубка; *5* — ртутный манометр; *6* — резиновый шланг; *7* — колба Бунзена; *8* — запорный кран; *9* — насос Камовского или водоструйный насос

Результаты измерений записывают в следующем виде:

T, с	V_1, см³	$V=V_1-V_0$	T/V	T, с	V_1, см³	$V=V_1-V_0$	T/V
0	60	—	—	480	114	54	8,9
60	76	16	3,74	540	118	58	9,31
120	85	25	4,8	600	122	62	9,67
180	91	31	5,81	720	128	68	10,6
240	97	37	6,5	840	132	72	11,62
300	102	42	7,15	960	135	75	12,8
360	106	46	7,84	1080	137	77	14
420	111	51	8,23	1200	139	79	15,2

Примечание: T — время фильтрации; V_0 — начальный объем, V_1 — последующие объемы.

Расчет:

$$r = 2PF^2b/(\eta C),$$

где r — удельное сопротивление фильтрации, см/г; P — давление, при котором происходит фильтрация, гс/(см·с²); F — площадь фильтра, см²; η — вязкость фильтрата, г/(см·с); C — концентрация осадка, г/см³; b — тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах T/V и V, с/см⁶.

Значение b определяют графически, для чего строят график по данным измерений фильтрата. Зависимость между величинами T/V и V должна быть прямолинейной. Практически в начальной и конечной стадии фильтрации наблюдаются отклонения, поэтому прямую следует проводить по средним точкам, соответствующим равномерной фильтрации. Значение b берут в трех произвольно взятых промежутках времени.

Пример. Дано $F=50{,}24$ см², $p = 400$ мм рт. ст.; $b = 0{,}133$ с/см⁶; $C = 0{,}0643$ г/см³. При 20° С 1 мм рт. ст. соответствует произведению 0,1 см·13,5461 г/см³·981 см/с² = 1328,87 г/(см·с²). Вязкость фильтрата принимают равной вязкости воды 0,01 г/(см·с). Удельное сопротивление $r = 2\cdot400\cdot1328{,}87\cdot50{,}24^2\cdot0{,}133\ (0{,}01\cdot0{,}0643) = 55{,}5\cdot10^{10}$ см/г.

Чем больше величина удельного сопротивления, тем меньше скорость отдачи воды у осадка.

Определение степени коагуляции осадка. При выборе коагулянта кроме значения удельного сопротивления осадка необходимо знать влажность кэка, производительность вакуум-фильтра, качество фильтрата и др. С целью приближения условий опыта к производственным предложена погружная воронка, представляющая собой цилиндр с конусным окончанием и перфорированным дном. Дно цилиндра затягивают фильтровальной тканью, воронку погружают в слой осадка и подключают к вакуумному насосу. Через 1,5 мин воронку вынимают из осадка и слой налипшего на фильтровальную ткань кэка подсушивают 3 мин на воздухе. Степень коагуляции определяют по количеству и качеству фильтрата и по толщине слоя кэка, налипшего на фильтровальную ткань. Чтобы найти производительность лабораторного вакуум-фильтра необходимо взвесить кэк, определить его влажность и количество сухого вещества, снятого с вакуум-фильтра. Производительность вакуум-фильтра [кг/(м²·ч)] вычисляют по формуле

$$X = a/(bc),$$

где a — сухое вещество, снятое с вакуум-фильтра, за вычетом сухого вещества коагулянтов, кг; b — площадь фильтровальной ткани погружной воронки (лабораторного вакуум-фильтра), м²; c — продолжительность фильтроцикла, ч.

Определение активности коагулянтов. *Хлорное железо.* Для коагуляции осадка следует пользоваться 10%-ным раствором хлорного железа. Концентрацию раствора, находящуюся в прямой зависимости от плотности, проверяют ареометром при приготов-

лении раствора. Кривую зависимости плотности раствора хлорного железа от концентрации строят по опытным данным.

Известь. Реактивы. Соляная кислота, 2 н. водный раствор. Метиловый оранжевый, насыщенный водный раствор.

Ход определения. 25 мл известкового молока помещают в колбу Эрленмейера объемом 200 мл, добавляют несколько капель насыщенного раствора метилоранжа и титруют 2 н. раствором соляной кислоты до розоватого окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. Концентрацию извести (%) определяют по формуле

$$X = a \cdot 2 \cdot 0{,}028\ K \cdot 100/V,$$

где a — объем 2 н. водного раствора соляной кислоты, пошедшей на титрование извести, мл; K — поправочный коэффициент к 1 н. раствору соляной кислоты; V — объем раствора, взятого на анализ, мл.

Соляная кислота (в растворе хлорного железа). Реактивы. Натрий серноватистокислый. В 940 мл дистиллированной воды растворяют 60 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, раствор должен иметь pH 6—7 (контролируют потенциометром).

Натрий углекислый, 0,05 н. водный раствор.

Смешанный индикатор РТ-5. В смеси 50 мл этилового спирта и 100 мл дистиллированной воды растворяют 0,15 г бромкрезолового зеленого. Отдельно растворяют 0,10 г метилового красного в 50 мл этилового спирта. Растворы смешивают и хранят в склянке оранжевого цвета.

Медь сернокислая, 1%-ный водный раствор.

Ход определения. Отбирают пипеткой 5 мл анализируемой пробы (раствора хлорного железа), переносят в мерную колбу объемом 100 мл, доводят до метки водой и перемешивают. Отбирают из колбы 25 мл и переносят в коническую колбу объемом 250 мл (при наличии в пробе нерастворимого осадка раствор предварительно фильтруют). Добавляют в колбу 2—4 капли раствора сернокислой меди и порциями по 3—5 мл вливают при перемешивании раствор серноватистокислого натрия до образования желто-коричневой окраски. Продолжают добавление раствора серноватистокислого натрия с интервалами в 1—2 мин до образования бесцветного или слабого голубовато-зеленого раствора.

Расход раствора гипосульфита зависит от концентрации хлорного железа в пробе, но не должен превышать 25—30 мл для образцов с содержанием хлорного железа 500—600 г/л. К полученному таким образом почти бесцветному раствору объемом 50—60 мл приливают 4—6 капель индикатора и титруют свободную кислоту 0,05 н. водным раствором соды до перехода ярко-красной окраски раствора в серо-зеленую, устойчивую в течение 15—20 с.

Содержание соляной кислоты (г/л) рассчитывают по формуле

$$X = a \cdot 0{,}001823 \cdot 100 \cdot 1000/(5 \cdot 25),$$

где a — объем 0,05 н. раствора соды, израсходованного на титрование, мл; 0,001823 — количество хлористого водорода, соответствующее 1 мл точно 0,05 н. раствора углекислого натрия.

Допустимые расхождения между параллельными определениями не должны превышать 0,5 г/л.

Доза активного ила

а) *По объему.*

Аппаратура. Цилиндры на 100 мл, градуированные.

Ход определения. Активный ил из аэротенков, каналов, распределительных чаш вторичных отстойников, тщательно перемешивают в склянках и разливают в цилиндры. Отмечают время, после 30 мин стояния в цилиндрах измеряют объем, занимаемый отстоявшимся активным илом. Результаты отсчета выражают в объемных долях (процентах).

б) *По массе*

Аппаратура. Воронки Бюхнера (диаметром 10 см) с колбой Бунзена. Круглая медная сетка с отверстиями диаметром 0,5—1 мм с опаянным краем. Диаметр сетки на 1 см меньше диаметра воронки.

Ход определения. В сушильный шкаф ставят открытые бюксы и кладут на треугольник беззольные фильтры (розовая лента) диаметром 11 см, предварительно сложенные пополам и еще раз по секущей. Отмечают время, когда температура установится на 105° С и сушат в течение 1 ч, затем повышают температуру до 120° С и сушат 30 мин. В шкафу фильтры вкладывают в бюксы, закрывают, охлаждают в эксикаторе и через 30 мин взвешивают.

Отмеряют 50 или 100 мл смеси жидкости с илом с таким расчетом, чтобы количество сухого вещества в пробе не превышало 0,3—0,4 г. Вкладывают медную сетку в воронку Бюхнера и плотно прижимают смоченный фильтр к стенкам воронки. Соединяют колбу Бунзена с водоструйным насосом и переносят ил из цилиндра на фильтр, распределяя равномерно по поверхности фильтра. Ополаскивают цилиндр небольшими порциями дистиллированной воды, приливая ее после того, как вся жидкость пройдет через фильтр, во избежание взмучивания ила. Осторожно вынимают сетку с фильтром. Ставят бюксы и сетки с фильтрами в сушильный шкаф, замечают время, когда температура поднимется до 105—120° С, сушат 60—30 мин. Осторожно вкладывают фильтры с осадком в бюксы, закрывают их и переносят в эксикатор. Взвешивают, вычитая начальную массу бюкса с фильтром, и получают сухое вещество активного ила в миллиграммах на литр.

Скорость оседания активного ила. Аппаратура. Цилиндры объемом 100 мл, градуированные. Воронка Бюхнера диаметром 10 см с колбой Бунзена. Часы.

Ход определения. В цилиндр объемом 100 мл вносят 100 мл смеси жидкости с активным илом, в котором содержится около 0,3 г сухого вещества. Отстаивают и отмечают занимаемый илом объем в миллилитрах через определенные интервалы времени (3; 6; 9; 12; 15; 18; 21; 24 и 30 мин). Откладывают объемы в миллилитрах и время в минутах по осям координат, строят кривые скорости оседания ила.

Скорость оседания ила определяют при постоянной концентрации ила, условно при 3 г/л смеси. Объемы ила измеряют в одном цилиндре. Для остальных цилиндров дозу ила по сухому веществу рассчитывают.

Пример. В цилиндр 1 помещают 80 мл смеси жидкости с илом, доливают жидкостью до 100 мл. Сухого вещества ила в цилиндре оказалось 0,2 г. В цилиндр 2 наливают 120 мл такой же смеси с илом и дают уплотниться до 100 мл. Количество сухого вещества $X=0{,}2\cdot 120/80=0{,}3$ г в 100 мл, или 3 г/л.

Иловый индекс равен объему в миллилитрах, занимаемому 1 г сухого вещества активного ила через 30 мин отстаивания в цилиндре. Пробу смеси с илом, содержащую 0,3 г сухого вещества, тщательно взбалтывают, наливают до черты в цилиндре на 100 мл и отстаивают в течение 30 мин. Отмечают объем, занимаемый илом, в миллилитрах или в процентах и определяют сухое вещество активного ила в граммах.

Иловый индекс $I = V/q$,

где V — объем, мл; q — сухое вещество, г.

Результаты округляют до целых миллилитров.

Потребность в кислороде активного ила. Принцип. Метод основан на манометрическом измерении количества кислорода, потребляемого активным илом в заданных условиях. Величина потребности активного ила в кислороде характеризует степень регенерации его и может быть использована для определения оптимальной дозы активного ила в сооружениях по сезонам года.

Аппаратура. Манометрический прибор Снеддона и Харкнесса (рис. 24). Плоскодонную респирационную колбу с пробой соединяют U-образной трубкой манометра, другая ветвь которого соединена с компенсационной колбой объемом, приблизительно равным объему воздуха в респирационной колбе. На дно компенсационной колбы наливают немного дистиллированной воды. В качестве манометрической жидкости используют манометрическую жидкость Кребса.

Жидкость Кребса готовят следующим образом. В 1 л дистиллированной воды растворяют 44 г безводного бромида натрия (предварительно высушенного при 105° С), 1 г СПАВ марки ОП-7 или ОП-10, 0,3 г синьки Эванса. Плотность манометрической жидкости при 20° С 1,033 г/см³.

Объем респирационной колбы 1 л. Внутри подвешен сосуд, заполненный щелочью для поглощения углекислого газа. Пробу вынимают или добавляют через боковой отросток.

Количество кислорода, поглощенного сточной водой из воздуха, находящегося в респирационной колбе, восстанавливается добавлением кислорода из градуированной кислородной бюретки, помещенной в водяную рубашку. Кислород в кислородную бюретку добавляют из кислородного сосуда, который заполняют из кислородного баллона (может быть использована кислородная подушка). Для выравнивания давления в кислородной бюретке и компенсационной колбе служит манометр, также заполненный небольшим объемом манометрической жидкости Кребса. Респирационная и компенсационная колбы, кислородный сосуд прибора погружены в баню, снабженную нагревателями, терморегулятором и циркуляционным насосом.

Сточная вода в респирационной колбе перемешивается магнитной мешалкой. Магнит, помещенный в респирационную колбу,

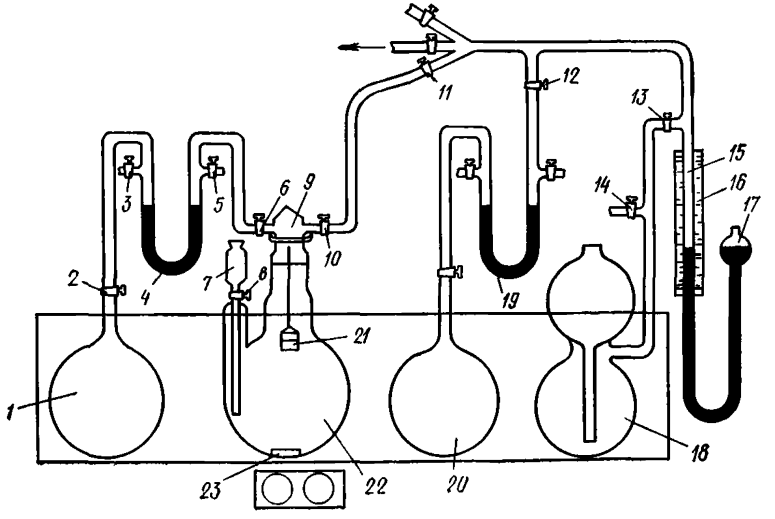


Рис. 24. Прибор для определения потребности в кислороде активного ила
1 — компенсационная колба; *2, 3, 5, 6, 8, 10—14* — краны; *4, 19* — манометры; *7* — воронка; *9* — головка респирационной колбы; *15* — кислородная бюретка; *16* — водяная рубашка; *17* — баллончик с ртутью; *18* — кислородный сосуд; *20* — компенсационная колба; *21* — адсорбционный сосуд; *22* — респирационная колба; *23* — магнитная мешалка

должен иметь цилиндрическую форму и полиэтиленовое покрытие. Воротнички вокруг горла респирационных и компенсационных колб, а также кислородного сосуда для предотвращения их всплывания прикреплены крепкими эластичными лентами к крючкам на дне бани. Воротнички и крючки выполнены из органического стекла. Кислородная бюретка окружена цилиндрической водяной рубашкой. Вода, циркулирующая в рубашке, является частью основного потока воды, подаваемого насосом, и имеет одинаковую температуру с водой бани. Постоянство температуры воды в водяной бане в течение опыта обеспечивалось термостатирующим устройством.

Устройство состоит из электродвигателя УМТ-21 с центробежным насосом, нагревательного элемента, холодильника и контактного термометра ТКМ-0—50° С. Работа термостатирующего устройства заключается в следующем. При отклонении температуры воды в бане от заданного параметра (20° С) контактный термометр промежуточным реле включает электродвигатель с насосом и прогоняет воду бани в зависимости от температуры окружающей среды через холодильник или через нагревательный элемент. Прибор может состоять из одного или трех респирометров.

Подготовка прибора к работе. Все шлифы кранов прибора смазывают тонким слоем безводного ланолина или каучуковой смазкой (отверстия кранов должны быть свободны от смазки).

Респирационные колбы с металлическими стержнями для перемешивания магнитной мешалкой устанавливают в соответствующие гнезда водяной бани и укрепляют эластичными лентами, соединяющими воротнички колб с крючками на дне бани.

Адсорбционный сосуд заполняют 1 мл 30%-ного едкого натра для поглощения углекислого газа, выделяющегося в процессе дыхания активного ила, и подвешивают внутрь головки респирационной колбы *9*. Кислородный сосуд *18* и бюретку *15* заполняют кислородом, для чего закрывают кран *13* и открывают кран *14*. Для заполнения кислородной бюретки закрывают краны *11, 12, 14* и открывают кран *13*. Передвижением стеклянного баллончика с ртутью, укрепленного в металлическом стаканчике на штативе, регулируют поступление кислорода в кислородную бюретку. После заполнения кислородной бюретки выравнивают давление кислорода и газа в компенсационной колбе *20*. При этом краны *11, 13* и регулирующий кран манометра *19* закрыты; открывают кран *12* и кран компенсационной колбы *20*. Передвигая баллончик с ртутью, добиваются равенства столбов манометрической жидкости в манометре *19*, положение баллончика *17* фиксируют на штативе.

Прибор проверяют на герметичность созданием избыточного давления газа внутри респирационной колбы. Регулирующие краны *3, 5*

на манометре *4* и кран *2* между манометром и компенсационной колбой закрыты. Закрыты также краны *8, 12* и *13*. Краны *6, 10* и *11* открыты. Опусканием баллончика со ртутью обеспечивают подачу кислорода в респирационную колбу. После того как разница в уровнях жидкости Кребса в манометре достигнет 20 мм, кран *11* закрывают. Прибор считается герметичным, если разница в уровнях манометрической жидкости, равная 20 мм, сохраняется в течение 20—30 мин.

Работа на приборе. После проверки прибора на герметичность избыточное давление сбрасывают. Для этого открывают краны *3, 5, 2* и *8*. Пробу сточной воды или смеси сточной воды с активным илом объемом от 50 до 750 мл вводят через воронку. Включают термостатирующее устройство и доводят до 20° С температуру водяной бани. Выравнивают давление газа в респирационной, компенсационных трех колбах и кислородной бюретке. При открытых кранах *2, 6, 10* и *11* (остальные закрыты) движением баллончика со ртутью ликвидируют разницу в уровнях манометрической жидкости на манометре и кран закрывают. Включают магнитную мешалку, регистрируют время начала опыта, одновременно отмечают барометрическое давление. По мере потребления кислорода смесью сточной жидкости с активным илом, в респирационной колбе создается разрежение, регистрируемое манометром. При достижении разницы в уровнях манометрической жидкости 20—30 мм добавляют кислород из кислородной бюретки. Для этого отмечают показание кислородной бюретки, открывают кран и регулированием положения стаканчика со ртутью добавляют кислород в респирационную колбу до выравнивания уровней жидкости в манометре. Кислород добавляют при работающей магнитной мешалке. После этого закрывают кран *11* и записывают новый уровень в бюретке. По разности уровней кислородной бюретки судят о количестве добавленного кислорода. В начале и конце опыта определяют содержание растворенного кислорода в смеси сточной воды с активным илом.

Расчет. Объем кислорода, добавленного в респирационную колбу из кислородной бюретки, равен объему кислорода, поглощенного пробой. Объем кислорода в миллилитрах, пошедший на окисление при температуре и давлении опыта, приводится к миллиграммам кислорода при нормальных температуре и давлении.

Для пересчета миллилитров кислорода, насыщенного водяными парами при рабочих давлении и температуре в миллиграммы кислорода, пользуются табл. 6. Умножением поглощаемого объема кислорода на соответствующий коэффициент получают потребленный кислород (мг/л):

$$\text{потребленный кислород} = \frac{\text{использованный объем кислорода} \times \text{объемно-водный фактор} \times 1000}{\text{объем пробы}}$$

Таблица 6. Масса кислорода, насыщенного водяными парами, мг/см³

Давление, мм рт. ст.	10°С	11°С	12°С	13°С	14°С	15°С	16°С	17°С	18°С	19°С	20°С	21°С	22°С	23°С	24°С	25°С
700	1,253	1,248	1,242	1,237	1,231	1,225	1,219	1,214	1,208	1,202	1,196	1,19	1,184	1,178	1,172	1,165
702	1,257	1,251	1,246	1,24	1,234	1,229	1,223	1,217	1,211	1,205	1,2	1,194	1,188	1,181	1,175	1,169
704	1,26	1,255	1,249	1,244	1,238	1,232	1,227	1,221	1,215	1,209	1,203	1,197	1,191	1,185	1,179	1,172
706	1,264	1,259	1,253	1,247	1,241	1,236	1,23	1,224	1,218	1,212	1,207	1,201	1,194	1,188	1,182	1,176
708	1,268	1,262	1,256	1,251	1,245	1,239	1,234	1,228	1,222	1,216	1,21	1,204	1,198	1,192	1,186	1,179
710	1,271	1,266	1,26	1,254	1,249	1,243	1,237	1,231	1,225	1,219	1,214	1,208	1,202	1,195	1,189	1,183
712	1,275	1,269	1,264	1,258	1,252	1,247	1,241	1,235	1,229	1,223	1,217	1,211	1,205	1,199	1,192	1,186
714	1,279	1,273	1,267	1,262	1,256	1,25	1,244	1,239	1,233	1,227	1,221	1,215	1,208	1,202	1,196	1,19
716	1,282	1,277	1,271	1,265	1,259	1,254	1,248	1,242	1,236	1,23	1,224	1,218	1,212	1,206	1,199	1,193
718	1,286	1,28	1,274	1,269	1,263	1,257	1,251	1,245	1,24	1,234	1,228	1,221	1,215	1,209	1,203	1,196
720	1,289	1,284	1,278	1,272	1,267	1,261	1,255	1,249	1,243	1,237	1,231	1,225	1,219	1,213	1,206	1,2
722	1,293	1,287	1,282	1,276	1,27	1,264	1,259	1,253	1,247	1,241	1,235	1,229	1,222	1,216	1,21	1,20?
724	1,297	1,291	1,285	1,28	1,274	1,268	1,262	1,256	1,25	1,244	1,238	1,232	1,226	1,22	1,213	1,20.
726	1,3	1,295	1,289	1,283	1,277	1,271	1,266	1,26	1,254	1,248	1,242	1,236	1,229	1,223	1,217	1,21
728	1,304	1,298	1,292	1,287	1,281	1,275	1,269	1,263	1,257	1,251	1,245	1,239	1,233	1,226	1,22	1,213
730	1,308	1,302	1,296	1,29	1,284	1,279	1,273	1,267	1,261	1,255	1,249	1,243	1,236	1,23	1,224	1,217
732	1,311	1,306	1,3	1,294	1,288	1,282	1,276	1,27	1,264	1,258	1,252	1,246	1,24	1,233	1,227	1,221

Продолжение табл. 6

Давление, мм рт. ст.	10°C	11°C	12°C	13°C	14°C	15°C	16°C	17°C	18°C	19°C	20°C	21°C	22°C	23°C	24°C	25°C
734	1,315	1,309	1,303	1,298	1,292	1,286	1,28	1,274	1,268	1,262	1,256	1,25	1,243	1,237	1,231	1,224
736	1,318	1,313	1,307	1,301	1,295	1,289	1,283	1,277	1,271	1,265	1,259	1,253	1,247	1,24	1,234	1,227
738	1,322	1,316	1,31	1,305	1,299	1,293	1,287	1,281	1,275	1,269	1,263	1,256	1,25	1,244	1,237	1,231
740	1,326	1,32	1,314	1,308	1,302	1,296	1,29	1,286	1,278	1,272	1,266	1,26	1,254	1,247	1,241	1,234
742	1,329	1,324	1,318	1,312	1,306	1,3	1,294	1,289	1,281	1,276	1,27	1,263	1,257	1,251	1,244	1,238
744	1,333	1,327	1,321	1,315	1,309	1,304	1,298	1,292	1,285	1,279	1,273	1,266	1,261	1,253	1,248	1,241
746	1,337	1,331	1,325	1,319	1,313	1,307	1,301	1,295	1,289	1,283	1,277	1,27	1,264	1,258	1,251	1,245
748	1,34	1,334	1,328	1,323	1,317	1,311	1,305	1,299	1,292	1,286	1,28	1,274	1,267	1,261	1,255	1,248
750	1,344	1,338	1,332	1,326	1,32	1,314	1,308	1,302	1,296	1,29	1,284	1,277	1,271	1,264	1,258	1,252
752	1,347	1,342	1,336	1,33	1,324	1,318	1,312	1,306	1,3	1,293	1,287	1,281	1,274	1,268	1,261	1,255
754	1,351	1,345	1,339	1,333	1,327	1,321	1,315	1,309	1,303	1,297	1,291	1,284	1,278	1,272	1,265	1,258
756	1,355	1,349	1,343	1,337	1,331	1,325	1,319	1,313	1,307	1,3	1,294	1,288	1,282	1,275	1,269	1,262
758	1,358	1,352	1,346	1,341	1,334	1,329	1,322	1,316	1,31	1,304	1,298	1,291	1,285	1,279	1,272	1,265
760	1,362	1,356	1,35	1,344	1,338	1,332	1,326	1,32	1,314	1,307	1,301	1,295	1,288	1,282	1,276	1,269
762	1,366	1,36	1,354	1,348	1,342	1,336	1,33	1,323	1,317	1,311	1,304	1,298	1,292	1,285	1,279	1,272
764	1,369	1,363	1,357	1,351	1,345	1,339	1,333	1,327	1,321	1,314	1,308	1,302	1,295	1,289	1,282	1,276
766	1,373	1,367	1,361	1,355	1,349	1,343	1,337	1,331	1,324	1,318	1,312	1,305	1,299	1,292	1,286	1,279
768	1,377	1,371	1,365	1,359	1,353	1,346	1,34	1,334	1,328	1,322	1,315	1,309	1,302	1,296	1,286	1,283
770	1,38	1,374	1,368	1,362	1,356	1,36	1,344	1,338	1,331	1,325	1,319	1,312	1,306	1,299	1,293	1,286

Кислородную потребность активного ила (мг/(л·ч)) определяют по формуле

$$X = [C_0 - (C_1 - C_2)]\ 5/(td),$$

где C_0 — концентрация кислорода, потребленного при нормальных условиях, мг/л; C_1 — концентрация растворенного кислорода в начале опыта, мг/л; C_2 — концентрация растворенного кислорода в конце опыта; мг/л; t — время, ч; d — доза ила, г/л; 5 — приведенная доза активного ила.

Погрешность и округление результатов. Погрешность опыта не превышает 5%. Результаты округляют до целых миллиграммов.

Глава 7. АНАЛИЗ ГАЗА БРОЖЕНИЯ ОСАДКА И АКТИВНОГО ИЛА

Отбор пробы газа. Для отбора газа на анализ к патрубку газопровода присоединяют каучуковую трубку и, открыв вентиль, промывают ее газом, отжимая трубку пальцами несколько раз сверху донизу. После этого к трубке присоединяют конец газовой пипетки. Пипетку и концы ее предварительно заполняют запорной жидкостью, 25%-ным раствором хлористого натрия, подкисленного несколькими каплями соляной кислоты. Открывают верхний, а затем нижний кран пипетки, вытесняемую газом запорную жидкость собирают в сосуд, в котором находилась газовая пипетка. Пипетку наполняют газом с таким расчетом, чтобы в нижнем конце ее оставалось 5—7 мл жидкости. По окончании отбора газа закрывают сначала нижний, а потом верхний кран пипетки и в последнюю очередь вентиль на газопроводе.

Анализ газа. Принцип. Газ брожения содержит метан, углекислоту, водород, азот и кислород. Составные части газовой смеси последовательно поглощают различными поглотителями, горючие части сжигают. Количественно компоненты газа определяют по разности объемов до и после поглощения и сжигания.

Аппаратура. Для анализа газа брожения метантенков пользуются газоанализатором ВТИ-1 или ВТИ-2. Газоанализатор ВТИ-1 состоит из двойной градуированной бюретки, распределительной гребенки, поглотительных сосудов, сосуда для сжигания и петли для сжигания. В поглотительные сосуды наливают: водный 33%-ный раствор КОН для поглощения CO_2 (готовят на кипяченой дистиллированной воде);

водный 33%-ный раствор КОН для поглощения CO_2 после сжигания водорода и метана;

щелочной раствор пирогаллола для поглощения кислорода (56 г пирогаллола в 100 мл слегка подогретой воды с добавлением 260 мл 33%-ного раствора едкого кали);

водный 10%-ный раствор серной кислоты.

Ход определения газа. Проверяют чистоту частей прибора и смазывают краны вазелином или смазкой (1 ч. топленого свиного сала, 3 ч. вазелина и 0,5 ч. пчелиного воска) не обильно, чтобы смазка не попала в гребенку или в сосуды с поглотителями. Кран вставляют в муфту и провертывают, пока смазка не распределится равномерно по всей поверхности. Определяют объем пространства в капилляре бюретки от нуля до места присоединения к гребенке (до крана).

В поглотительных сосудах переводят растворы из нижней части в верхнюю. Для этого на гребенке открывают крайний левый трехходовой кран и кран на вилке, соединяющей измерительную бюретку с напорной склянкой, подняв напорную склянку, заполняют измерительную бюретку запорной жидкостью до нуля. Запорной жидкостью служит 22—25%-ный раствор хлористого натрия, подкисленный несколькими каплями соляной кислоты. Затем кран на гребенке закрывают, открывают кран поглотительного сосуда для сообщения с гребенкой и, опустив напорную склянку, наполняют верхнюю часть поглотительного сосуда раствором до крана или до метки на горлышке сосуда. Таким же образом заполняют верхнюю часть остальных поглотительных сосудов. Во всех сосудах уровень поглотителей должен быть одинаков.

Проверяют герметичность всех частей газоанализатора. Для этого открывают на гребенке трехходовой крайний кран на воздух и кран на вилке и поднятием напорной склянки наполняют измерительную бюретку запорной жидкостью до нуля. Затем перекрывают кран на вилке к шариковой части бюретки и при опускании напорной склянки забирают в цилиндрическую измерительную бюретку 10—15 мл воздуха, после чего краны на гребенке и на вилке закрывают. Замечают уровень жидкости в цилиндрической бюретке, напорную склянку ставят на верх прибора и открывают кран на вилке к цилиндрической бюретке. Если прибор герметичен, уровень жидкости в бюретке не меняется. В противном случае устраняют утечку и проверяют герметичность кварцевой трубки для сжигания. После этого промывают гребенку и кварцевую трубку азотом. Сначала освобождают цилиндрическую бюретку от воздуха, для этого открывают на гребенке трехходовой крайний левый кран на воздух и поднятием напорной склянки доводят в бюретке запорную жидкость до нуля. После этого краны перекрывают. К левому отростку гребенки присоединяют пипетку с азотом, которую помещают в сосуд с запорной жидкостью. Открывают нижний кран пипетки с азотом, кран

на вилке, соединяющий напорную склянку с шариковой бюреткой, и трехходовой кран на гребенке для соединения пипетки с азотом. В последнюю очередь открывают верхний кран на пипетке с азотом. Опуская напорную склянку, забирают 15—20 мл азота в измерительную бюретку. Закрывают верхний кран пипетки с азотом, поднимают напорную склянку, открывают левосторонний трехходовой кран гребенки на воздух и выбрасывают смесь воздуха с азотом в атмосферу. Промывку гребенки азотом повторяют еще 2—3 раза. Азотом несколько раз промывают кварцевую трубку для сжигания. Дальнейшую промывку прибора ведут азотом. Для этого помещают 50 мл азота описанным выше способом в шариковую бюретку, перекрывают верхний кран на пипетке с азотом и трехходовой кран на гребенке, открывают кран, между гребенкой и поглотительным сосудом, в котором содержится щелочной раствор пирогаллола. Поднимая и опуская напорную склянку, пропускают азот через раствор пирогаллола до постоянного объема. Азотом, свободным от кислорода, промывают несколько раз гребенку и трубку для сжигания, азот каждый раз выбрасывают в атмосферу. После промывки прибора отсоединяют пипетку с азотом.

Промывать прибор можно азотом воздуха. В этом случае помещают в измерительную бюретку 100 мл воздуха и пропускают через пирогаллол до постоянного объема. В 100 мл воздуха содержится примерно 79 мл азота, остальное — кислород. После промывки прибора азотом анализируемый газ набирают в измерительную бюретку. Правый отросток гребенки, к которому был присоединен сосуд для сжигания, если пользуются аппаратом ВТИ-1, наполняют запорной жидкостью. Для этого напорную склянку ставят на прибор, открывают кран на вилке и правый трехходовой кран гребенки на воздух, перекрыв левую часть гребенки, заполняют отросток жидкостью. Трехходовой кран на гребенке и кран на вилке закрывают, к отростку присоединяют газовую пипетку с пробой исследуемого газа. Пипетку помещают в сосуд с запорной жидкостью и открывают нижний кран. Затем открывают кран на вилке, соединяющей напорную склянку с шариковой бюреткой, и одновременно, открывая верхний кран пипеткой с газом и трехходовой кран на гребенке, отбирают 80 мл испытуемого газа в шариковую измерительную бюретку, а затем еще 18—19 мл — в цилиндрическую бюретку. Закрывают кран гребенки и краны газовой пипетки и отнимают пипетку. После стекания в течение 1 мин жидкости, наполняющей измерительную бюретку, отмечают объем взятого на анализ газа (с точностью до 0,05 мл). При этом следует поднять напорную склянку и установить на одном уровне запорную жидкость в склянке и измерительной бюретке. К полученному объему следует прибавить объем газа в пространстве от нуля газовой бюретки до правого трехходового крана

на отростке гребенки. В журнале следует отметить температуру газа (температуру воды в стеклянном цилиндре, окружающем бюретку) и барометрическое давление.

Измеренный объем газа сначала пропускают через поглотительный сосуд с раствором едкого кали. Для этого при открытых кранах вилки и поглотительного сосуда поднимают напорную склянку и доводят запорную жидкость в бюретке до крана на гребенке. Опуская напорную склянку, переводят газ снова в бюретку до тех пор, пока раствор в поглотительном сосуде не дойдет до метки на горлышке. Поглощение углекислоты раствором едкого кали повторяют несколько раз до получения постоянного объема газа в бюретке. После минутного стекания жидкости в бюретку отмечают объем оставшегося газа при поднятой напорной склянке, установленной так, чтобы жидкость в склянке и бюретке была на одном уровне. Таким же образом определяют в исследуемом газе объем кислорода, пропуская кислород через щелочной раствор пирогаллола.

После поглощения углекислоты и кислорода переходят к определению в газе водорода и метана. Включают трубчатую электрическую печь и нагревают кварцевую трубочку до 280° С. Открывают трехходовые краны на отростках гребенки, кран на вилке от цилиндрической бюретки и отмечают объем газа в измерительной бюретке. Он должен немного увеличиться за счет расширения азота в кварцевой трубочке. Если прибор герметичен, объем увеличится незначительно. Поднимая напорную склянку, медленно пропускают газ через окись меди в кварцевой трубке и через 33%-ный водный раствор едкого кали в поглотительном сосуде. Опуская напорную склянку, газ снова переводят в бюретку. Газ через кварцевую трубку и раствор едкого кали пропускают несколько раз до получения постоянного объема. После охлаждения до комнатной температуры измеряют объем газа и определяют количество водорода по уменьшению объема газовой смеси.

Снова поднимают температуру кварцевой трубочки до 700—800° С (темно-красное каление), пропускают газ несколько раз через кварцевую трубочку для сжигания метана и через раствор едкого кали для поглощения углекислоты. Когда объем газа станет постоянным, снижают температуру электрической печи до 400—500° С и пропускают газ несколько раз до постоянного объема, чтобы медь в кварцевой трубочке вновь окислилась кислородом, который мог выделиться из окиси меди при высокой температуре. Выключив и удалив электрическую печь, дают газу охладиться до комнатной температуры.

В процессе охлаждения газа несколько раз поднимают напорную склянку и устанавливают в ней и в измерительной бюретке запорную жидкость на одном уровне. Когда температура газа

сравняется с комнатной, его пропускают через щелочной раствор пирогаллола и измеряют; остаток газа относят за счет азота.

Расчет состава газа в объемных долях:

$$V_{CO_2} = (V - V_1)/V;$$
$$V_{O_2} = (V_1 - V_2)/V;$$
$$V_{H_2} = (V_2 - V_3)/V;$$
$$V_{CH_4} = (V_3 - V_4)/V;$$

$$V_{N_2} = V - \Sigma (V_{CO_2}, V_{O_2}, V_{H_2}, V_{CH_4}),$$

где V_{CO_2} — объем углекислоты; VO_2 — объем кислорода; VH_2 — объем водорода; VCH_4 — объем метана и V_{N_2} — объем азота. V — объем взятого для анализа газа; V_1 — объем газа после поглощения углекислоты; V_2 — объем газа после поглощения кислорода; V_3 — объем газа после сжигания водорода; V_4 — объем газа после сжигания метана.

При расчете плотности газа брожения учитывают массу отдельных компонентов газа при 20° С и давлении 760 мм рт. ст. (г/л):

Углокислота	1,842
Метан	0,667
Кислород	1,33
Азот	1,164
Водород	0,084

Расчет. Плотность газа брожения (г/л) определяют по формуле

$$P = (У \cdot 1{,}842 + М \cdot 0{,}667 + К \cdot 1{,}330 + А \cdot 1{,}164 + В \cdot 0{,}084)\ 100,$$

где $У$ — доля углекислого газа, %; $М$ — доля метана, %; $К$ — доля кислорода, %; $А$ — доля азота, %; $В$ — доля водорода, %.

При расчете *теплоты сгорания газа* брожения принимают, что при 20° С и давлении 760 мм рт. ст. количество тепла, освобождаемого при сгорании метана, равно 7930, а водорода — 2420 ккал/м³.

Расчет. Теплоту сгорания газа (ккал/м³) определяют по формуле

$$Т = (М \cdot 7930 + В \cdot 2420)\ 100,$$

где $М$ — доля метана, %; $В$ — доля водорода, %.

Глава 8. МЕТОДЫ САНИТАРНО-БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СТОЧНЫХ ВОД

Принцип. При санитарно-бактериологическом анализе сточных вод бактериальными показателями ее загрязнения чаще всего являются сапрофитные бактерии, способные расти на стандартных питательных средах и указывающие на наличие легко разлагающихся органических веществ, и бактерии — обитатели кишечника человека и теплокровных животных, указывающие на загрязнение воды фекальными массами. Метод заключается в определении в 1 мл воды общего содержания мезофильных аэробных и факультативных анаэробных бактерий, способных расти на питательном агаре при температуре 37±0,5° С в течение 24±2 ч, образуя колонии, видимые при увеличении в 5 раз.

Выемка проб и доставка их в лабораторию. На очистных сооружениях городской канализации пробы воды для бактериологического анализа отбирают на основных этапах ее очистки, доочистки и обеззараживания, а также в водоеме выше и ниже выпуска очищенных сточных вод с сооружений.

Для бактериологического анализа отбирают разовые пробы в местах выемки воды для полного химического анализа. В момент отбора проб измеряют температуру воды. Время отбора проб приурочивают к моменту среднего содержания бактериальных загрязнений в сточной воде, что устанавливают разовыми анализами по часам суток. Время отбора проб должно быть строго постоянным, обычно это 10 ч — 10 ч 30 мин утра. Частота отбора проб устанавливается Санитарным надзором в зависимости от задач контроля.

Стерильные склянки для проб надписывают в лаборатории, их следует открывать на месте отбора. Не допускается класть пробку или касаться руками горлышка склянки и внутренней части пробки, соприкасающейся с горлышком склянки. Склянку быстро закрывают пробкой, на нее надевают бумажный колпачок и завязывают шпагатом.

Пробы воды берут с глубины до 0,5 м, для чего используют ковши из жести, металлические или деревянные держатели с зажимами на конце. Начинать отбор проб необходимо с более чистой воды и переходить к загрязненной. После отбора всех проб ковши (держатели) обеззараживают в лаборатории крутым кипятком. Склянки наполняют водой так, чтобы между водой и пробкой было пространство и при транспортировке ватная пробка оставалась сухой. Для бактериологического анализа необходимо сточной воды 100, хлорированной 500, речной 1000 мл. Пробы хлорированной воды отбирают в склянку с 2 мл стерильного 1,5%-ного водного раствора сер-

новатистокислого натрия для связывания до 1 мг активного хлора в 0,5 л воды.

Подготовка проб воды для анализа. Перед посевом разводят исследуемую воду стерилизованной водопроводной водой в пробирках, соблюдая восходящий ряд 1 : 10. Например, чтобы получить разведение до 10^{-3} используют 3 пробирки по 9 мл стерильной воды, в каждую из которых вносят по 1 мл воды предыдущего разведения, а в первую — 1 мл исследуемой воды. При выполнении разведений необходимо соблюдать следующие правила:

для каждого разведения брать отдельную стерильную пипетку;

края пипетки и пробирки должны быть фламбированы;

начинать с больших разведений и переходить к меньшим;

пипетку для отбора воды вводить в пробирку до дна, причем, прежде чем набирать воду, надо тщательно продуть ее через ту же пипетку;

при выливании воды из пипетки в пробирку пипетка должна быть опущена ниже поверхности воды не более чем на 3 мм, чтобы избежать смывания бактерий с наружной стороны; последнюю каплю снимают прикосновением к стенке пробирки у поверхности воды.

Подготовка и стерилизация посуды. Использованную посуду — чашки Петри и пробирки с питательными средами и посевами культур — перед мытьем обеззараживают 5%-ным раствором фенола (карболовой кислоты), вымытую посуду сушат на сушильной полке, пробирки — в штативах, после чего подготовляют к стерилизации.

Вся посуда, применяемая для бактериологического анализа, должна быть стерильной. Пипетки подбирают по объемам — 1, 2, 5 мл и т. д., закрывают небольшими ватными тампонами, помещают в специальные металлические пеналы или завертывают в бумажные пакеты. Пробирки закрывают ватными пробками, завертывают в бумагу или ставят в корзины из металлической сетки и обвязывают сверху бумагой, чашки Петри стерилизуют завернутыми по 4 шт. в бумагу или в металлических футлярах. Склянки закрывают ватными пробками, а поверх горлышка надевают бумажные колпачки, которые обвязывают шпагатом. Стеклянные пробки завертывают в бумагу и привязывают к горлышку склянки. Резиновые пробки завертывают в бумагу и стерилизуют в автоклаве.

Стерилизация сухим жаром. Приготовленную для стерилизации посуду и металлические предметы укладывают в сушильный шкаф и стерилизуют сухим жаром в течение 1 ч при 160° С. По окончании стерилизации обогрев прекращают, а после охлаждения шкафа до 60° С стерильную посуду выгружают и хранят в защищенном от пыли помещении (шкафу).

Стерилизация в автоклаве. В автоклаве стерилизуют питательные среды, не содержащие углеводов и белков, так как эти

вещества разлагаются при обычном режиме стерилизации. В автоклаве можно стерилизовать стеклянную посуду (при отсутствии сушильного шкафа) и склянки, закрытые корковыми и резиновыми пробками. Чтобы достигнуть быстрого прогревания среды, ее следует помещать в небольшие сосуды и располагать их так, чтобы пар свободно проходил между ними. Режим стерилизации отмечается в прописи приготовления питательных сред. При определении температуры в автоклаве следует пользоваться следующим соотношением:

Показание манометра (давление сверх нормального), кг/см²	Температура, °С
0,2	105,2
0,4	109,7
0,5	112
1	120,6
2	133,3

Стерилизация текучим паром (дробная). Текучим паром стерилизуют среды желатинированные, а также содержащие углеводы, белки, подвергающиеся изменениям при стерилизации под давлением. Стерилизацию проводят в аппарате Коха в течение 30 мин при 99—100° С 3 дня подряд. В промежутках между повторными стерилизациями среды должны находиться при температуре не ниже 15—16° С. Можно использовать автоклав для стерилизации текучим паром, не закрывая выпускных кранов. В этом случае среды загружают в тот момент, когда вода в автоклаве закипит. Необходимо поддерживать умеренное нагревание, не допуская повышения давления. Допускается разовая стерилизация при давлении не выше 0,5 ат при температуре в автоклаве 112° С.

После стерилизации питательные среды выдерживают сутки в термостате при 37°С для проверки стерильности, после чего хранят в холодильнике или в шкафу, защищенном от пыли.

Приготовление питательных сред. *Стерильная вода для приготовления питательных сред и разведений.* Водопроводную воду кипятят 20—30 мин, фильтруют через фильтровальную бумагу, разливают в склянки, пробирки, закрывают ватными пробками и стерилизуют в автоклаве 30 мин под давлением 1 ат.

Мясная вода. 500 г мясного фарша (без жира и сухожилий) заливают 1 л дистиллированной воды и настаивают 12 ч или выдерживают 1 ч на водяной бане при 50—60° С. Настой нагревают до кипения, фильтруют через вату или марлю и доводят объем до 1 л. Мясную воду используют для приготовления питательных сред.

Мясо-пептонный бульон (МПБ). К 1 л мясной воды добавляют 10 г (1%) пептона и 5 г (0,5%) хлористого натрия. Нагревают до

растворения пептона и соли, охлаждают, устанавливают pH 7—7,2, разливают в склянки и стерилизуют в автоклаве или непосредственно приступают к изготовлению питательных сред.

Мясо-пептонный агар (МПА). На 1 *л.* МПБ добавляют 20 г агар-агара, нагревают на водяной бане до расплавления агара, фильтруют и устанавливают pH 7—7,2. Для учета общего числа бактерий разливают в пробирки по 10—12 мл и стерилизуют в автоклаве 20 мин под давлением 1 ат. Равноценен ему выпускаемый промышленностью сухой питательный агар, который приготовляют по прописи на этикетке.

Сухая среда Эндо (модификация по ГОСТ 18963—73) готовится из сухого препарата по прописи на этикетке. 5 г порошка высыпают в 100 мл дистиллированной воды, дают порошку раствориться, нагревают при помешивании, кипятят 2—3 мин. Затем охлаждают до 60—70° С и вносят на 100 мл среды 0,2 мл 10%-ного фильтрованного спиртового раствора основного фуксина и 0,8 мл 5%-ного водного раствора фенола во избежание зарастания посевов споровыми аэробными бактериями. Горячую среду разливают в чашки Петри и хранят в холодильнике не более 2—3 дней. Срок хранения растворов фуксина, фенола не более одного месяца.

Глюкозо-пептонная среда (среда Эйкмана). Среду готовят двух видов — нормальную и концентрированную. В состав среды нормальной концентрации входят: 10 г пептона, 5 г хлористого натрия, 5 г глюкозы, 1 л дистиллированной воды. Пептон и хлористый натрий растворяют в воде при нагревании, доводят до кипения, фильтруют. К профильтрованному раствору добавляют глюкозу и больше не кипятят. Устанавливают pH 7,4—7,6 и стерилизуют текучим паром дробно или 20 мин под давлением 0,5 ат. Для приготовления концентрированной среды количество всех ингредиентов, кроме воды, увеличивают в 10 раз, т. е. на 1 л воды берут 100 г пептона, 50 г хлористого натрия и 50 г глюкозы.

Среда Гисса для второй бродильной пробы: пептон 1%, хлористый натрий 0,5%, глюкоза 0,5—1%, индикатор Андреде 1 мл, дистиллированная вода 100 мл; pH 7,4. Пептон и хлористый натрий растворяют в воде, нагревают до кипения, фильтруют, охлаждают до 50—60° С и добавляют индикатор и глюкозу. Разливают по пробиркам с поплавками и стерилизуют под давлением 0,5 ат 15 мин или текучим паром 3 дня подряд.

Индикатор Андреде. 1 г фуксина кислого измельчают в ступке и растворяют в 32 мл 1 н. раствора гидрата окиси натрия, прибавляют 200 *мл дистиллированной воды, настаивают 24 ч при 37°* С, фильтруют и стерилизуют при 100° С в течение 5 мин. Хранят на холоду в склянке из темного стекла с притертой пробкой.

Окраска мазков по Граму. Приготовление реактивов. Карболовый раствор генциана фиолетового: 1 г генциана фиолетового, 10 мг ректифицированного этилового спирта, 5 г фенола растворяют в ступке в 100 мл дистиллированной воды.

Раствор Люголя: 1 г кристаллического йода растирают в ступке, 2 г йодистого калия растворяют в 300 мл дистиллированной воды и смешивают с йодом. Хранят в флаконе из темного стекла на холоду.

Фуксин Циля: 1 г основного фуксина, 10 мл спирта этилового ректифицированного, 5 г фенола растирают в ступке и добавляют 100 мл дистиллированной воды. Перед употреблением фуксин Циля разводят 1 : 10 дистиллированной водой.

Техника окраски. На обезжиренное предметное стекло наносят каплю стерильной воды и тщательно растирают материал, взятый петлей из исследуемой колонии, подсушивают при комнатной температуре. Затем мазок фиксируют трехкратным проведением через пламя горелки. На препарат накладывают полоску фильтровальной бумаги, наливают карболовый раствор генциана фиолетового, через 0,5—1 мин снимают бумагу, промывают препарат дистиллированной водой и наливают раствор Люголя, через 0,5—1 мин сливают раствор Люголя, промывают препарат и обесцвечивают этиловым спиртом в течение 0,5—1 мин. Затем стекло промывают водой и окрашивают 1—2 мин разведенным раствором фуксина Циля. После промывки и просушивания препарата мазок микроскопируют с иммерсией.

Способы обезжиривания предметных стекол. Предметные стекла должны быть хорошо обезжирены одним из следующих способов: кипячением в растворе моющего средства или в 1%-ном водном растворе питьевой соды с последующим ополаскиванием водопроводной водой, слабым раствором соляной кислоты и дистиллированной водой; погружением на сутки в концентрированную серную кислоту и промыванием водой; погружением на несколько суток в хромовую смесь с последующей промывкой водой, слабым раствором едкого натра и дистиллированной водой; после иммерсионного масла стекла очищают погружением в концентрированный раствор кальцинированной соды, тщательно промывают водопроводной и дистиллированной водой или кипятят в смеси 6%-ных водных растворов двухромовокислого калия и серной кислоты.

Хранить стекла можно сухими (в чашках Петри), в банках с 95%-ным этиловым спиртом или в смеси равных частей 95%-ного этилового спирта и диэтилового эфира. Покровные стекла, не бывшие в употреблении, обмывают смесью равных частей спирта и эфира, бензином и вытирают мягким полотенцем. Можно обработать стекла крепкой серной кислотой, а затем этиловым спиртом.

Определение количества колоний сапрофитных бактерий. Среды. Стерильная вода для разведения, разлитая в пробирки по 9 мл. Питательный агар, приготовленный из сухой питательной среды по прописи на этикетке.

Ход определения. Перед посевом на крышках чашек Петри восковым карандашом сокращенно указывают дату посева, название пробы и степень разведения. Используют не менее 2—3 десятикратно убывающих разведений так, чтобы на чашках просчитывалось не менее 15 и не более 300—400 колоний бактерий. Из каждого разведения производят посев параллельно на две чашки Петри. В пробах неизвестной степени бактериального загрязнения ряд разведений необходимо расширить. При посеве 1 мл неразведенной пробы учитывают любые количества колоний, не превышающие 400. Посев производят примерно из следующих разведений: для неочищенной сточной воды 1 : 10 000; 1 : 100 000; из очищенной на городских сооружениях биологической очистки (после вторичных отстойников) — 1 : 100; 1 : 1000; из хлорированной воды — без разведения; из воды водоема, приемника сточных вод — 1 : 10; 1 : 100; 1 : 1000. При посеве крышку чашки Петри немного приоткрывают, воду выдувают из пипетки и последнюю каплю воды снимают прикосновением пипетки ко дну чашки. После внесения воды чашку заливают 10—12 мл расплавленного стерильного питательного агара, охлажденного до 45±5° С. Перед выливанием агара пробирку фламбируют. Питательную среду в закрытой чашке быстро и осторожно перемешивают, наклоняя или вращая чашку.

Нельзя допускать образования пузырьков воздуха, незалитых частей дна чашки, попадания среды на края и крышку. Чашки оставляют на столе для застывания среды, после чего их помещают в термостат вверх дном не более чем по 4 чашки вместе. Посевы выращивают при 37±0,5° С в течение 24±2 ч. При обследовании водоемов, загрязненных сточными водами, выращивание посевов производят при 20—22° С в течение 48±2 ч. Для проверки стерильности питательной среды и воды, используемой для разведения, в каждом анализе ставят две контрольные чашки — с питательным агаром и с посевом 1 мл стерильной воды.

Подсчет колоний и оценка результатов. Колонии, выросшие на поверхности и в глубине агара, подсчитывают через лупу (увеличение в 5 раз). Для этого чашку кладут вверх дном на черный фон и просчитанные колонии отмечают тушью или чернилами. Если в посеве с наиболее высоким разведением вырастет больше 300 колоний и определение нельзя повторить, то допускается подсчет колоний при помощи пластинки с сеткой. Подсчитывают не менее 20 квадратов площадью 1 см^2 каждый в разных местах чашки, затем выводят среднее число колоний на 1 см^2 и умножают на

площадь чашки. За окончательное число колоний принимают среднее арифметическое результата подсчета на двух параллельных чашках или разных разведений.

Число колоний учитывают, ориентируясь на одну чашку в следующих случаях: если на другой чашке выросло менее 15 колоний; при ползучем росте бактерий, распространившихся на всю поверхность чашки или значительную ее часть; при числе колоний на чашке более 400. Число колоний пересчитывают на 1 мл воды и цифры округляют со следующей точностью: от 1 до 100 оставляют без изменения; от 101 до 1000 округляют до 10; от 1001 до 10 000 округляют до 100; от 10 001 до 100 000 округляют до 1000; от 100 001 до 1 000 000 округляют до 10 000. Окончательный результат записывают в журнале, где, кроме того, отмечают особые обстоятельства анализа (применение заменителей для приготовления питательных сред, время инкубации, температуру в термостате, срок хранения пробы и т. д.). Рекомендуется следующая форма записи:

Дата анализа	Место отбора проб	Температура воды, °С	Среда	Степень разведения	Число колоний на чашках		Сумма	Среднее число колоний	Число бактерий в 1 мл воды	Примечание
					I	II				

Эффективность очистки сточной воды на сооружениях выражают в процентах снижения бактериальных загрязнений по отношению к их содержанию в неочищенной или осветленной (после сооружений механической очистки) сточной воде. Устойчивый процесс очистки городских сточных вод на станциях с полной биологической очисткой обеспечивает снижение бактериальных загрязнений в среднем при механической очистке на 30—40%, при полной биологической очистке — на 91—95%.

Учет бактерий — показателей фекального загрязнения воды. Бактерии, относящиеся к группе кишечных палочек, характеризуются следующими признаками:

короткие, не образующие спор палочки, не красящиеся по Граму;

сбраживающие глюкозу с образованием кислоты и газа при температуре 43° С в течение 18—24 ч (на среде Гисса);

растущие на фуксин-сульфитном агаре (среде Эндо) с образованием красных с металлическим блеском, темно-красных, розовых с темным центром и прозрачных бесцветных колоний.

Определение числа бактерий группы кишечных палочек в сточных водах и загрязненных водоемах производят прямым посевом

воды на среду Эндо. Такой метод учета бактериальных загрязнений позволяет определить эффективность очистки сточных вод в процентном выражении.

В случае обеззараживания очищенных сточных вод определяют коли-индекс бактерий группы кишечных палочек методом мембранных фильтров или бродильным методом.

Метод прямого посева заключается в определении бактерий группы кишечных палочек путем прямого посева 1 мл сточной или речной воды соответствующего разведения и выращивания при 37±0,5° С на среде Эндо.

Питательные среды и реактивы. Стерильная вода для разведений, разлитая в пробирки по 9 мл. Среда Эндо, приготовленная из сухой питательной среды.

Ход определения. Среду Эндо разливают в чашки по 15 мл. Перед посевом чашки Петри со средой приносят из холодильника и подсушивают приоткрытыми в термостате. На поверхность среды Эндо вносят 0,2—0,5 мл исследуемой воды соответствующего разведения и распределяют стерильным стеклянным шпателем по всей поверхности агара. Для посева необходимо брать те разведения, при которых на чашках вырастало бы не более 50 характерных колоний кишечной палочки. При внесении воды чашку приоткрывают, пипеткой не касаются поверхности среды, последнюю каплю снимают прикосновением пипетки к внутренней стенке чашки. При отсутствии специального аппарата для подсушивания чашки с посевами помещают открытыми в термостат до полного испарения воды, после чего закрывают крышками и ставят в термостат вверх дном на 24 ч при 37±0,5° С.

Подсчет колоний и оценка результатов. По окончании выращивания посевов подсчитывают выросшие на поверхности агара колонии — красные с металлическим блеском и без него, темно-красные, розовые с темным центром. Принадлежность к бактериям группы кишечных палочек сомнительных колоний, выросших на среде Эндо, подтверждают микроскопированием и газообразованием на полужидкой среде или на среде Гисса с глюкозой при 43° С. Результаты выражают числом бактерий в 1 мл воды.

Данные за декаду записывают в особый журнал, по которому составляют месячные, квартальные и годовой отчеты. Рекомендуется следующая форма записи:

Проба	Наблюдаемое общее число сапрофитных бактерий, тыс/мл	Среднее арифметическое определений, тыс/мл	Задержанные на сооружениях бактерии, %	Наблюдаемое число бактерий кишечной группы, тыс/мл	Среднее из определений, тыс/мл	Задержанные на сооружениях бактерии, %

Таблица 7. Ориентировочный анализ

Объемы, мл				Коли-индекс	Коли-титр
100	10	1	0,1		
—	—	—	—	Менее 9	Более 111
—	—	—	+	9	111
—	—	+	—	9	111
—	+	—	—	9,5	105
—	—	+	+	18	56
—	+	—	+	19	53
—	+	+	—	22	46
+	—	—	—	23	43
—	+	+	+	28	36
+	—	—	+	92	11
+	—	+	—	94	10
+	—	+	+	180	6
+	+	—	—	230	4
+	+	—	+	960	1
+	+	+	—	2380	0,4
+	+	+	+	Более 2380	Менее 0,4

Примечание: (+) рост кишечной палочки на среде Эндо, кислоте и газообразование во второй бродильной пробе, (—) отсутствие роста на среде Эндо и отсутствие газообразования во второй бродильной пробе.

Таблица 8. Ориентировочный анализ

Число положительных результатов из 3 пробирок объемом, мл			Коли-индекс	Число положительных результатов из 3 пробирок объемом, мм			Коли-индекс
10	1	0,1		10	1	0,1	
0	0	0	—	1	0	2	110
0	0	1	30	1	0	3	150
0	0	2	60	1	1	0	73
0	0	3	90	1	1	1	110
0	1	0	30	1	1	2	150
0	1	1	61	1	1	3	190
0	1	2	92	1	2	0	110
0	1	3	120	1	2	1	150
0	2	0	62	1	2	2	200
0	2	1	93	1	2	3	240
0	2	2	120	1	3	0	160
0	2	3	160	1	3	1	200
0	3	0	94	1	3	2	240
0	3	1	130	1	3	3	290
0	3	2	160	2	0	0	91
0	3	3	190	2	0	1	140
0	0	0	36	2	0	2	200
0	0	1	72	2	0	3	260

Продолжение табл. 8

Число положительных результатов из 3 пробирок объемом, мл			Коли-индекс	Число положительных результатов из 3 пробирок объемом, мл			Коли-индекс
10	1	0,1		10	1	0,1	
2	1	0	150	3	0	3	950
2	1	1	200	3	1	0	430
2	1	2	270	3	1	1	750
2	1	3	340	3	1	2	1200
2	2	0	210	3	1	3	1600
2	2	1	220	3	2	0	930
2	2	2	350	3	2	1	1500
2	2	3	420	3	2	2	2100
2	3	0	290	3	2	3	2900
2	3	1	360	3	3	0	2400
2	3	2	440	3	3	1	4600
2	3	3	530	3	3	2	110000
3	0	0	230	3	3	3	Более
3	0	1	390				110000
3	0	2	640				

Общее число бактерий, растущих на МПА, вписывают в журналы чернилами темного цвета, число кишечных палочек — обязательно чернилами красного цвета.

Метод мембранных фильтров заключается в концентрировании бактерий из определенного объема анализируемой воды на мембранном фильтре № 2 или № 3, в выращивании их при 37±0,5° С на среде Эндо, дифференциации выросших колоний и подсчете числа бактерий группы кишечных палочек в 1 л воды.

Необходимые питательные среды и реактивы. Стерильная вода для разведения. Среда Эндо, приготовленная из сухой среды (модифицированная). Среда Гисса с содержанием 0,5—1% глюкозы. Реактивы для окраски по Граму: генциан-фиолетовый, раствор Люголя, фуксин Циля.

Ход определения. Выбор объема воды для анализа. Объем исследуемой воды выбирают в зависимости от предполагаемого качества с таким расчетом, чтобы на фильтрах получалось не более 70 изолированных колоний, в том числе не более 30 колоний группы кишечных палочек.

Необходимо исследовать не менее трех десятикратных объемов воды. Следует ориентироваться на результаты предыдущих анализов воды в пробах из этих же пунктов. Ориентировочные схемы посева различных объемов указаны в табл. 7 и 8. Трехрядовый посев применяют для получения более достоверных результатов анализа (табл. 9).

Таблица 9. **Ориентировочный анализ**

Объем, мл				Коли-индекс	Коли-титр
1	0,1	0,01	0,001		
—	—	—	—	Менее 900	Более 1,11
—	—	—	+	900	1,11
—	—	+	—	900	1,11
—	+	—	—	950	1,05
—	+	—	+	1 800	0,56
—	+	+	—	1 900	0,53
—	+	+	+	2 200	0,46
+	—	—	—	2 300	0,43
+	—	+	+	2 800	0,36
+	+	—	+	9 200	0,11
+	+	+	—	9 400	0,1
+	+	+	+	18 000	0,06
+	+	—	—	23 000	0,04
+	+	—	+	96 000	0,01
+	+	+	—	238 000	0,004
+	+	+	+	Более 238 000	Менее 0,004

Дата анализа	Проба	Температура воды, °С	Среда	Степень разведения	Число бактерий в 1 мл, тыс.		Определение индекса			Результаты анализа			
					общее число на МПА	кишечная палочка на Эндо	ГПС и пересев на Эндо	окраска по Граму	глюкоза, 43°С	число бактерий в 1 мл		коли-титр	коли-индекс
										общее число	кишечная палочка		

Подготовка мембранных фильтров. Мембранные фильтры № 2; 3; 6 опускают в стакан с дистиллированной водой, нагретой до 80° С, стараясь смачивать фильтры по одному, накладывая их на поверхность воды, чтобы избежать скручивания. Медленно доводят воду до кипения. Воду сменяют и снова кипятят в течение 10 мин, операцию повторяют 3—5 раз до полного удаления остатков растворителей из фильтров. Подготовленные фильтры хранят сухими или в широкогорлой банке с дистиллированной водой. Перед употреблением фильтры стерилизуют кипячением в дистиллированной воде.

Подготовка фильтровального аппарата к анализу. Фильтровальный аппарат обтирают ватным тампоном, смоченным этиловым спиртом, и стерилизуют кипячением или фламбированием. После охлаждения на столик аппарата кладут фламбированным пинцетом стерильный мембранный фильтр и закрепляют его устройством, предусмотренным конструкцией прибора.

Фильтрование воды. В воронку фильтровального аппарата наливают требуемый объем воды и создают вакуум в приемном сосуде. Фильтруют сначала меньшие, а затем бо́льшие объемы воды, меняя каждый раз фильтры. При фильтрации небольших объемов воды (1 мл) в воронку сначала наливают 10 мл стерильной воды, а затем вносят анализируемую воду. По окончании фильтрования воронку снимают, фильтр переносят на среду Эндо, следя за тем, чтобы между средой и фильтром не было пузырьков воздуха.

Поверхность фильтра с осевшими бактериями должна быть обращена вверх. Под каждым фильтром на дне чашки указывают объем профильтрованной воды, наименование пробы, дату посева. На одну чашку помещают четыре фильтра, которые не должны соприкасаться. Если вода содержит много взвешенных веществ или клеток планктона, то ее фильтруют через предварительный фильтр № 6 для удаления взвеси. Для этого фильтр № 6 помещают в фильтровальном аппарате на фильтр № 2 или № 3. Оба фильтра затем переносят на среду Эндо. При подсчете результатов анализа учитывают рост бактерий на обоих фильтрах. Чашки с фильтрами на среде Эндо помещают вверх дном в термостате с температурой 37±0,5° С на 18—24 ч.

Учет результатов анализа. Через 18—24 ч выращивания в термостате через лупу подсчитывают колонии, характерные для группы кишечной палочки, с последующим выборочным изучением и микроскопией 2—3 колоний, типично окрашенных, розовых и бесцветных. При наличии в мазках грамотрицательных неспороносных палочек переходят ко второму этапу анализа.

Бродильная проба. Из тех же колоний, которые были использованы для приготовления мазков для окраски по Граму, должны быть сделаны посевы в среду Гисса с содержанием 0,5—1% глюкозы (с поплавками) для установления способности ферментировать глюкозу до кислоты и газа. Учет на полужидкой среде производят через 5—6 ч выращивания при 43° С. При наличии только кислоты пробирки оставляют в термостате для окончательного учета через 18—24 ч при 43° С. Учет образования газа и кислоты в поплавках на среде Гисса производят через 18—24 ч инкубации в термостате при 43° С. Отсутствие газообразования дает отрицательный ответ, наличие газообразования — положительный. Анализ заканчивают через 72 ч подсчетом колоний. Результаты записывают в журнал, отмечая особые обстоятельства анализа.

Вычисление коли-индекса. Результаты анализа выражают в виде коли-индекса, т. е. числа бактерий группы кишечной палочки в 1 л воды. Для этого число колоний, выросших в анализируемом объеме воды, умножают на 1000 мл и делят на анализируемый объем воды.

При отсутствии на фильтрах колоний группы кишечной палочки коли-индекс будет меньше величины, которая была бы определена в случае их обнаружения в анализируемом объеме воды. Если на одном из фильтров сплошной рост бактерий и подсчет их невозможен, то в расчет принимают тот объем воды, при фильтровании которого на фильтре выросли изолированные колонии.

Пример. В 100 мл — сплошной рост, в 10 мл — 12 бактерий группы кишечных палочек, коли-индекс $(12 \times 1000) \cdot 10 = 1200$.

Бродильный метод заключается в посеве определенных объемов воды и выращивании при $43 \pm 0{,}5°$ С в жидкой питательной среде накопления (с поплавками) с последующим высевом бактерий на плотную агаровую среду Эндо, дифференцировании вероятного числа кишечных палочек в 1 л воды.

Питательные среды и реактивы. Стерильная вода для разведений. Жидкая глюкозно-пептонная среда — концентрированная и 1 н. Среда Эндо, приготовленная по прописи на этикетке (модифицированная). Реактивы для окраски по Граму: карболовый раствор генциан-фиолетового, раствор Люголя, фуксин Циля.

Ход определения. Серию склянок и пробирок с глюкозно-пептонной средой с поплавками или кусочками ваты засевают хлорированной водой согласно одной из схем посева (см. табл. 7, 8, 9). Посев 100 и 10 мл воды производят в склянки и пробирки соответственно с 10 и 1 мл концентрированной среды; посев 1; 0,1; 0,01 мл воды — в пробирки с 10 мл среды 1 н. концентрации. Посевы выращивают 18—24 ч при 42—43° С.

Отсутствие помутнения или газообразования во флаконах и пробирках дает отрицательный (—) ответ на наличие в данном объеме воды показателей фекального загрязнения и позволяет закончить исследование через 24 ч. Муть и газообразование или только муть в посевах указывают на наличие кишечных палочек, в этом случае переходят ко второму этапу анализа. По истечении 18—24 ч выращивания из всех сосудов, в которых наблюдается газообразование или муть, производят пересев петлей штрихом на поверхность среды Эндо на сектора соответственно схеме посева. Пересев делают с таким расчетом, чтобы получить изолированные колонии.

При получении сплошного роста необходимо делать рассев материала через стерильную воду на чашки со средой Эндо для выделения изолированных колоний, что удлиняет анализ еще на один день; чашки помещают крышками вниз на 18—24 ч при $37 \pm 0{,}5°$ С. Отсутствие роста на секторах среды Эндо, а также при наличии

роста нехарактерных для кишечных палочек колоний получают отрицательный (—) результат. При росте типично окрашенных темно-красных с металлическим блеском и без него розовых колоний, их принадлежность к бактериям группы кишечных палочек подтверждают микроскопированием с окраской по Граму и постановкой второй бродильной пробой. Наличие в мазках грамотрицательных неспороносных палочек указывает на возможное присутствие в воде показателей фекального загрязнения.

Вторая бродильная проба. Материалом из колоний со среды Эндо с секторов производят посев в жидкую глюкозо-пептонную среду с содержанием 0,5—1% глюкозы с поплавками. Посевы выращивают при 42—43° С 18—24 ч. Отсутствие газообразования в посевах дает отрицательный (—) результат, наличие газообразования дает положительный (+) ответ на наличие фекального загрязнения воды.

Результат анализа выражают в виде коли-индекса или коли-титра, пользуясь соответствующими однорядовыми или трехрядовой таблицами.

Пример. При схеме однорядного посева 100; 10; 1; 0,1 мл началось брожение в сосудах, засеянных 100 и 10 мл исследуемой воды. По табл. 7 для такой комбинации находим коли-индекс, равный 230, и коли-титр, равный 4. Результаты анализа записываем в журнал.

Результаты бактериологического анализа обеззараживаемой воды с определением коли-титра и коли-индекса записывают в журнал.

Глава 9. САНИТАРНО-ГЕЛЬМИНТОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД И ОСАДКА

Обнаружение яиц паразитических червей (гельминтов) человека и животных во внешней среде наряду с кишечной палочкой является прямым показателем ее фекального загрязнения и может служить критерием эффективности проводимых санитарных мероприятий. По условиям развития различают гео- и биогельминты, заболевания, вызываемые ими, — соответственно гео- и биогельминтозы.

Геогельминты развиваются во внешней среде без смены хозяев. Основными факторами их передачи являются почва, овощи, фрукты, вода, загрязненные фекалиями. Заражение происходит путем проглатывания созревших во внешней среде яиц или активным внедрением в кожу личинок, вышедших из яиц. К геогельминтам относятся аскарида, власоглав, анкилостома, строгилоидес. Биогельминты характеризуются сложным развитием с участием промежуточных и даже дополнительных хозяев. К ним относятся бычий и свиной

цепни, лентецы, описторхис, эхинококк, альвеококк и др. Факторами передачи биогельминтозов являются зараженное мясо крупного рогатого скота и свиней, некоторые виды пресноводных рыб, раков, крабов, зараженные личиночными стадиями биогельминтов.

Для оценки результатов исследования необходимо придерживаться стандартных показателей расчета — для почвы, осадков сточных вод, донных отложений реки на 1 кг или на 1 г определенной влажности и на сухое вещество, для воды на 1 л или 1 м^3. Пробы должны быть тем больше по объему, чем меньше яиц ожидают в них обнаружить. Для исследования сточной воды необходимо ее отбирать в количестве 0,5—3 л; после доочистки очищенной сточной — 50 л, речной с поверхности и у дна — по 20 л; осадков сброженного, обезвоженного и других — 20—100 г; донных отложений реки — 50—100 г.

Исследование сточной воды заключается в выделении яиц гельминтов фильтрованием через мембранные фильтры № 6 или центрифугированием, в результате которого яйца всплывают на поверхность насыщенного раствора соли благодаря разнице плотностей.

Аппаратура. Центрифуга. Шюттель-аппарат. Аппарат Гольдмана или Зейца с водоструйным или ручным насосами. Микроскоп биологический с осветителем. Термостат на 24—27° С. Мембранные фильтры № 6.

Реактивы. *Насыщенный раствор азотнокислого натрия (плотность* 1,39—1,4 г/см^3).

Соляная кислота, 3—5%-ный водный раствор.

Сернокислый алюминий $Al_2(SO_4)_3$.

Глицерин, 50%-ный водный раствор.

Ход определения. Для анализа берут воду из среднесуточной пробы, составленной из проб, отбираемых каждый час, для проведения полного химического анализа сточной воды по этапам очистки. Неочищенную и осветленную (после механической очистки) воду исследуют в объеме 0,5—1 л, очищенную — не менее 3 л.

Всю очищенную сточную воду фильтруют через мембранные фильтры № 6 в аппарате Гольдмана или Зейца с водоструйным или ручным насосами. Бóльшие объемы воды (речной, доочищенной) предварительно отстаивают в течение 24 ч, слой над осадком сливают сифоном без обработки, отстоявшийся осадок с небольшим количеством воды фильтруют через фильтры № 6. При большом содержании взвеси в неочищенной и осветленной сточной воде их обрабатывают одним из следующих способов:

фильтрацией всего объема воды через фильтры № 6, для чего берут 0,5—1 л неочищенной сточной воды; фильтры помещают в чашки Петри на влажную фильтровальную бумагу и соскобы с них просматривают в 50%-ном водном растворе глицерина;

разбавлением — пробу воды (1—2 л) заливают в цилиндры, перемешивают и отстаивают не менее 2,5 ч; слой воды над осадком сливают без обработки, в цилиндр наливают водопроводную воду; в течение рабочего дня отстаивание и сливание повторяют дважды, после чего фильтруют отстоявшийся осадок с небольшим количеством воды (в конце дня или на следующий день), фильтры помещают в чашки Петри на влажную фильтровальную бумагу;

коагуляцией находящейся в воде взвеси сернокислым алюминием $Al_2(SO_4)_3$, который вносят в виде порошка из расчета 0,5—0,6 г на 1 л воды. Полное осветление воды происходит через 30—40 мин. Слой воды над осадком сливают сифоном без обработки, отстоявшийся осадок с небольшим количеством воды центрифугированием переносят в центрифужные пробирки. Для растворения коагулянта осадок центрифугируют 3 мин с 4 мл 3—5%-ного водного раствора соляной кислоты, промывают водой и центрифугируют. Для выделения яиц из осадка используют насыщенный раствор азотнокислого натрия (плотность 1,39—1,4 г/см^3). Осадок центрифугируют с нитратом натрия 4—5 раз по 3 мин при 1000 об/мин, каждый раз тщательно перемешивая его до получения гомогенной массы. После каждого центрифугирования поверхностную пленку раствора сливают через край центрифужных пробирок в стакан с водопроводной водой, пробирки после каждого слива уравновешивают насыщенным нитратом натрия на технических весах.

Воду, в которую сливали поверхностную пленку, фильтруют через фильтры № 6, помещая их в чашки Петри на влажную фильтровальную бумагу. При отсутствии прибора для фильтрования можно применить следующий способ: осадок обрабатывают, как описано выше, после первого центрифугирования с нитратом натрия центрифужные пробирки устанавливают в штатив, осторожно доливают из пипетки тот же раствор до образования выпуклого мениска и на 20—30 мин покрывают предметными стеклами размером 6×12 см, которые должны быть хорошо обезжирены. Стекла снимают, переворачивая нижней стороной вверх, наносят на мазок 1—3 капли 50%-ного водного раствора глицерина и микроскопируют при малом увеличении. Процедуру повторяют 2—3 раза. Эффективность последнего варианта в среднем 73%.

Примечания: 1. Предметные стекла должны быть обязательно обезжирены, иначе всплывшие яйца не прилипнут к стеклу.

2. Необходимо проверять плотность насыщенного раствора нитрата натрия, так как при ее снижении яйца не поднимутся на поверхность раствора.

Исследование осадка сточных вод. Пробы осадка могут быть жидкими — активный ил, свежий и сброженный осадки и обезвоженные — с вакуум-фильтра, после центрифугирования, с иловых площадок. Жидкий осадок влажностью 97% предварительно сгущают

фильтрацией в течение 2—3 дней или центрифугированием. С бумажного фильтра осадок собирают шпателем в фарфоровую чашку, перемешивают и берут навеску 20—100 г в зависимости от объема центрифужных пробирок. Во все пробирки наливают равное количество водопроводной воды, закрывают плотно подобранными резиновыми пробками и ставят в Шюттель-аппарат на 15 мин для перемешивания и отделения яиц от взвешенных частиц осадка. Затем осадок центрифугируют, воду сливают (процедуру повторяют трижды), затем в пробирки наливают насыщенный раствор нитрата натрия. После тщательного перемешивания осадок центрифугируют 4—5 раз по 3 мин при 1000 об/мин, каждый раз сливая поверхностную пленку в стакан с водопроводной водой. В стакан, куда сливали поверхностную пленку, наливают 10 мл 3—5%-ного водного раствора соляной кислоты для растворения коллоидной взвеси, перемешивают и оставляют на 2—2,5 ч для отстаивания. Верхний, надосадочный слой воды сливают и наливают водопроводную воду. Операцию повторяют дважды и в конце дня фильтруют осадок с небольшим количеством воды.

Фильтры помещают в чашки Петри на влажную фильтровальную бумагу и соскобы с них просматривают в капле 50%-ного водного раствора глицерина.

Определение жизнеспособности яиц геогельминтов. При изучении степени загрязнения объектов внешней среды необходимо всегда определять жизнеспособность яиц, так как значительное количество их погибает и не играет роли в эпидемиологии геогельминтозов. Жизнеспособность яиц, не достигших стадии личинки (незрелых), определяют по внешнему виду, способности их к дальнейшему развитию в оптимальных лабораторных условиях. Для определения жизнеспособности яиц аскарид и власоглава мембранные фильтры помещают в чашки Петри на фильтровальную бумагу, смоченную 3%-ным раствором формалина в физиологическом растворе или в 3%-ной соляной кислоте для предупреждения развития бактерий, и ставят в термостат при температуре 24—27° С на 3 недели. Летом чашки с фильтрами можно хранить на лабораторном столе при комнатной температуре.

Внесением водопроводной воды и один раз в неделю указанных выше растворов в чашках поддерживают влажность. Ежедневно чашки на 2—3 ч необходимо открывать для поступления кислорода к развивающимся яйцам. Нельзя допускать пересыхания фильтров, отчего яйца на них погибают.

Яйца обнаруживают и подсчитывают в соскобах с фильтров, просматриваемых при малом (56 раз) и большом (280 раз) увеличении в капле 50%-ного водного раствора глицерина. Явная деформация яиц — разрыв оболочек, прогиб их внутрь яйца, пустая скор

лупа яиц, вакуолизированная плазма зародыша, смещение плазмы к одному полюсу — признаки мертвого яйца, относящегося к нежизнеспособным. Жизнеспособные яйца развиваются за время инкубации до стадии подвижной личинки. Движение личинок можно наблюдать, нажимая препаровальной иглой на покровное стекло или слегка нагревая предметное стекло над пламенем горелки.

Подвижность личинки в яйце еще не свидетельствует о его инвазионности. Инвазионным оно становится после дополнительной линьки личинки в яйце, в результате которой на головном конце ее образуется чехлик. Инвазионность яиц с личинками определяется по наличию чехлика или, более точно, путем скармливания яиц экспериментальным животным с последующим вскрытием и исследованием легких (мышей, крыс, морских свинок, хомячков). Данные анализов воды записывают в журнал. Рекомендуется следующая форма записи:

Дата отбора проб	Проба	Число яиц гельминтов в 1 л воды			Дегельминтизация на сооружении, %	Число яиц аскариды			Общее число яиц аскариды в 1 л	Число яиц гельминтов				Общее число яиц в 1 л пробы
		неочищенной	осветленной	очищенной		оплодотворенных	неоплодотворенных	деформированных		власоглава	дифиллоботрида	аскариды животных	острицы	

Данные анализов осадка и донных отложений реки записывают в журнал. Рекомендуется следующая форма записи:

Дата отбора проб	Проба	Температура сбраживания в метантенках, °С	Масса исследуемой пробы, г	Влажность осадка, %	Число яиц гельминтов			Число яиц аскариды				Число яиц гельминтов			Общее число яиц в пробе
					в 1 г сухого вещества	в 1 кг влажного осадка	жизнеспособность яиц в пробе, %	с подвижной личинкой	неоплодотворенные	деформированные	всего яиц аскариды в пробе	власоглава	дифиллоботрида	аскариды животных	

Глава 10. ГИДРОБИОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АКТИВНОГО ИЛА

Принцип метода. Гидробиологический анализ дополняет технологический контроль качества очистки и работы сооружений биологического комплекса. Микроскопированием активного ила определяют группы, виды или подвиды организмов — индикаторов загрязнения, оценивают их количественные соотношения, физиологиче-

ское состояние особей и на основании этих характеристик делают заключение о состоянии активного ила и его способности к переработке загрязнений.

Аппаратура (см. прил. 1).

Реактивы для фиксации. Осмиевая кислота, 1%-ный водный раствор. Пары осмиевой кислоты очень ядовиты, поэтому для приготовления раствора вскрытую ампулу сразу бросают в склянку и доливают отмеренное количество дистиллированной воды. Хранят в темной склянке с хорошо притертой пробкой и притертым колпачком.

Жидкость для фиксации по Угермеле. В 20 мл дистиллированной воды с 5 г дважды сублимированного йода растворяют 10 г KJ, добавляют 50 мл дистиллированной воды и 5 г уксуснокислого натрия. Раствор хранят не более 1 мес в склянке из темного стекла с притертой пробкой.

Йод, 0,3%-ный водный раствор, для микроскопирования жгутиковых.

Сульфат никеля, 1%-ный водный раствор, для наркоза коловраток.

Нейтральрот, водный раствор (1 : 800), для микроскопирования простейших.

Глицерин для микроскопирования червей и изготовления временных препаратов.

Спирт этиловый 96° для фиксации организмов.

Формалин, при фиксации разбавляют в 10—20 раз.

Отбор проб. Пробы на анализ берут отдельно из каждого сооружения: аэротенка, регенератора, вторичного отстойника, биофильтра. Жидкую пробу, отобранную ковшом, переливают в широкогорлую банку, заполняют ее на половину объема и не закрывают пробкой. Немедленно переносят в лабораторию и приступают к анализу не позднее чем через 20—30 мин с момента взятия пробы (в течение 1—2 ч пробу, не закрытую пробкой, можно хранить в холодильнике). Для отбора проб со дна сооружения, из вторичного отстойника или из резервуара может быть применен батометр. Если его нет, используют склянку с пробкой, открывают на заданной глубине под водой при помощи тросика, прикрепленного к пробке. Пробы с биофильтров отбирают скребком на разных глубинах загрузки. В лаборатории берут соскобы пленки с твердого субстрата и рассматривают под микроскопом. Тотчас после доставки проб из аэрационных сооружений в лабораторию отливают из каждой пробы 100 мл в цилиндр для определения объема ила, через 30 мин отстаивания и дозы ила.

Техника микроскопирования. Основным методом анализа организмов активного ила (простейших, коловраток и др.)

является микроскопирование в живом состоянии. В очищенной воде для сгущения пробы применяют центрифугирование, отстаивание или фильтрование через мембранный фильтр № 6 (размер пор 2—5 мкм.) Каплю свежего ила наносят на стекло, покрывают покровным стеклом и просматривают под микроскопом. Рекомендуется просматривать до 10—15 капель. Кроме определения видов организмов отмечают физиологическое состояние организмов, структуру ила, наличие зооглей, включение минеральных или органических частиц, мышечных волокон, мусора и т. п. При определении видов организмов надо детально рассмотреть их внутреннее строение, поэтому их делают неподвижными, применяя фиксацию или наркоз. Обычные фиксаторы (этиловый спирт, формалин) сильно деформируют простейших, поэтому применяют быстродействующий фиксатор — пары осмиевой кислоты. Чтобы зафиксировать препарат, на предметное стекло наносят маленькую каплю жидкости с простейшими, стекло быстро переворачивают каплей внутрь склянки и выдерживают в течение нескольких секунд плотно прижатым к горлышку склянки с раствором осмиевой кислоты. Затем рассматривают препарат под покровным стеклом при большом увеличении. Жгутики флагеллят хорошо видны в жидкости Утермеле или в растворе йода. Следя под микроскопом за тем, чтобы простейшие оставались в поле зрения, протягивают под покровным стеклом полоски фильтровальной бумаги, смоченной реактивом. Чтобы остановить или замедлить движение коловраток, употребляют растворы наркотических веществ, например сульфата никеля. Наиболее простым способом остановить движение коловраток является следующий. К капле воды с живыми коловратками на предметном стекле добавляют каплю глицерина, осторожно тщательно перемешивают концом препаровальной иглы и покрывают покровным стеклом. Количество глицерина определяют опытным путем при двух-трехкратном повторении указанной процедуры. Остановить движение крупных инфузорий можно также подсушивая каплю, покрытую покровным стеклом, при температуре 40—45° С.

При определении видов и для оценки физиологического состояния организмов необходимо знать размеры организмов. Измерять их надо окуляром-микрометром. Предварительно надо установить, чему соответствует одно деление окуляра-микрометра при данном увеличении. Для этого сначала помещают под микроскопом объект-микрометр и, достигая резкой установки шкалы (сильно затемняют), отсчитывают число делений объекта-микрометра, приходящихся на известное число делений окуляра-микрометра; таким образом вычисляют абсолютное значение одного деления окуляра-микрометра (рис. 25). Затем объект-микрометр снимают со столика микроскопа, заменяют исследуемым препаратом и измеряют размеры организмов

Рис. 25. Микроскопическая картина делений) объекта-микрометра (толстые линии) и окуляра-микрометра при большом увеличении

окуляром-микрометром. Для определения объема организмов измеряют окуляром-микрометром их линейные размеры и вычисляют по таблицам объем, приравнивая организмы к соответствующим геометрическим фигурам.

Для того чтобы рассмотреть характер хлопка активного ила и локализацию в нем организмов, применяют микрофотографирование. Перед фотографированием подвижные простейшие организмы активного ила лучше всего фиксировать парами осмиевой кислоты. Микрофотографическая установка представляет собой фотоаппарат, у которого роль объектива выполняет оптическая система микроскопа. При отсутствии специальной микрофотонасадки можно фотографировать препараты обычным фотоаппаратом. Большинство фотоаппаратов можно приспособить для микрофотографирования. Для работы с 35-мм пленкой можно применять малоформатные зеркальные камеры типа «Зенит» и Practica. Соединение микроскопа с фотокамерой должно быть подвижным и в то же время светоне проницаемым. Для черно-белого микрофотографирования пригодны ахроматические объективы микроскопа. Для цветной фотографии применяют апохроматы. Но лучшие результаты дают специальные фотографические окуляры. В качестве источника света чаще всего применяют осветитель марки ОИ-20. Для получения наиболее контрастного изображения окрашенного препарата между источником света и микроскопом ставят светофильтры. Призматическая микрофотонасадка МФН-1 в сочетании с камерой МФН-2 (9×12 см) наиболее удобна при микрофотографировании активного ила в лабораторных условиях. Фокус устанавливают визуальным боковым тубусом, снабженным призмой, которая постоянно включена, кроме периода экспозиции. На резкость наводят по сетке визуального тубуса.

Количественный учет. При качественном просмотре проб организмы можно учитывать просто по пятибалльной шкале. Более принята шкала шестиступенчатая девятибалльная (1, 2, 3, 5, 7, 9). При подборе увеличений микроскопа можно руководствоваться разбивкой на размерные группы организмов: I — до 50 мкм, II — 50—200 мкм, III — более 200 мкм. Однако качественная оценка субъективна, а также недостаточно точна и поэтому применяется количественный учет в счетных камерах или в откалиброванной капле.

Если невозможно подсчитать каждый вид организмов в отдельности, то количественный учет организмов проводят по следующим счетным группам: нитчатые бактерии, губки, зооглеи, жгутиковые, амебы, свободноплавающие мелкие инфузории, крупные инфузории, сидячие инфузории, коловратки, черви, личинки насекомых, рачки и т. п.

При взятии пробы пипеткой следует обращать особое внимание на тщательность перемешивания жидкости. Можно камеру целиком погрузить в непрерывно перемешиваемую иловую жидкость, закрыть покровным стеклом под водой, а перед просматриванием под микроскопом обтереть насухо снаружи.

При наличии активного ила с крупными организмами, что характерно для лабораторных установок, применяют стереоскопический микроскоп МБС с окулярами 12,5 *, тогда просчет ведут в чашках Петри. В активном иле производственных сооружений обычно преобладают мелкие организмы, их просчитывают в камере Кольквитца, Нажотта или на предметном стекле с увеличением в 100 и 200 раз. В активном иле на сооружениях с низкой нагрузкой или при стабилизации ила нужно применять увеличения микроскопа от 60 до 400 раз. В каждом случае после основного просчета дополнительно просматривают пробу как при большем, так и при меньшем увеличении, чтобы не пропустить очень редкие или очень мелкие организмы.

За неимением специальных камер для просчета организмов можно пользоваться пипеткой с заранее измеренной величиной капли. Каплю наносят на предметное стекло и покрывают покровным стеклом. Подсчет ведут или во всем поле зрения микроскопа, или через сетчатый окуляр-микрометр. Расчет количества микроорганизмов производят по формуле

$$X = Kn/V,$$

где $K = G/S$; G — площадь покровного стекла, мм²; S — площадь просчитанного поля на окуляре микрометре, мм²; n — количество организмов (среднеее из 40 полей зрения); V — объем капли, мл.

В случае просчета в счетной камере делят число экземпляров при просчете целой камеры на объем камеры в миллиметрах и получают число экземпляров в 1 мл жидкости аэротенка (рис. 26).

Количество организмов выражают в экземплярах или объемных единицах биомассы на 1 мл иловой смеси активного ила, а также на 1 г сухого вещества активного ила. При сравнении активного ила из разных сооружений — аэротенка и регенератора, или двух аэротенков с разными дозами ила лучше выражать содержание организмов на 1 г сухого вещества ила. Для этого одновременно с микроскопированием из той же пробы определяют дозу ила и затем делят число организмов на дозу ила в граммах. Поскольку орга-

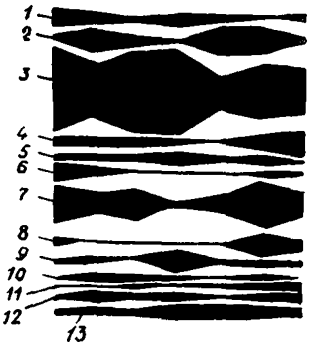


Рис. 26. Графическое изображение результатов количественного учета простейших активного ила

1 — Vorticella microstoma; *2* — Vorticella convallaria; *3* — Opercularia coarctata; *4* — Carchesium Lachmani; *5* — Paramecium caudatum; *6* — Oxytricha pellionella; *7* — Litonotus lamella; *8* — Amphileptus sp.; *9* — Aspidisca lynceus; *10* — Tokophrya sp.; *11* — прочие мелкие инфузории; *12* — жгутиковые; *13* — цисты инфузорий

низмы сильно отличаются между собой по размерам, то правильнее выражать содержание организмов не в числе, а в их биомассе. Для этого вычисляют объем организмов, исходя из измерений их размеров и приравнивая форму каждого организма к простейшему геометрическому телу. Плотность организмов принимают равной единице, получают биомассу в граммах. Например, биомасса отдельных видов инфузорий составляет: для Tetrahymena $0{,}01—0{,}05 \cdot 10^{-3}$ мг; Paramecium caudatum $0{,}5—0{,}6 \cdot 10^{-3}$ мг; Spirostomum $12{,}7 \cdot 10^{-3}$ мг.

Краткие сведения о систематических признаках организмов активного ила и биопленки. При микроскопировании свежих проб активного ила из бактерий можно различить только колониальные скопления, зооглеи, нитчатые бактерии, гифы грибков. Более полная идентификация бактерий и грибков достигается специальными методами. Простейшие и беспозвоночные микроорганизмы могут быть определены при непосредственном микроскопировании.

В состав микроорганизмов активного ила при работе аэротенков в стандартных условиях входят следующие организмы: простейшие, коловратки, черви, микроводоросли. В условиях стабилизации активного ила развиваются часто низшие рачки, водные клещи, мшанки и др.

На биофильтрах состав организмов более разнообразен: водоросли, простейшие, коловратки, ракообразные, черви, личинки насекомых. В нормально работающих активных илах можно встретить 60 и более различных видов организмов, но в единичных пробах число видов не превышает 10—15 (прил. 2).

Наиболее многочисленны в активном иле простейшие (Protozoa), они одноклеточные, но имеют сложное строение. Protozoa, встречающиеся в активном иле, разделяются на следующие группы: Rhizopoda, Flagellata, Ciliata, Suctoria.

Амебы и раковинные корненожки, Rhizopoda, характеризуются мягкой изменчивой формой тела с псевдоподиями, тело голое или в домике.

Жгутиковые, Flagellata или Mastigophora, разделяются на бесцветных и окрашенных. Жгутиковые с зеленой окраской относятся к растительным формам. Жгутиковые имеют тонкую плазматическую оболочку, довольно изменчивую форму тела с одним или несколькими жгутиками. Размер жгутиковых обычно не превышает 40—50 мкм, встречаются как одиночные, так и колониальные формы.

Наиболее многочисленный в активном иле класс ресничных инфузорий (Ciliata), поэтому следует на них остановиться более подробно. Инфузории обладают постоянной формой тела и весьма сложным строением, движутся при помощи ресничек. Ciliata, встречающиеся в активном иле, делятся на три отряда: Holotricha — равноресничные, все тело покрыто ресничками; Spirotricha — спиральноресничные, на теле реснички расположены неравномерно, имеется околоротовая спираль ресничек; Peritricha — кругоресничные, также имеют околоротовую спираль, но на теле ресниц нет, прикреплены к субстрату при помощи стебелька. Их называют иначе — прикрепленные инфузории — в отличие от остальных свободноплавающих. Отряд равноресничных делится на три подотряда (Gymnostomata, Trichostomata, Hymenostomata), различающихся между собой строением ротового аппарата и, следовательно, способом принятия пищи. Gymnostomata имеют ротовое отверстие, простое или переходящее в глотку, которая снабжена хорошо видным в микроскоп аппаратом из палочек. Пища заглатывается. Многие из них — хищники. Trichostomata имеют предротовое поле (перистом) и глотку, покрытые ресничками. Hymenostomata отличается наличием на краю ротового углубления так называемых ундулирующих мембран. Два последние подотряда — осадители пищевых частиц. Среди спиральноресничных в активном иле наиболее развита группа Hypotricha — брюхоресничных. Характерным их признаком являются расположенные на брюшной стороне крупные грубые ресницы (циррии) для передвижения по субстрату. Кругоресничные Peritricha — самые типичные представители организмов активного ила. К ним относятся вортицеллы, эпистилис, оперкулярии, кархезиум, встречающиеся единично и группами (друзами). Обычно прикреплены стебельками к частицам ила, но при недостатке кислорода отрываются, образуя на заднем конце второе кольцо ресниц, эта форма называется телотрох. Suctoria, или сосущие инфузории, во взрослом состоянии лишены ресничек, ведут сидячий образ жизни, прикрепляясь к субстрату ножкой. По способу питания — эктопаразиты. Посредством длинных щупалец с присосками на концах высасывают соки из своей жертвы.

Коловратки Rotatoria — многоклеточные организмы, обладают мощной мускулатурой, их легко отличить от простейших по сильным сокращениям тела, свободным движениям, даже если размеры иногда совпадают с простейшими. На переднем головном конце

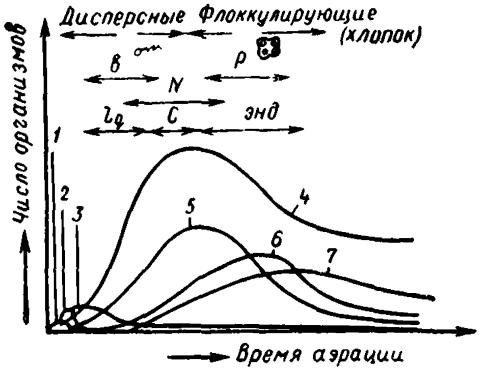


Рис. 27. Кривые развития микроорганизмов активного ила

lg — логарифмическая фаза роста; *C* — фаза замедленного роста; энд — эндогенная фаза; *в* — высоконагружаемый ил; *N* — нормально работающий ил; *P* — хорошо регенерированный ил; *1* — амебы; *2* — зеленые жгутиковые; *3* — бесцветные жгутиковые; *4* — бактерии; *5* — свободноплавающие инфузории; *6* — прикрепленные инфузории; *7* — коловратки

коловратки имеется коловращательный ресничный аппарат, служащий для движения и улавливания пищи. Коловратки рода Philodina, часто встречающиеся в активном иле, способны втягивать голову внутрь туловища наподобие зрительной трубы. В передней трети тела коловратки просматривается хитинизированный жевательный аппарат, находящийся в постоянном ритмичном движении. Задняя часть туловища вытянута обычно в ногу с хитиновыми пальцами на конце. В илах с низкой нагрузкой встречаются коловратки с наружным твердым панцирем.

Черви (Vermes) в активном иле встречаются двух типов: круглые и кольчатые. К первому типу принадлежат Nematoda с плотной кутикулой и заостренными концами тела, ко второму типу Oligochaeta — мелкие кольчатые черви розоватого цвета, на каждом членике тела снабженные щетинками, на коже иногда просвечивают жировые железки красноватого цвета.

Водные клещи (Hydracarina) имеют тело шарообразное, не расчлененное, на переднем конце — глаза и жвалы.

У насекомых (Insecta) тело сегментированное, но можно различить три отдела: голову, грудь и брюшко; в грудном отделе, состоящем из трех члеников, прикреплены три пары членистых ножек. Личинки насекомых имеют червеобразное тело, но в отличие от червей голова личинок обособлена и ясно различима по твердым хитинизированным частям.

Стадии развития микроорганизмов. Развитие бактерий на биологических сооружениях (рис. 27) протекает по типичной кривой активного роста бактерий, имеющей пять фаз: скрытую фазу, логарифмическую (lg), стационарную или замедленного роста (C), отмирания, автолиза. Две последние фазы объединяются некоторыми авторами в так называемую эндогенную фазу (энд).

Фаза автолиза соответствует состоянию стабилизации активного ила. Растворенные органические загрязнения удаляются из сточных

вод в логарифмической фазе, когда бактерии находятся в дисперсном состоянии, а осветление жидкости происходит на последующих фазах, при этом бактерии переходят в состояние зооглей. По мере очистки происходит смена одних видов простейших другими в зависимости от условий среды. При начальной стадии созревания активного ила (пуск сооружений или изменение состава сточной воды) появляются в первую очередь амебы и жгутиковые. По мере накопления бактерий в среде создается режим высоконагружаемого аэротенка (В) и преобладают жгутиковые, но появляются свободно плавающие инфузории, питающиеся отдельными бактериями. В ходе очистки снижается число бактерий, и в пищевой конкуренции побеждают прикрепленные к субстрату сидячие инфузории. Стабильная система созревшего хорошего активного ила в нормально работающем аэротенке характеризуется преобладанием прикрепленных инфузорий при обязательном присутствии свободно плавающих форм. В свою очередь, режим регенератора располагается в основном в фазе эндогенного питания, при преобладании главным образом прикрепленных инфузорий (Р). I и II стадии нитрификации, сопровождающиеся повышенной концентрацией растворенного кислорода в воде, всегда связаны с развитием большого количества коловраток.

Хотя описанная схематическая картина количественного развития организмов активного ила на сооружениях часто изменяется под влиянием разных факторов, но в основном соотношениями организмов активного ила можно руководствоваться для характеристики стадий очистки.

Индикаторные организмы активного ила. Нитчатые бактерии кладотрикс и сферотилюс часто встречаются в активном иле, особенно в углеводистых стоках (крахмально-паточных, гидролизных, текстильных и др.). Кладотрикс и сферотилюс некоторые авторы считают за один род, имеющий разновидности в зависимости от характера питания; кладотрикс усваивает азот из любых соединений, включая минеральные (нитраты), а сферотилюс растет только на органическом азоте. По морфологическим признакам кладотрикс отличается ложнодихотомическим ветвлением. Нитчатые бактерии образуют длинные нити при замедленном течении жидкости и, наоборот, мельчают при сильном механическом перемешивании в сооружениях. По отношению к кислороду кладотрикс — отчетливо выраженный аэробионт. В регенераторе нитчатые деградируют из-за механического измельчения и недостатка питания. Массовые скопления нитчатых в аэротенке вызывают вспухание ила.

Нитчатые серобактерии, Beggiatoa, Thiothrix, встречаются в сточных водах, содержащих сероводород. Сначала сероводород окисляется до серы, которая откладывается капельками

в клетках нитчатых. При недостатке кислорода окисление останавливается на этой фазе. При избытке кислорода сера окисляется до сульфатов, которые сильно подкисляют среду. Нити не имеют капель серы при недостатке сероводорода или при избытке кислорода. В бескислородной среде серобактерии могут жить до трех недель. Серобактерии встречаются также в виде отдельных клеточек различной формы, а также скоплений клеток.

Плесневые грибы образуют ветвящиеся нити, разделенные на клетки, или одиночные клетки. Развиваются в широком диапазоне температур и при различной реакции среды, но чаще в кислой среде, в промышленных сточных водах, где отсутствуют другие организмы.

Зооглеи представляют собой желсобразную массу различной формы и консистенции, в которую вкраплены бактериальные клетки шаровидной и палочковидной формы. Размеры бактериальных клеток — от десятых долей микрометра до нескольких микрометров. Обособленные бактериальные клетки встречаются при плохой работе биологических окислителей. При постоянном режиме аэротенка бактериальная клетка делится через каждые 20—30 мин; на контакте, когда питательные вещества истощаются, размножение замедляется. Зооглеи встречаются в виде компактных шаровидных скоплений, узких плотных тяжей или древовидно разветвленных лопастей (зооглея рамигера).

Корненожки (или амебы), Arcella vulgaris, Pamphagus hyalinus в хорошо работающем нормальном активном иле встречаются в заметных количествах, также как в нитрифицирующем иле, но отмечалось их присутствие и в плохом иле. Amoeba radiosa — присутствует при хорошей работе сооружений.

Жгутиковые бесцветные, Bodo, Monas, Hexamitus, в больших количествах встречаются в перегруженных илах. Единичные экземпляры — в нормально работающем иле. Жгутиковые имеют размеры около 10 мкм, поэтому хорошо видны в микроскоп только при большом увеличении.

Инфузории, Opercularia, почти постоянно присутствуют в созревшем иле. Характерным является состояние ресничной зоны организма: в хорошем иле ресничная зона раскрыта, движения ресничек активные; при неблагоприятных условиях ресничная зона замкнута. При увеличении нагрузки оперкулярия сжимается и инцистируется.

Vorticella microstoma развивается в перегруженных илах с недостаточным содержанием растворенного кислорода.

Epistylis, Carchesium развиваются в заметных количествах в нитрифицирующем иле.

Vorticella convallaria — характерные представители хорошего ила, при регенерации встречаются скоплениями; чувствительны к токсичным условиям. При недостатке растворенного кислорода вортицеллы отрываются от стебелька и образуют особую свободно плавающую форму «телотрох» с венчиком ресничек на заднем конце.

Цисты инфузорий образуются при неблагоприятных условиях, т. е. при резкой смене состава сточной воды (поступление промышленных стоков) или при недостатке питательных веществ.

Aspidisca — распространенная, почти постоянно присутствующая в иле брюхоресничная инфузория. Чаще всего является положительным признаком для оценки качества ила. Выносliва к изменениям условий среды.

Paramecium caudatum — одна из форм, наиболее выносливых к недостатку кислорода; характерна для плохого ила. Как и другие крупные свободно плавающие инфузории, встречаются при большом количестве бактерий, находящихся во взвешенном состоянии при разложении ила.

Сосущие инфузории, Podophrya, Tokophrya, находятся в условиях недогрузки сооружений, формы, паразитирующие на других инфузориях.

Круглые черви, Nematoda, часто находятся на биофильтрах, а на аэротенках встречаются в заметных количествах в недостаточно аэрируемом иле, с зонами залежей. Единичные экземпляры могут быть в нормальном иле аэротенков.

Малощетинковые черви, Aeolosoma, Nais, в заметных количествах могут развиваться в илах с устойчивой нитрификацией, на биофильтрах. Обычный представитель ила лабораторных экспериментальных установок; в аэротенках — при низкой нагрузке.

Коловратки (Philodina, Monostyla, Notommata и др.) находятся в активном состоянии при достаточном обеспечении растворенным кислородом в нитрифицирующем иле, но оказываются в сжатом состоянии при неблагоприятных условиях. Менее чувствительны к токсичным условиям, чем Protozoa.

Водные клещи, Hydracarina, встречаются на биофильтрах, а в аэротенках — в голодающем иле при низкой нагрузке.

Личинки насекомых, Psichoda, обычно находятся на биофильтрах.

Рачки, Cyclops, отсутствуют в обычном иле, развиваются в заметных количествах только в голодающем иле, при низкой нагрузке.

Характеристика илов. Удовлетворительно работающий (хороший) ил. Большое разнообразие простейших по видовому составу при небольшом количественном преобладании какого-либо из видов. Постоянное наличие Aspidisca, Zoogloea. Все

организмы достаточно подвижны в оживленном состоянии. Плотный компактный хлопок ила, ил быстро оседает в виде крупных тяжелых хлопьев. Вода над илом прозрачная.

Ил из регенератора:

а) при хорошей регенерации (рис. 28) — количественное преобладание прикрепленных инфузорий Vorticella convallaria, Epistylis

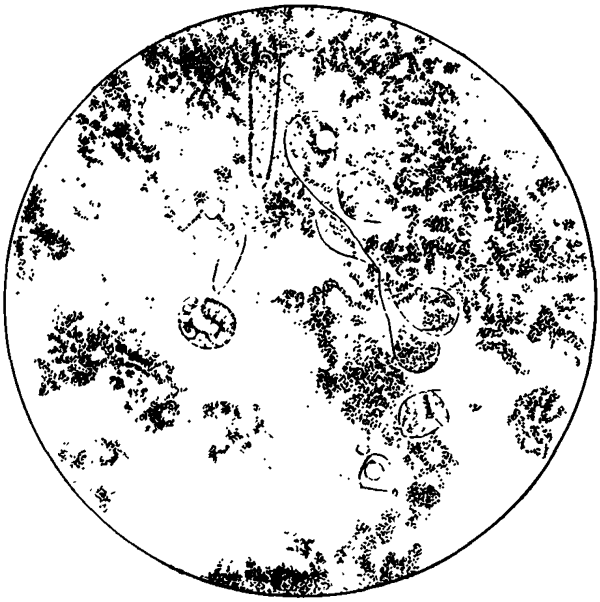


Рис. 28. Хорошо регенерированный активный ил

над свободно плавающими инфузориями; увеличение количества прикрепленных инфузорий и зооглей по сравнению с илом в аэротенке; организмы подвижные; хлопок ила крупный, хорошо осаждается, вода над илом прозрачная; исчезает сера в клетках нитчатых серобактерий; б) при глубокой регенерации — преобладание крупных свободно плавающих инфузорий, увеличение размеров Vorticella и Opercularia; распад хлопка ила на более мелкие хлопки, вода над илом имеет мелкую неоседающую муть.

Голодающий ил. Мелкие размеры простейших, организмы становятся прозрачными, пищеварительные вакуоли их исчезают, частично инфузории превращаются в цисты. Коловратки образуют цисты позже, чем инфузории. Зооглеи и хлопки ила прозрачные. Вода над илом имеет мелкую неоседающую муть.

Нитрифицирующий ил (рис. 29). Постоянное присутствие в заметных количествах коловраток, Philodina, Callidina, и других видов коловраток. Количественное преобладание прикрепленных инфузорий, Vorticella convallaria, Carchesium, крупных амеб, Arcella. Возможно присутствие в больших количествах малощетинковых червей, Aeolosoma. Ил рыхлый, всплывает после осаждения.

Перегруженный ил. Малое качественное разнообразие видов при количественном преобладании двух-трех. Большое количество бесцветных жгутиковых, мелких амеб, Litonotus, и других мел-

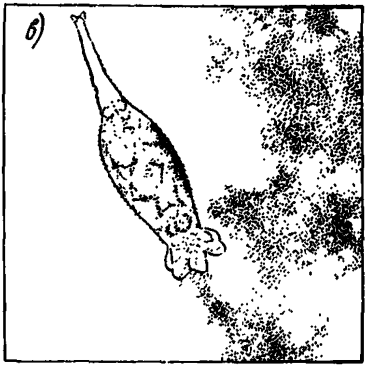


Рис. 29. Нитрифицирующий ил
а — Aeolosoma; *б* — Cyclops; *в* — Philodina

ких инфузорий. Присутствие иногда в заметных количествах Podophrya, Chilodon, Vorticella microstoma, Opercularia. Присутствие иногда нитчатых бактерий Sphaerotilus и Beggiatoa. Ил загрязнен разнообразными включениями: органические аморфные частицы, мышечные волокна, мусор, остатки кухонных отбросов. Хлопки ила темные, плотные. Вода над илом с опалесценцией.

Ил при сбросе промышленных стоков, неадаптированный. Уменьшение разнообразия видов, преобладают одиндва. Измельчение организмов, особенно V. convallaria и Opercularia при увеличении их общего количества или при резком уменьшении общего количества в зависимости от степени токсичности стока. Неподвижное состояние ресничек инфузорий; замкнутый ресничный диск Opercularia, гибель Flagellata, преобладание коловраток и червей. Ил мелкий, загрязнен включениями промышленных стоков, может иметь цветные частицы, осаждается плохо. Вода над илом мутная.

Ил при недостатке кислорода. Vorticella раздуваются в виде шара, некоторые лопаются и исчезают. Opercularia с замкнутым ресничным диском, неподвижные. Коловратки неподвижные, застывшие в вытянутом состоянии, отмирающие. Большое количество разнообразных жгутиковых. Из инфузорий почти исключительное господство Paramecium Caudatum, как очень выносливой формы к недостатку кислорода, способной оживленно плавать в гниющем иле. Хлопки ила распадаются. Вода над илом мутнеет.

Результаты микроскопирования проб и количественного учета организмов активного ила записывают в рабочем журнале. В начале указывают сведения по пунктам: 1) наименование и номер сооружения (аэротенк, регенератор); 2) расположение точки отбора проб; 3) дата, час; 4) осадок по объему за 30 мин отстаивания; 5) доза ила; 6) внешний вид осадка; 7) внешний вид воды над илом (прозрачная или с опалесценцией, мутью). Далее, сведения о количественном учете заносят в таблицу со следующими графами: 1) наименование организмов (массовые формы простейших, коловраток просчитывают по видам, нитчатые и колониальные скопления бактерий учитывают качественно); 2) замечания о состоянии организмов (подвижность ресничек, особенности поведения, окраска, наличие пищевых вакуолей, образование колоний и агрегатов, фазы размножения); 3) число организмов при просчете (в 40 полях зрения или в целой камере); 4) число организмов в пересчете на 1 мл жидкости; 5) примерная форма тела; 6) размеры, мкм, объем, мкм^3, особи; 8) биомасса, мкм^3 в 1 мл; 9) биомасса, мг/л; 10) биомасса, мг/г, сухого вещества ила. Непосредственно после микроскопирования пишут заключение о состоянии организмов активного ила и качестве очистки на основании характерных индикаторов, количественного

учета организмов и наблюдения за состоянием организмов. Заключение сравнивают с результатами технологических анализов.

Микроскопирование ила производят не реже 1—2 раза в декаду. В ежемесячном отсчете о работе представляют средние количественные данные по массовым формам организмов, общему количеству организмов и распределению по характерным группам (например: зоофлагелляты, амебы, плавающие цилиаты, прикрепленные цилиаты, брюхоресничные цилиаты, коловратки, нитчатые бактерии).

Глава 11. БИОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ САНИТАРНОГО СОСТОЯНИЯ ВОДОЕМА

Принцип метода. Санитарное состояние водоема оценивают физико-химическим, бактериологическим и биологическим методами, особое значение приобретают в последнее время токсикологические методы. Наилучших результатов можно достигнуть путем применения совместно всех этих методов обследований и сопоставления полученных результатов.

Под биологическим методом понимается оценка состояния водоема по составу растительного и животного населения и тестам на токсичность. Следует указать, что водоем реагирует на загрязнение целым комплексом взаимосвязей биотической и абиотической среды. Поэтому при биологическом исследовании изучают водоем в целом — воду, дно, берега, а не только организмы, населяющие водоемы. Преимуществом биологического метода перед другими является возможность показать не только единовременное состояние водоема, но также предшествующие условия, в которых развились обнаруженные биоценозы, а также состояние водоема в ближайшей перспективе.

Организмы водоема относятся к планктону и бентосу, ряд из них составляет перифитон (обрастания). Наиболее характерными для оценки загрязнения водоема являются бентос и обрастания. В состав биоценозов бентоса входят все формы растений и животных, которые своей жизнью тесно связаны с дном водоема. Организмы зообентоса принято разделять в зависимости от размеров и способов лова на макробентос, мезобентос, микробентос. Организмы обрастаний, поскольку они связаны с дном, также можно отнести к бентосу. Фитобентос представлен в водоеме макрофитами (высшая водная растительность) и микроводорослями (мелкие одноклеточные, нитчатые и колониальные низшие водоросли).

В планктон включают те формы животных и растений, которые проводят всю жизнь во взвешенном состоянии в толще воды водое-

ма. К фитопланктону принадлежат микроводоросли, к зоопланктону — животные.

Предварительное обследование водоема. При исследовании водоемов на больших пространствах предварительное биологическое обследование предшествует всем остальным. Биологическое исследование (микроскопирование живых проб) производится быстро, но должно быть выполнено специалистом весьма высокой квалификации и большого навыка. На основании результатов предварительного биологического осмотра составляют подробный план дальнейших работ. Если загрязнение резко выражено, можно удовлетвориться результатами предварительного биологического осмотра, не прибегая к подробному изучению водоема. Санитарно-биологическое исследование может сигнализировать о наличии в водоеме вредных (токсичных) веществ. Прежде чем приступить к обследованию, необходимо иметь сведения о морфометрии, режиме водоема, расходах воды, характере водосборной площади, расположении, количестве и качестве выпусков сточных вод, наличии загрязненных территорий вдоль берегов водоема. В полевом журнале в момент осмотра водоема отмечают: температуру воды; прозрачность воды в водоеме по белому диску Секки; наличие или отсутствие пленок на поверхности воды; запах от воды; особенности цвета воды; наличие водной растительности — макрофитов или нитчаток; загрязнение берегов; заиленность дна и характер ила; пленки нефтепродуктов на дне; характер биологических обрастаний.

При предварительном биологическом обследовании пробы обрастаний и микробентоса просматривают в живом виде. Массовые формы необходимо определить до вида и на основании списков сапробных индикаторов, а также сопоставления результатов с данными визуальных наблюдений на водоеме и физико-химических экспресс-анализов дать предварительное заключение о степени загрязнения данного пункта водоема.

В чистом и умеренно загрязненном водоемах обрастания обычно состоят из бахромы зеленых или бурого налета диатомовых водорослей, в загрязненных местах — из хлопьевидных белых или серых обрастаний нитчатых бактерий, грибов или инфузорий. При изучении бентоса и обрастаний нужно всегда иметь в виду возможность случайных ничтожных загрязнений в месте взятия пробы (гниющая лягушка, рыба). Поэтому надо быть осторожным в оценке результатов, делать выводы лишь на основании общего характера биологической картины водоема при исследовании многих проб.

Одновременно с этим отмечают наличие макрофитов, фауны зарослей (лов сачком) и перифитона на водных растениях. Преобладающие формы растений засушивают в гербариях и дают специалистам на определение, однако определять растения гораздо легче

в живом виде. Желательна глазомерная съемка распространения зарослей с измерением предельных глубин зарастания. По степени густоты зарослей и внешнему виду судят о наличии вредных загрязнений, а по пышному развитию — о присутствии биогенных веществ, о контурах распространения мягких илов. В образовании мягких илов участвуют высшие водные растения, создавая естественное загрязнение водоема, или вторичное загрязнение, способствующее эвтрофикации, повышению образования органического вещества в водоеме. Вторичное загрязнение образуют все растительные и животные организмы, развивающиеся массами и затем отмирающие в том же водоеме. Скопления таких гниющих масс отлагаются в глубоких местах реки с замедленным течением, вызывая загрязнение дна даже в районах, где самоочищение уже значительно продвинулось вперед.

Отбор и обработка проб при окончательном обследовании водоема. Пробы рекомендуется отбирать ниже выпуска источника загрязнения, по возможности на всем протяжении загрязненности водоема, а также для сравнения — в чистом пункте выше выпуска. Для полной биологической характеристики водоема должны быть учтены все сообщества: обрастания, бентос, планктон, контактная зона ил—вода, макрофиты и др. Но практически при единичном обследовании можно ограничиться рассмотрением наиболее типичных сообществ. Например, для малых водостоков это будут обрастания, для рек — планктон, бентос и перифитон, для прудов — заросли макрофитов, и т. д.

Обрастания собирают скребком, переносят в лабораторию в термосе, чтобы сохранить пробу для микроскопирования в живом виде. Впоследствии фиксируют формальдегидом, доводя его концентрацию в пробе до 4 или 2%, и затем окончательно определяют виды. Учитывают сапробность (см. с. 220) и частоту встречаемости организмов (табл. 12).

Бентос. Организмы макробентоса собирают дночерпателем Экмана (или других систем), промывают пробы на сите, чтобы освободить животных от грунта. Пробы, содержащие моллюсков, фиксируют этиловым спиртом (90°), а остальные — 4%-ным раствором формальдегида. В зависимости от задач исследования регистрируют виды, роды или семейства организмов, пользуясь определителями, указанными в списке литературы. Подсчитывают число особей. Для учета биомассы взвешивают фиксированные и очищенные от грязи экземпляры на торзионных или технохимических весах после кратковременного обсушивания фильтровальной бумагой. Взвешивать надо в закрытом бюксе и возможно быстрее, чтобы не потерять влагу из тканей организмов. Животных макробентоса учитывают в экземплярах или в г биомассы на 1 м^2 площади водоема.

Микробентос (контактная зона ил—вода). Пробы берут илососом Перфильева или трубчатым дночерпателем. Микроскопируют в свежем виде на предметном стекле или в чашках Петри, учитывая частоту встречаемости организмов (см. с. 225). Для массовых форм определяют виды и устанавливают по табл. 11 принадлежность к зонам сапробности. Отсутствие или бедность фауны микробентоса указывают на токсичность водоема, если только правильно взята проба и нет придонных течений, смывающих верхний слой ила.

Зоопланктон концентрируют фильтрацией через планктонную сетку и фиксируют на месте 2%-ным раствором формальдегида. Организмы зоопланктона учитывают в количестве экземпляров на 1 л воды, подсчитывая их в счетной камере объемом 0,5—1,0 мл или полностью всю пробу на счетном стекле по группам: простейшие, коловратки, ветвистоусые, веслоногие и пр. Можно учитывать только частоту встречаемости. Если определены виды, то вычисляют индекс сапробности по Пантле и Букку. Биомассу каждого организма смотрят по таблицам, имеющимся в литературе, и вычисляют общую биомассу пробы в г на 1 л.

Фитопланктон обычно учитывают только во время летнего вегетационного периода, к 500 мл воды из водоема добавляют 20 мл формалина или несколько миллилитров жидкости Утермеле для фиксации (в последнем случае пробу нельзя длительно хранить). В лаборатории пробу фильтруют через мембранный фильтр № 6 на воронке Зейтца. Организмы просчитывают в счетной камере Нажотта. Результаты выражают в количестве клеток на 1 мл воды. Виды организмов устанавливают по определителям, указанным в списке литературы. Проверку определения поручают опытным специалистам. Вычисляют индекс сапробности по Пантле и Букку.

Следует подчеркнуть необходимость количественных (численность и биомасса) исследований организмов водоема в следующих случаях: при сравнении выше и ниже стока; на одном пункте в разные периоды; для получения данных, характеризующих продукцию живых организмов в водоеме, которая позволяет количественно оценить процессы самоочищения, а также дать возможность прогнозировать состояние водоема.

Точность определения организмов зависит от навыков исследователя и целей работы. Определение до вида нужно при пользовании методами сапробных индикаторов. Если для установления загрязнения применяют метод индексов, то достаточно установить принадлежность организмов к более крупным группам, например классам или родам. В помощь начинающим гидробиологам приведен следующий ключ для определения главных групп водных беспозвоночных.

Ключ для определения главнейших групп водных многоклеточных беспозвоночных животных (по А. Н. Лишину).

1. Животные с ножками, состоящими из ряда подвижных относительно друг друга члеников; иногда ножки со всем телом прикрыты раковиной. Тип Arthropoda — членистоногие.

0. Животные без членистых ножек . . . . . 2.

2. Животные сидячие, постоянно прикрепленные к подводным предметам . . . . . 3.

0. Животные подвижные, свободно перемещающиеся . . 6.

3. Животные одиночные . . . . . 4.

0. Животные колониальные или облекающие подводные предметы сплошной массой, или разветвленные . . . . . 5.

4. Животные очень мелкие — не более (большей частью менее) 2 мм. На переднем конце тела втяжной мерцательный орган. Класс Rotatoria — коловратки.

0. Животные более крупные, до 2 см. На переднем конце тела отверстие, окруженное венчиком длинных, тонких, нежных щупалец, сильно сократимых, как и все тело. В расправленном состоянии тело сильно удлиненное, цилиндрическое. Тип Coelenterata — кишечнополостные, отряд Hydrida — гидры.

5. Колонии состоят из отдельных плотных кутикулярных камер, в которых заключены животные; в спокойном состоянии животные выставляют из камер венцы щупалец, так что колония кажется покрытой бархатным налетом. Потревоженные животные очень быстро втягиваются в камеры, и налет исчезает. Без специфического запаха. Класс Bryozoa — мшанки.

0. Животные не имеют ни кутикулярного остова, ни щупалец и не меняют своего вида в спокойном и потревоженном состоянии. При растирании между пальцами издают резкий специфический запах. Тип Porifera — губки.

6. Животные одиночные . . . . . 7.

0. Животные колониальные, колонии обычно шаровидные, отдельные особи расположены внутри их радиально. Класс Rotatoria — коловратки.

7. Тело заключено в твердую обызвествленную раковину. Тип Mollusca — мягкотелые.

0. Раковины нет . . . . . 8.

8. Тело удлиненное, плоское, покрыто короткими, тонкими ресничками. Движение скользящее, со слабо заметным изменением формы тела. Тип Vermes, класс Turbellaria — ресничные черви.

0. Тело различной формы, не покрытое ресничками. Движение не скользящее, большей частью связанное с сильным изменением формы тела . . . . . 9.

9. Тело всегда удлиненное, подразделено снаружи на ряд колец . . . . . 10.

0. Тело некольчатое, различной формы . . . . . 12.

10. На переднем конце тела или отдельная хитиновая головная капсула или хотя бы хитиновые ротовые части, просвечивающие через полупрозрачные покровы тела. Некоторые личинки из класса Insecta — насекомые.

0. Нет ни головной капсулы, ни хитинизированных частей 11.

11. Кольчатость мелкая. Тело без щетинок. На заднем конце всегда, а на переднем большей частью имеется присоска. Резко выраженная способность к сокращению и вытягиванию. Класс Hirudinea — пиявки.

0. Кольчатость более крупная. Присосок нет. Способность к сокращению слабая, но резкая способность к изгибанию. Тело всегда снабжено щетинками. Отряд Oligochaeta — малощетинковые черви.

12. Тело сильно удлиненное. Движение при помощи сильных изгибаний всего тела. Тип Vermes, подтип Nemathelmintes — круглые черви . . . . . 13.

0. Тело не сильно удлиненное. Движение при помощи коловращательного аппарата и «ноги», причем прочие части тела не претерпевают видимых изменений формы. Класс Rotatoria — коловратки.

13. Тело очень длинное, волосовидное. Задний конец вильчато разделен. Подтип круглые черви. Вид Gordius aquaticus — волосатик.

0. Тело сильно удлиненное. Задний конец всегда несколько загнут. Класс Nematoda — собственного круглые черви.

Зоны сапробности. Под сапробностью принято понимать степень распада органических веществ в загрязненных водах. Организмы, обитающие в загрязненных водах, называют сапробионтами или сапробными организмами. Они могут служить индикаторами (показателями) загрязнения, или различных ступеней разложения органического вещества в водоеме. Распад органических загрязнений в водоеме приводит к потреблению кислорода и накоплению ядовитых продуктов распада (углекислота, сероводород, органические кислоты и др.). Способность организмов обитать в условиях разной степени сапробности объясняется потребностью в органическом питании и выносливостью к вредным веществам, образующимся в процессе разложения органического вещества.

Зоны сапробности — это зоны различной степени разложения органического вещества. В водоеме сапробность развивается в двух противоположных направлениях. Первое — от чистого водоема к загрязненному: олиго-сапробность ⟶ бета-мезосапробность ⟶ аль-

фа-мезосапробность → полисапробность, эти зоны принято обозначать греческими буквами О→βm→αm→p. Второе — в обратном направлении — от загрязненного водоема к чистому: p→αm→→βm→О, это результат процессов самоочищения (табл. 10).

Организмы — индикаторы сапробности. Перечень видов-индикаторов с указанием принадлежности их к зонам сапробности имеется в методическом руководстве «Унифицированные методы исследования качества вод», М., «СЭВ», 1975 (табл. 11).

Учет организмов по частоте встречаемости. Для количественного учета микробентоса и обрастаний 10 мл образца, содержащего примерно $^1/_4$ пробы и $^3/_4$ воды, переносят в чашку Петри диаметром 9 см и рассматривают под микроскопом при 100-кратном увеличении. Более мелкие объекты микроскопируют на предметном стекле с покровным стеклом 24×24 мм. Просматривают 50 полей зрения не менее чем на трех препаратах. Число организмов оценивают по шкале частот после перечисления на 100 полей зрения соответственно *категориям крупности:*

I категория — организмы размером до 50 мкм;
II категория — то же, 50—200 мкм;
III категория — » 200—1000 мкм.

Частоту встречаемости учитывают по девятибалльной шестиступенчатой шкале частот со следующими обозначениями: 1 — очень редко, 2 — редко, 3 — нередко, 5 — часто, 7 — очень часто, 9 — масса (табл. 12).

Для единообразия количественного учета и выражения данных в шкале сапробности можно результаты по просчету планктона и микробентоса тоже выразить в значениях частоты встречаемости (табл. 13).

Определение сапробности водоема по методу Пантле и Букка. Данный метод позволяет сравнить состояние водоема в разных пунктах, например по продольному профилю реки, и представить результаты в цифровом и графическом виде. Зонам сапробности s (см. с. 226) придается цифровое значение от 1 до 4 в порядке возрастания загрязнения. Определяется также частота встречаемости h организмов в сообществе. Обе величины входят в формулу для вычисления индекса сапробности:

$$\text{Ind } s = \Sigma\ (sh)/(\Sigma h).$$

Наряду с девятибалльным обозначением частот h вводятся понятия «обнищание» и «мертвая» зона, что особенно характерно для промышленных стоков.

Таблица 10. Основная характеристика зон сапробности

Показатель	Зона			
	полисапробная	альфа-мезосапробная	бета-мезосапробная	олиго-сапробная
Кислородные условия	Анаэробные	Полуанаэробные	Аэробные	
Азотистые соединения	Белковые вещества	Аммиак, аминокислоты	Аммонийные соли, нитриты, нитраты	Нитраты
Сероводород	Много	Порядочно	Мало	Нет
Загниваемость	Загнивает		Не загнивает	
Содержание бактерий в 1 мл воды	Сотни тысяч, миллионы	Сотни тысяч	Десятки тысяч	Сотни, десятки
Преобладание отдельных видов	Очень сильное	Сильное	Слабое	Обычно слабое
Разнообразие видов	Очень малое	Небольшое	Значительное	Очень большое
Количественное богатство форм	Часто высокое или низкое	Очень высокое	»	Невысокое
Смена сообществ	Катастрофическая	Часто катастрофическая	Довольно медленная	
Потребность организмов в кислороде	Ничтожная	Слабая	Большая	Очень большая
Главные группы организмов	Бактерии, бесцветные жгутиковые, серные бактерии, инфузории	Грибы, бактерии, инфузории, сине-зеленые водоросли, зеленые жгутиковые	Сине-зеленые водоросли, диатомовые водоросли, зеленые водоросли, зеленые жгутиковые, инфузории, коловратки, ракообразные, рыбы	Зеленые водоросли, диатомовые водоросли, перидинеи, хризомонады, коловратки, мшанки, губки, ракообразные, рыбы

Таблица II. **Примерный список организмов — индикаторов сапробности**

Организмы	Сапробность
Нитчатые бактерии:	
Sphaerotilus natans	*p*
Beggiatoa sp.	*p*
Thiothrix sp.	*p*
Грибы:	
Leptomitus lacteus	α
Mucor racemosus	α
Fusarium aquaeductum	*p*
Водоросли:	
сине-зеленые:	
Anabaena flos aquae	β
Microcystis aeruginosa	β
Aphanizomenon flos aquae	β
Oscillatoria tenuis	α
Диатомовые	
Cymbella cesati	o
Gomphonema cevli	o
Melosira granulata	β
Navicula angustata	α
Navicula apiculata	α
Synedra acus	β
Synedra ulna	β
Nitzschia palea	α
евгленовые:	
Euglena acus	β
Euglena viridis	*p*
Euglena deses	α
зеленые и протококковые:	
Volvox globator	o—β
Ankistrodesmus falcatus	β—α
Crucigenia rectangularis	α—β
Scenedesmus quadricauda	β
Draparnaldia sp.	o
Ulothrix zonata	o
Stigeoclonium tenue	α
Животные:	
амебы:	
Pelomyxa palustris	*p*

Организмы	Сапробность
инфузории:	
Colpidium campylum	p
Colpidium colpoda	p
Euplotes charon	β
Chilodon cucullulus	p
Opercularia coaretata	α
Paramecium caudatum	α
Spirostomum ambiguum	α
Stentor coeruleus	α
Vorticella convallaria	α
Vorticella microstoma	p
Podophrya fixa	α
коловратки:	
Kellcottia longispina (syn. Notholca longispina)	o
Keratella cochlearis	β
Keratella quadrata	β
Leucane lunaris (syn. Monostyla lunaris)	β
Rotaria rotatoria (syn. Rotifer vulgaris)	α
олигохеты:	
Limnodrilus hofmeisteri	p
Tubifex tubifex	p
Stylaria lacustris	β
ракообразные:	
Daphnia magna	α
Daphnia pulex	α
Leptodora Kindtii	o
Eudiaptomus gracilis	o
Astacus fluviatilis	o
насекомые:	
Caenis macrura	o
Heptagenia coerulana	β
Chironomus Plumosus	p
рыбы:	
лещ:	β
усач	β
форель	o
линь	β—α

Таблица 12. Шкала частот для пересчета организмов в 100 полях на частоту

Значение частоты	Микробентос	Обрастания	
		Данные подсчета	Сумма в 100 полях
	1-я категория крупности		
1	Не более 1 в каждом 2-м поле зрения	Не более 1 в каждом 2-м поле зрения	1—50
2	Не более 2 в поле зрения	Не более 2 в поле зрения	50—200
3	» » 10 » » »	» » 10 » » »	200—1000
5	» » 30 » » »	» » 50 » » »	1000—5000
7	» » 60 » » »	» » 250 » » »	5000—25000
9	Более 60 в поле зрения	Более 250 в поле зрения	Более 25000
	2-я категория крупности		
1	Не более 1 в каждом 20-м поле зрения	Не более 2 в 20 полях зрения	1—5
2	Не более 1 в каждом 5-м поле зрения	» » 1 в 5 » »	6—20
3	Не более 1 в поле зрения	» » 1 в поле зрения	21—100
5	» » 3 » » »	» » 5 » » »	100—500
7	» » 6 » » »	» » 25 » » »	500—2500
9	Более 6 в поле зрения	Более 25 в поле зрения	Более 2500
	3-я категория крупности		
1	1 в 100 полях зрения	1 в 100 полях зрения	1
2	1 в 50 полях зрения	1 в 50 » »	2
3	Не более 1 в 10 полях зрения	Не более 1 в 10 в полях зрения	3—10
5	» » 1 в 4 » »	» » 1 в 2 » » »	11—50
7	» » 1 в 2 » »	Не более 2 в поле зрения	50—200
9	Приблизительно 1 в поле зрения	Более 2 в поле зрения	Более 200

Таблица 13. **Пересчет результатов количественного учета на значение частоты**

Значение частоты, h	Зоопланктон	Макробентос
	Доля одного вида в общем количестве экземпляров:	Количество экземпляров на площади 0,1 м² грунта водоема
1	не более 1	1—5
2	3	4—10
3	4—10	11—50
5	10—20	50—150
7	20—40	150—500
9	40—100	Свыше 500

Зона	Условное обозначение	Численное значение	Зона	Условное обозначение	Численное значение
Олиго-сапробная	o	1	Альфа-мезосапробная	α	3
Бета-мезосапробная	β	2	Полисапробная	*p*	4

Пример вычисления сапробности

Проба: река ниже города. Дата . . . . . Сообщество: обрастания.

Организмы:	s	h	sh
Euglena viridis	*p*	3	12
Scenedesmus acuminatus	β	1	2
Spirogyra sygmoidea	β	3	6
Closterium acerosum	α	2	6
Closterium moniliferum	β	1	2
Cyclotella menengiana	α	3	9
Cymbella vesiculosa	β	2	4
Diatoma vulgare	β	3	6
Melosira italica	β	3	6
Melosira varians	β	5	10
Navicula cryptocephala	α	2	6
Navicula viridua	α	2	6
Nitzschia acicularis	β	3	6
Nitzschia palea	α	2	6
Surirella ovata	β	2	4
Chilidonella cuculata	α	2	6
Colpoda cuculus	α	2	6
		$\Sigma h=41$	$\Sigma(sh)=103$

$$\Sigma h_p = 3; \quad \Sigma h_\alpha = 15; \quad \Sigma h_\beta = 23.$$

$$s = \Sigma\,(sh)/(\Sigma h) = 103/41 = 2{,}51.$$

Вычисление погрешности:

$$\sigma_S = \pm \sqrt{[3\,(4-s)^2 + 15\,(3-s)^2 + \cdots \rightarrow}$$

$$\rightarrow \cdots + 23\,(2-s)^2]/(41 \cdot 40)} = \pm 16{,}25/1640 = \pm 0{,}1.$$

Интервал точности для статической надежности 95%.

$$S = s \pm t_{0,05}\sigma_S = 2{,}51 \pm 2{,}02 \cdot 0{,}1;$$
$$S = 2{,}51 \pm 0{,}2.$$

Обычно индекс сапробности вычисляется с точностью до 0,1.

Сапробность организмов определяется по спискам, приведенным выше. Средний индекс сапробности для каждого данного участка водоема получают, выводя среднее арифметическое из индексов разных сообществ (бентос + планктон + обрастания и т. д.). Пример графического изображения сапробности по продольному профилю реки приведен на рис. 30.

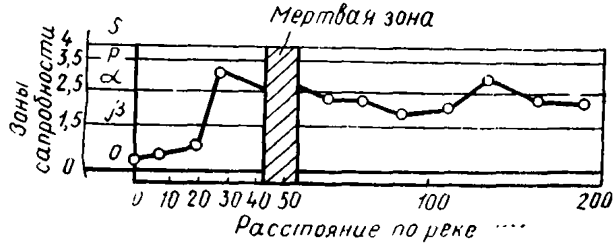


Рис. 30. Графическое изображение сапробности по продольному профилю реки

Оценка степени загрязнения водоема по индексам сходства и разнообразия. Трудности определения видов организмов-индикаторов и токсического влияния промышленных сточных вод на водоем ограничивают применение метода сапробных индикаторов. На помощь приходит количественная сравнительная характеристика водоема выше и ниже выпусков. При этом не всегда обязательно определение организмов производить до вида, можно их распределить на следующие более крупные систематические группы, например тубифициды, прочие черви, пиявки, моллюски, водные клещи, ракообразные, личинки хирономид, ручейников, поденок, веснянок, жуков и др. В литературе предлагаются различные индексы для оценки изменений под влиянием загрязнения качественного и количественного состава биоценозов выше и ниже стоков (Макрушин А. В. «Биологический анализ качества вод», М., Изд-во АН СССР, 1974).

Индекс Вудивиса. Эта система базируется на анализе макрозообентоса и обрастаний главным образом в зоне макрофитов. Индекс определяют по табл. 14. Значение индекса зависит от видового разнообразия (числа присутствующих «групп») и состава организмов. В таблице указана последовательность исчезновения из биоценозов организмов по мере увеличения загрязнения.

Индекс изменяется от 10 в чистых водоемах до 1 в загрязненных. Например (см. табл. 14), если в водоеме обнаружено 2—5

«групп», но среди них есть личинки веснянок, то индекс равен 6—7, если при таком же количестве «групп» население ограничено тубифицидами и хирономидами, то индекс равен 2.

Таблица 14. Классификация биологических проб по Вудивис

Присутствующие организмы	Количество присутствующих видов	Общее число присутствующих «групп»				
		0—1	2—5	6—10	11—15	16 и более
		Биотический индекс				
Личинки веснянок	Больше одного вида	—	7	8	9	10
	Только один вид	—	6	7	8	9
Личинки поденок	Больше одного вида[1]	—	6	7	8	9
	Только один вид[1]	—	5	6	7	8
Личинки ручейников	Больше одного вида[1]	—	5	6	7	8
	Только один вид[2]	4	4	5	6	7
Гаммарус	Все вышеназванные виды отсутствуют	3	4	5	6	7
Азеллюс	Все вышеназванные виды отсутствуют	2	3	4	5	6
Тубифициды и/или (красные) личинки хирономид	Все вышеназванные группы отсутствуют	1	2	3	4	—
Могут присутствовать некоторые виды, нетребовательные к кислороду, например Eristalis tenax	Все вышеназванные виды отсутствуют	0	1	2	—	—

[1] Исключая Baëtis rodani
[2] Baëtis rodani (поденка) включена в этот раздел.

Олигохетный индекс. В дополнение к характеристике по таблице Вудивиса, поскольку сильное органическое загрязнение сопровождается во многих случаях массовым развитием тубифицид, может служить индекс *i*-биомассы личинок и насекомых/биомасса олигохет, который уменьшается при загрязнении.

Характерными видами в загрязненных водоемах обычно являются Tubifex tubifex и Limnodrilus sp. В чистых водах число этих форм 0,1—2, в среднезагрязненных — от 1 до 10 и в очень сильно загрязненных — более 50 тыс. олигохет на 1 м^2. Следует отметить, что данный индекс подвержен сильным сезонным колебаниям из-за периодического вылета насекомых.

Индекс видового разнообразия Маргалефа. В загрязненных водоемах обычно уменьшается разнообразие видов. Поскольку количество видов пропорционально логарифму изученной

площади, а общее количество особей пропорционально площади, предложена в качестве меры разнообразия формула

$$\overline{d} = (S - 1)/\ln N,$$

где S — количество видов, $\ln N$ — натуральный логарифм количества особей; $\overline{d}$ — принимает максимальное значение, если все особи принадлежат к разным видам ($S=N$) и равен нулю, когда все особи принадлежат к одному виду ($S=1$).

По мере загрязнения индекс $\overline{d}$ будет уменьшаться.

Определение фотосинтетической первичной продукции. Определение первичной продукции дает представление о характере водоема и возможной, не явно выраженной токсичности. Водоросли фитопланктона в процессе фотосинтеза на свету используют углекислоту и бикарбонаты, образуя органическое вещество и выделяя кислород. Часть кислорода потребляют растения при дыхании. Разность между количеством кислорода, выделенного водорослями и пошедшего на дыхание, представляет собой величину продукции кислорода, выделяемого в результате фотосинтетической аэрации. Она зависит как от характера исследуемого водоема, так и от токсичности. Для определения первичной продукции (фотосинтетической аэрации) кислородные склянки объемом 200—250 мл, наполненные речной водой и закрытые пробками, подвешивают вертикально в водоеме на разных глубинах, на каждой глубине по 1 белой и 1 черной склянке. По прошествии нескольких часов склянки снимают и находят в них содержание растворенного кислорода. Количество кислорода определяют титрованием по Винклеру с теми же реактивами, что и при определении БПК. Расчет доли фотосинтетической аэрации (мг/л) производят по формуле

$$\Delta C = C_C - C_T,$$

где C_C — содержание кислорода в светлой склянке в конце экспозиции, мг/л; C_T — содержание кислорода в темной склянке в конце экспозиции, мг/л.

В водоемах, загрязненных токсичными стоками, может совсем отсутствовать первичная фотосинтетическая продукция.

Тесты токсичности. Для определения токсичности следует выбрать из многообразия организмов наиболее подходящие для конкретного случая, руководствуясь указаниями, приведенными в сборнике «Методика биологических исследований в водной токсикологии» (М., «Наука», 1971). Чаще всего проводят опыты на дафниях или аквариумных рыбках.

Тест токсичности на дафниях. Для испытания пользуются видом Daphnia magna Straus. Можно наловить дафний в небольших стоячих загрязненных водоемах и затем развести в культуре. Дафний выращивают в сосудах вместимостью около 5 л. Два раза в неделю сосуды доливают на $^1/_3$ свежей водой и отсасывают

придонный слой. Кормят дафний ежедневно 20 мл культуры водорослей хлореллы и несколькими каплями разбавленных дрожжей. Хлореллу разводят в колбах объемом 1 л с ватными пробками в питательном растворе: 10 мл азотнокислого калия, 1 мл сульфата магния, 1 мл двузамещенного фосфорнокислого калия, три капли хлорного железа (все растворы 1%-ные) на 1 л дистиллированной воды. Для опытов приготовляют серию разведений испытуемой воды по 100 мл в кристаллизаторах. В каждый сосуд помещают 10—20 рачков без зародышей на 4-й стадии развития. Отмечают смертность по истечении 1, 4, 8, 24 и 48 ч. Вредной считают концентрацию, при которой экземпляры отмирают в количестве примерно 20%. Организмы из вредной концентрации через 24 ч переносят в чистую разбавляющую воду. При отмирании 50% внесенных особей концентрация считается смертельной. Безвредной концентрацией считается такая, при которой поведение опытных организмов вполне нормальное и не отличается от контрольных.

Тест токсичности на рыбах. Используется аквариумная рыбка гуппия, Lebistes reticulatus L. Для разведения и контроля применяют отстоенную водопроводную воду. Опыты проводят в течение 48 ч на рассеянном свету, иногда допустима продувка воды воздухом. Глубина сосуда не более 20 см. В опытные сосуды помещают 4 рыбки на 1 л воды и наблюдают за их поведением и состоянием. Летальную дозу через 24 и 48 ч LD_{50} определяют при статистической обработке результатов опытов (при помощи полулогарифмической бумаги). Безвредной считается такая концентрация, при которой поведение рыбок не отличается от контрольных.

Глава 12. ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ КОНТРОЛЬНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Задача технологического контроля при очистке сточных вод состоит в характеристике:

сырья, подвергаемого обработке, т. е. сточной воды в жидкой и твердой фазах;

сточной воды на разных стадиях очистки и осадков в процессе обработки, чтобы вовремя сигнализировать о нарушениях процесса или отдельных его звеньев;

получаемых продуктов (очищенной воды, спускаемой в водоем) и используемых отходов (осадка, газа, активного ила).

Собираемые при контроле данные используются в первую очередь для обеспечения заданного технологического процесса очистки сточной воды и обработки осадка, для разработки технических зада-

ний на проектирование новых сооружений и усовершенствование существующих, для совершенствования приемов технологического контроля и т. п.

Температура. Температура влияет на гидравлический режим работы сооружений и жизнедеятельность организмов, осуществляющих биохимический процесс очистки и обработки осадка. Температура сточной воды, поступающей на очистные станции московской канализации, колеблется от 12 до 25° С, в среднем 17—18° С (по среднегодовым данным). От температуры сточной воды зависит эффект работы первичных отстойников. Степень задержания взвешенных веществ и БПК увеличивается с повышением температуры (от 5 до 10%). На процессы очистки воды в аэротенках температура влияет двояко: при понижении температуры скорость биохимических процессов замедляется, но увеличивается растворимость кислорода в воде, поэтому производительность аэротенков зимой снижается незначительно, так как повышается производительность воздуходувок. Работа вторичных отстойников также зависит от температуры. Вынос взвешенных веществ летом на 20—25% ниже, чем зимой при прочих равных условиях эксплуатации. Зимой подводят больше тепла для подогрева осадка до температуры брожения, чем летом.

Реакция среды (pH). Биохимические процессы, происходящие на очистных сооружениях, зависят от реакции сточных вод или осадка. На больших станциях аэрации (производительностью более 500 тыс. м³/сут) реакция (pH) сточной воды колеблется незначительно: от 7,6 до 7,8, повышаясь в процессе очистки до 8, т. е. находится в пределах оптимальной реакции для развития большинства микроорганизмов (pH 7—8). На маленьких станциях аэрации могут быть залповые сбросы кислых или щелочных вод, что может привести к нарушению процесса очистки. Для таких станций обязателен постоянный контроль реакции среды поступающих сточных вод. Повышение кислотности среды в метантенках приводит к их закисанию и нарушению работы. Причина этого явления чаще всего — перегрузка метантенков свежим осадком, реже — вредное действие промышленных стоков.

Сухой остаток дает представление об общем количестве загрязнений, находящихся в исследуемом объеме воды, за исключением тех веществ, которые улетучиваются при выпаривании и сушке. Прокаливание сухого остатка позволяет определить примерное соотношение минеральной и органической частей загрязнений.

Плотный остаток определяют в фильтрованной пробе для характеристики растворенной фракции сточных вод.

Взвешенные вещества — один из основных санитарных показателей загрязненности городских сточных вод. По потере мас-

сы при прокаливании судят о количестве органических веществ. Количество взвешенных веществ в поступающей на станцию сточной воде колеблется в довольно широких пределах: от 150 до 300 мг/л. В осветленной в первичных отстойниках воде взвешенных веществ находится 60—120 мг/л, в очищенной воде — от 5 до 20 мг/л (по среднемесячным данным); после антрацито-песчаных фильтров — от 1 до 3 мг/л. Количество взвешенных веществ зависит от времени суток (коэффициент неравномерности достигает двух). Следует отметить, что в процессе очистки меняется природа взвешенных веществ. Если в поступающей воде взвешенные вещества представлены частицами нескисленных загрязнений сточных вод, состоящих из оседающей суспензии и коллоидов, то в хорошо очищенной воде взвесь представляет собой живые простейшие организмы активного ила, которые сравнительно легко могут быть отделены от воды, после чего степень прозрачности достигает 30—35 см.

Оседающие вещества — часть взвешенных веществ, которые оседают на дно отстойного цилиндра за 2 ч отстаивания в покое. В городских сточных водах на оседающие вещества приходится 65—75% взвешенных веществ. Количество оседающих веществ в натуральной пробе сточной воды обычно не превышает 6—7 мл/л. Величина оседающих веществ указывает на способность взвеси к осаждению в отстойниках.

Биохимическая потребность в кислороде ($БПК_{полн}$ и $БПК_5$) — количество кислорода, требуемого для полного биохимического окисления органических загрязнений сточной воды или частичное потребление за 5 сут.

Для городской сточной воды $БПК_5$ составляет 70—80% полной потребности, под которой условно принимают биохимическую потребность в кислороде сточной воды, доведенную (сколько бы дней на это не потребовалось) до начала нитрификации, т. е. до появления в воде небольших количеств (0,1 мг/л) нитритов. В связи с увеличением количества промышленных стоков в составе городских сточных вод определение $БПК_{полн}$ находит все большее признание, однако надежного метода до сих пор нет.

Величина $БПК_5$ для городских сточных вод колеблется от 100 до 350 мг/л и изменяется как по времени года, так и по часам суток. В зависимости от эффективности работы сооружений очищенная сточная вода имеет $БПК_5$ от 25 до 5 мг/л после вторичных отстойников и до 1—2 мг/л после антрацито-песчаных фильтров. Поверхностные воды незагрязненные (олиго-сапробные) имеют $БПК_5$ в пределах 3 мг/л; слабозагрязненные (β-мезосапробные) — 3—6 мг/л; сильнозагрязненные (α-мезосапробные) — 6—14 мг/л.

Окисляемость перманганатная — условный показатель, характеризующий содержание в сточной воде легко окисляю-

щихся неорганических и органических веществ. Если исключить влияние неорганических веществ прямым титрованием перманганатом калия на холоду, то окисляемость даст представление о содержании в воде легкоокисляющихся органических веществ. При сравнении перманганатной окисляемости со значением ХПК оказывается, что на окисление перманганатом расходуется лишь 25% кислорода, необходимого для полного окисления органических веществ в пробе до углекислого газа и воды. Величина окисляемости для неочищенных сточных вод не превышает 80, для очищенных — 30 и для сооружений доочистки 8 мг/л.

Чистые поверхностные воды имеют значения перманганатной окисляемости 8—12 мг/л, слабозагрязненные — 11—15 мг/л, болотные воды — повышенную окисляемость, превышающую 70 мг/л.

Окисляемость бихроматная (ХПК), или химическая потребность в кислороде дает представление о присутствии в пробе органических веществ, способных к окислению сильными окислителями. В обычных условиях бихроматом окисляются почти все органические вещества на 95—98%; не окисляются только пиридин, пиррол, пирролидин, пролин, никотиновая кислота, а также малорастворимые углеводороды, такие, как бензол и его гомологи, парафин и нафталин. Данные различных исследователей о практически полной окисляемости всех веществ, присутствующих в бытовых и производственных сточных водах, дают основание приравнивать ХПК к значению потребности в кислороде при полном окислении (обозначаемой в английской литературе Total Oxygen Demand).

Разность между ХПК и $БПК_{полн}$ позволяет получить представление о содержании в пробе веществ трудноокисляемых в условиях биологической очистки сточных вод, т. е. об относительном содержании в пробах городской сточной воды ингредиентов промышленных стоков.

Значение ХПК для городских сточных вод колеблется в пределах 200—700 мг/л для неочищенных и 50—250 мг/л для очищенных вод, после доочистки и хлорирования 20—40 мг/л. Обычно для городских сточных вод $БПК_{полн}$ равно 80% ХПК. Степень удаления на очистных станциях без доочистки в зависимости от исходной концентрации изменяется от 65 до 80%. Значение ХПК для незагрязненных водоемов колеблется от 2 до 4 мг/л, для слабозагрязненных — 10—20 мг/л, для сильнозагрязненных от 20 до 65 мг/л.

Суммарное определение органических загрязнений (ССЕ). Величина ССЕ служит показателем загрязнения воды промышленными стоками, в особенности стоками предприятий химической, нефтеперерабатывающей, фармацевтической и других отраслей промышленности.

Эфироизвлекаемые вещества дают общее представление о суммарном содержании в пробе группы веществ, растворяющихся в диэтиловом эфире. К этой группе относятся масла (минеральные, растительные и животные), жиры, смолы, жирные кислоты, нафтеновые кислоты, нефтепродукты, СПАВ, фенолы и др. Следует отметить, что попадание эфироизвлекаемых веществ на станцию, особенно на аэрационные сооружения, весьма нежелательно. Они оседают на стенках и оборудовании этих сооружений, сорбируются активным илом и только незначительная часть подвергается распаду. Поэтому очень важно строго контролировать попадание этих веществ, особенно нефтепродуктов, в городскую канализацию.

Содержание эфироизвлекаемых веществ в сточной воде колеблется в пределах 20—100 мг/л, в очищенной воде — 5—15 мг/л. Эффективность очистки — 60—90%.

Нефтепродукты являются самыми различными по составу смесями углеводородов, поэтому условились к ним относить неполярные и малополярные углеводороды, растворимые в *н*-гексане.

В основе большинства методов их определения лежит экстрагирование пробы органическим растворителем, затем удаление из экстракта полярных компонентов адсорбцией на глиноземе и определение углеводородов весовыми или физико-химическими методами (по интенсивности мутности или люминесценции). Для городских сточных вод отработаны весовой и турбидихроматографический методы, оба они весьма трудоемкие. Ускоренный адсорбционно-люминесцентный метод удобен для применения, но дает приближенные результаты.

В руководстве приведен также газохроматографический метод, который позволяет кроме суммарного содержания определять отдельные типы углеводородов, находящихся в сточных водах. Содержание нефтепродуктов (метод турбидихроматографический) в сточной воде — 5—15 мг/л, в очищенной — 0,5—1 мг/л. Эффективность очистки 80—90%.

Фенолы. Летучие фенолы являются одним из нежелательных компонентов сточных вод, так как в концентрациях порядка нескольких микрограммов на 1 л являются причиной хлорфенольного запаха и привкуса, появляющихся при хлорировании поверхностных вод в процессе водоподготовки. В городской сточной воде содержание фенолов колеблется в широких пределах. Степень их биохимического распада на станциях в зависимости от исходной концентрации достигает 95%, но маленькая величина ПДК (0,001 мг/л) для водоемов заставляет строго контролировать их содержание в промышленных стоках, сбрасываемых в городскую канализацию.

СПАВ попадают в городскую канализацию с бытовыми сточными водами и стоками прачечных, текстильных фабрик и других

производств, где применяются синтетические моющие средства (СМС). Многие страны законодательным путем установили предел биоразложения применяемых СПАВ не ниже 80% с одновременной проверкой на токсичность. Процессы биологической очистки допускают сброс в канализацию СПАВ в концентрации 20—25 мг/л, однако жесткие ПДК на эти вещества (0,5 мг/л для водоемов санитарно-бытового водопользования и 0,1—0,2 мг/л — для рыбохозяйственных) заставляют снижать эти концентрации в условиях незначительного разбавления очищенных сточных вод в водном объекте (прил. 5). Помимо СПАВ, моющие средства, попадая в канализацию, увеличивают в сточной воде содержание фосфатов, что приводит к эвтрофированию водоемов при спуске в них очищенных сточных вод. По степени удаления СПАВ на очистной станции можно судить о том, какие СПАВ попадают в канализацию. Так называемые «мягкие» СПАВ удаляются в процессе очистки на 80—85%, «промежуточные» — на 65—70%, «жесткие» на 50—60%. Степень удаления СПАВ (по хлорному сульфонолу) на Московских очистных станциях аэрации составляет 60—80%, при содержании их в поступающих сточных водах — от 3 до 9 мг/л.

Тяжелые металлы — соединение хрома, меди, цинка, никеля, кадмия, кобальта, свинца и других — попадают в канализацию со стоками предприятий металлообрабатывающей, кожевенной, текстильной, химической и других отраслей промышленности. Все они в малых концентрациях токсичны для рыб и водных организмов, поэтому концентрация их строго нормируется (прил. 3, 5) как в нашей стране, так и за рубежом. Особенно токсичны соединения кадмия, меди, мышьяка, свинца, ртути. Степень удаления металлов на очистных станциях зависит от природы металла и его начальной концентрации, и на московских очистных станциях колеблется (%): хрома 80—85, железа 80—90, никеля 30—50, меди 80—85, свинца 75—85, кобальта 50—60, мышьяка 50—70.

Растворенный кислород — один из нормируемых показателей качества очищенной воды, содержание его зависит от степени очистки воды. В сточной воде, содержащей органические загрязнения, растворенный кислород усиленно потребляется, поэтому для нее характерно более низкое содержание растворенного кислорода по сравнению с чистой водой.

Содержание растворенного кислорода в очищенной воде колеблется в зависимости от степени очистки и времени года от 2 до 6 мг/л, а для воды, прошедшей сооружения доочистки, включая быстроток-аэратор — выше 6 мг/л.

Формы азота. Общий азот определяют для получения представления о балансе азотистых веществ. Наличие аммонийного азота указывает на загрязненность сточной воды фекальными водами.

Обнаружение окисленных форм азота и сопоставление общего количества азота в очищенных водах с его количеством в сточной воде указывает на глубину окислительного процесса. Обычно при нагрузках на активный ил порядка 400—500 мг/л нитрификация не идет даже в летний период. При нагрузках на ил около 200—250 мг/г нитраты появляются, особенно летом. При нагрузках 100—150 мг $БПК_5$ на 1 г ила бóльшая часть азота переходит в нитраты. Кроме нагрузки на ил большое значение для развития процесса нитрификации имеет период аэрации воды в аэротенке и время регенерации активного ила.

Ф о с ф а т ы. Определение фосфатов — важный показатель, характеризующий присутствие одного из биогенных элементов, необходимых для процесса биологической очистки. Чем выше БПК сточной воды, тем больше требуется биогенных элементов. Для успешного протекания биохимических процессов состав сточных вод должен удовлетворять пропорции ХПК : N : P = 100 : 5 : 1, при этом отношение БПК : ХПК $\geqslant$ 0,6. В поступающей сточной воде содержание фосфатов изменяется от 5 до 10 мг/л, в очищенной — от 1,5 до 5 мг/л.

С у л ь ф а т ы. Сульфаты в условиях аэробной очистки сточных вод снижаются на 25—30%. В поступающей воде содержание сульфатов колеблется от 80 до 160 мг/л, в очищенной от 60 до 120 мг/л.

Х л о р и д ы. Определение хлоридов служит контролем постоянства солевого фона сточной воды, изменяющейся во время очистки в органической части, и для суждения о «согласованности» анализируемых проб. Содержание хлоридов колеблется от 180 до 300 мг/л.

Б а к т е р и о л о г и ч е с к и й а н а л и з. Количество бактерий по «общему счету» и Coli в сточной воде находится в прямой зависимости от температуры воды и степени ее загрязнения. Количество бактерий в сточной воде, поступающей на станцию, колеблется от 500 тыс. до 4 млн. в 1 мл по общему счету и от 100 тыс. до 400 тыс. B. Coli. В процессе биологической очистки количество бактерий снижается на 90—95%, причем в первичных отстойниках примерно на 50%. Хлорирование повышает эффективность снижения бактерий на станции до 99,9%.

Помимо санитарной характеристики бактериологический анализ дает иногда ценные сведения о наличии в сточных водах токсических примесей, могущих подавлять биохимический процесс очистки.

Г е л ь м и н т о л о г и ч е с к и й а н а л и з сточной воды и осадков дает представление о количественном и качественном содержании яиц гельминтов в поступающей сточной воде, о степени задержании их на отдельных ступенях очистки и о попадании в водоем. Из многочисленных видов гельминтов наиболее часто встречаются

яйца аскарид (до 90%), реже — яйца власоглава, широкого лентеца, остриц.

Эффективность дегельминтизации на сооружениях механической очистки 40—50%, биологической 85—100%. Доочистка на антрацитово-песчаных фильтрах дает устойчивый 100%-ный эффект. Анализ осадка позволяет судить о поведении гельминтов при мезофильном и термофильном сбраживании в метантенках. В мезофильных условиях сбраживания осадка около 30% яиц остаются жизнеспособными. На иловых площадках в осадке после мезофильного сбраживания жизнеспособность яиц гельминтов сохраняется в течение 4—5 лет (до 4%). Осадок после термофильного сбраживания жизнеспособных яиц гельминтов практически не содержит. Последнее особенно важно в связи с сельскохозяйственным использованием осадков сточных вод.

Гидробиологический анализ активного ила имеет большое значение для оперативного контроля состояния процесса биологической очистки. Простейшие индикаторные организмы хорошо реагируют на изменения условий существования: нагрузку на ил, обеспеченность кислородом, наличие токсичности, степень регенерации активного ила и т. п. Общее количество простейших и разнообразие видов меняются, кроме того, по сезонам года. В зимний период (температура воды 12—13° С) наблюдается наибольшее количество простейших при сравнительно небольшом их разнообразии (9—11 видов). Летом (температура воды 23—25° С) наблюдается наибольшее разнообразие видов (свыше 15) при небольшом общем количестве простейших.

Потребность активного ила в кислороде дает представление о степени регенерации активного ила, которая зависит от времени обмена ила в аэрационных сооружениях. Хорошо регенерированный активный ил имеет потребность в кислороде порядка 50 мг/л/ч.

Глава 13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕЙСТВИТЕЛЬНОГО ВРЕМЕНИ ПРЕБЫВАНИЯ СТОЧНОЙ ВОДЫ В ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЯХ

При проектировании и эксплуатации сооружений очистки сточных вод основным технологическим параметром их работы является расчетное время нахождения поступающей воды в сооружениях, определяемое по формуле

$$t_p = W/q,$$

где t_p — время пребывания воды в сооружении, ч; W — расчетный объем сооружения, м³; q — приток сточных вод, м³/ч.

Приведенный расчет сделан для модели аппарата идеального вытеснения (рис. 31). В этом случае при поршневом режиме движения элементарный объем жидкости площадью S и длиной Δl должен покинуть сооружение в момент времени, равный $t_р = lS/q$. Идеальная картина движения жидкости в реальных сооружениях может иметь значительные отклонения, вызванные струйным течением, циркуляцией и перемешиванием жидкости в сооружении или наличием застойных зон и другими причинами. Чтобы определить действительные условия течения жидкости, необходимо располагать данными о пребывании отдельных элементов потока жидкости в рассматриваемом сооружении. Для этого обычно используют экспериментальный метод исследования, основанный на изменении состава входного потока жидкости и изучении при этом изменений на выходе из сооружений. Обычно с этой целью во входной поток вводят инертное вещество (индикатор) и изучают изменение его концентрации в выходном потоке — отклик на входное возмущение (рис. 32). Наиболее распространен импульсный способ ввода индикатора, при котором весь индикатор вводится в основной поток за короткое время (мгновенно). В качестве индикатора используют вещества, имеющие малый объем по сравнению с объемом исследуемого сооружения; инертные по отношению к сточной воде; не сорбирующиеся взвешенными веществами, которые находятся в потоке. Определить действительное время пребывания сточной воды в сооружении можно двумя методами.

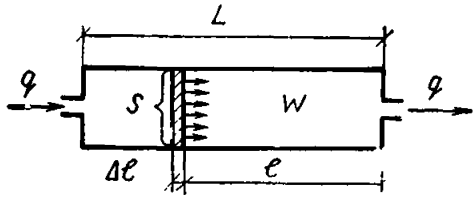


Рис. 31. Схема аппарата идеального вытеснения
q — приток сточных вод; S — площадь живого сечения; W — объем сооружения; L — общая длина сооружения; l — длина пути элементарного объема жидкости; Δl — длина элементарной части жидкости

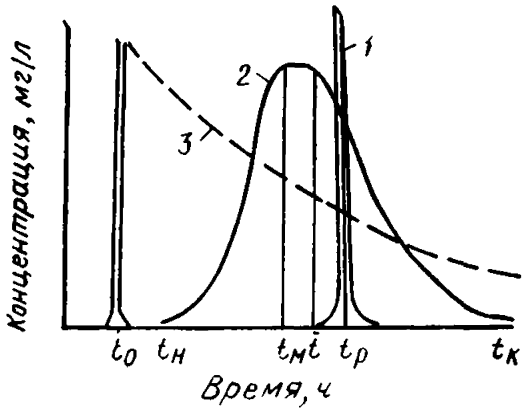


Рис. 32. Характерные кривые отклика на входное возмущение
1 — идеальное вытеснение; *2* — промежуточный режим; *3* — идеальное смещение; $t_н$ — начальное время появления индикатора; t — действительное среднестатистическое время пребывания жидкости; $t_м$ — время появления максимума концентрации индикатора; $t_р$ — расчетное время пребывания жидкости; $t_к$ — время полного исчезновения индикатора

Метод I. Наиболее полно перечисленным выше требованиям удовлетворяет метод радиоактивных изотопов, отличающийся экономичностью, простотой измерений и высокой чувствительностью. Если пометить импульсным способом входной поток жидкости, то на выходе из сооружения при идеальном вытеснении в момент времени $t_р$ должен пройти весь меченый объем жидкости (см. рис. 32, кривая *1*). В этом случае расчетное время пребывания $t_р$ по величине совпадает с действительным временем нахождения жидкости в сооружении.

При идеальном перемешивании жидкости предполагается, что вся индикаторная метка мгновенно распределится во всем объеме реактора и в дальнейшем индикатор будет вымываться из реактора (изменение концентрации индикатора на выходе показано кривой *3* на рис. 32). Промежуточный режим движения жидкости между идеальным вытеснением и идеальным смешением будет характеризоваться кривой отклика *2* (см. рис. 32), соответствующей диффузионной модели потока или аппроксимирующей ее модели каскада реакторов идеального перемешивания. Действительное время пребывания жидкости в сооружении (см. рис. 32) определяется в этом случае как время, соответствующее центру тяжести площади, которая ограничена кривой и осью абсцисс и находится по выражению

$$\bar{t} = \int_0^\infty tCdt / \int_0^\infty Cdt.$$

При разбивании участка кривой на равные интервалы времени Δt выражение принимается в виде:

$$\bar{t} = \sum_{i=1}^{n} t_i C_i / \sum_{i=1}^{n} C_i.$$

Значение $\bar{t}$ соответствует действительному среднестатистическому времени пребывания жидкости в сооружении и отличается от $t_р$ (для кривых *2*, *3*). Зная $\bar{t}$ и $t_р$, относительное использование объема сооружения определяют из соотношения

$$\alpha = t/t_р.$$

По кривым отклика также можно получить информацию о максимальной скорости движения частиц потока, характеризуемой временем начального появления индикатора на выходе из сооружения $t_н$, о наивероятнейшей скорости потока по $t_м$ и минимальной скорости потока по времени $t_к$. Из соотношения $t_м/t_р$ может быть получена величина минимально возможного относительного использования объема сооружения.

Для большинства технологических сооружений очистки сточных вод желателен один из предельных режимов: идеального вытеснения

или идеального перемешивания. Определение условий перемешивания в проточном сооружении позволяет оценить эффективность действия перемешивающих и распределяющих устройств и научно обоснованно предсказывать технологические параметры очистки сточных вод. В этом случае оценка работы сооружений может производиться по коэффициенту продольного перемешивания D_L или по критерию Пекле для продольного перемешивания $\mathrm{Pe}=uL/D_L$, по числу идеальных смесителей в каскаде, идентичном реальному сооружению (эквивалентное число ячеек идеального перемешивания), либо по степени внутреннего перемешивания χ. Значения этих величин для предельных режимов приведены ниже.

Режим	D_L	Pe	m	χ
Идеальное вытеснение	0	∞	∞	0
Идеальное смешение	∞	0	1	1

В практике инженерных расчетов принято считать режим движения идеального вытеснения при значениях $m \geqslant 10$ ячеек. Указанные характеристики находят по экспериментальным кривым отклика системы на импульсное возмущение (C-кривым). Действительное время пребывания определяют для ряда дискретных точек C-кривой

$$\bar{t} = \sum_{i=1}^{n} t_i C_i / \sum_{i=1}^{n} C_i \approx \bar{\theta}\,(w/q) = \bar{\theta} t_{\mathrm{p}},$$

где $\bar{\theta}$ — среднее безразмерное время.

Для определения величины Pe, D_L и числа эквивалентных ячеек идеального перемешивания m необходимо по C-кривой вычислить дисперсию σ^2 (среднеквадратическое отклонение от среднего значения величины $\bar{t}$), которая определяется следующим выражением:

$$\sigma^2/t_{\mathrm{p}} = \sigma^2\,(w/q) \approx \sum_{i=1}^{n} t_i^2 C_i / \sum_{i=1}^{n} C_i - t^{-2}.$$

Значение величины Pe и m находят из соотношения

$$\sigma^2 = 1/m = 2\,[\mathrm{Pe} - 1 + e^{-\mathrm{Pe}}]/\mathrm{Pe}^2.$$

Для небольших отклонений от потока идеального вытеснения

$$\bar{\theta} \to 1, \quad \sigma^2 \to 2/\mathrm{Pe}.$$

Коэффициент продольного перемешивания D_L определяют из выражения для критерия Пекле

$$\mathrm{Pe} = uL/D,$$

где u — линейная скорость потока; L — длина сооружения.

В ряде случаев необходимо оценить степень отклонения реального сооружения от идеального. В этом случае используют C-кривую отклика для определения степени внутреннего перемешивания χ, определяемую как отношение количества индикатора, вышедшее за

расчетное время пребывания $t_р$, ко всему количеству введенного индикатора. При отсутствии перемешивания в сооружении идеального вытеснения $\chi \approx 0$, при полном перемешивании $\chi \approx 1$.

Все количество введенного индикатора определяют из C-кривой как $\int_0^\infty Cdt$, а участвующее в перемешивании количество индикатора есть $\int_0^\infty Cdt - S$, здесь S — площадь ограничения C-кривой и линиями, $t_р \pm \Delta\bar{t}$, которая соответствует доле индикатора, прошедшего в поршневом режиме через сооружение. Значение Δt соответствует погрешностям при измерении скорости потока и длины сооружения:

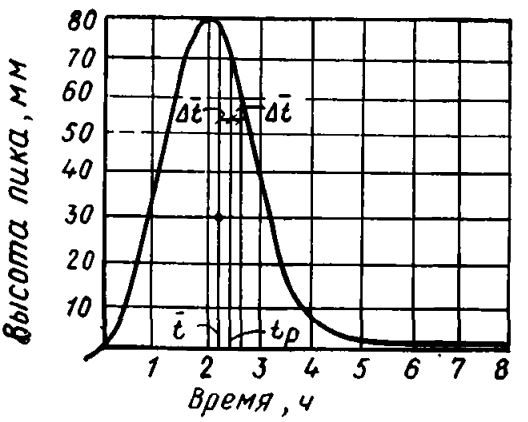


Рис. 33. Конкретная кривая отклика
$t_р$ — расчетное время пребывания жидкости; $\bar{t}$ — действительное среднестатическое время пребывания жидкости; $\Delta\bar{t}$ — элементарное время, соответствующее погрешностям при измерении скорости потока и длины сооружения

$$\bar{\Delta}t = L\Delta V/V^2 + 1\Delta L/V.$$

В соответствии с определением получаем

$$\chi = (\int_0^\infty Cdt - S)/\int_0^\infty Cdt.$$

Пример. Исследуется аэротенк длиной 150 м со скоростью движения потока 65 м/ч. Погрешность измерений $\Delta L = \pm 0{,}5$ м, $\Delta V = 6$ м/ч. При импульсном вводе индикаторного вещества во входной поток записана выходная C-кривая отклика (рис. 33). Определить $\bar{t}$, α, Pe, D_L, m, x.

Определяем расчетное время пребывания $t_р = w_i/q = L/V = 150/65 = 2{,}3$ ч. В качестве временного интервала выбираем 1 ч и находим ординаты для значений $t = 1, 2, \ldots, 8$ ч. Вычисляем значения $\bar{\theta}$, $\bar{t}$, σ^2 и результаты сводим в таблицу.

Время от ввода импульса, ч	Концентрация индикатора C, (длина ординаты), мм	$t_i C_i$	$t^2_i C_i$
0	0	0	0
1	54	54	54
2	71	142	284
3	33	99	297
4	13	52	208
5	6	30	150
6	3	18	108
7	1,5	10,5	73,5
8	0	0	0
Сумма	181,5	405,5	1174,5

Находим:

$$\bar{t} = \sum_{i=1}^{\infty} t_i C_i / \sum_{i=1}^{\infty} C_i = 405{,}5/181{,}5 = 2{,}2 \text{ ч.}$$

$$\alpha = \theta = \bar{t}/t_p = 2{,}2/2{,}3 = 0{,}95.$$

Коэффициент относительного использования объема численно равен среднему безразмерному времени пребывания

$$\sigma = \left(\frac{L}{V}\right)^2 \approx \sum_{i=1}^{\infty} t_i^2 C_i / \sum_{i=1}^{\infty} C_i - [\sum_{i=1}^{\infty} t_i C_i / \sum_{i=1}^{\infty} C_i]^2 =$$
$$= 1174{,}5/181{,}5 - (405{,}5/181{,}5)^2/150/65^2 =$$
$$= (6{,}4 - 4{,}8)/5{,}3 = 1{,}6/5{,}3 = 0{,}301.$$

Зная $\sigma^2=0{,}301$, находим значения Pe=5,5. Тогда $D_L=uL/\text{Pe}=65\cdot 150/5{,}5=177$ м²/ч.

Количество эквивалентных ячеек идеального перемешивания определяют как $m=1/\sigma^2=1/0{,}301=3{,}3$.

Определяем погрешность измерений V и L по зависимости

$$\bar{\Delta t} = L\Delta V/V^2 + 1\Delta L/V = 150 \cdot 6/65^2 +$$
$$+ 1 \cdot 0{,}5/65 = 0{,}214 + 0{,}008 = 0{,}22 \text{ ч.}$$

Тогда

$$\chi = (\int_0^{\infty} C dt - S)/\int_0^{\infty} C dt = \sum_0^{\infty} C\Delta t - S/(\sum_0^{\infty} C\Delta t) =$$
$$= (181{,}5 - 0{,}22 \cdot 2 \cdot 70)/181{,}5 = (181{,}5 - 30{,}8)/181{,}5 = 0{,}83.$$

Сводные экспериментальные данные:

L, м	U, м/ч	t, р. ч	$\bar{t}$, ч	α	Pe	D_L, м²/ч	m	χ
150	65	2,3	2,25	0,95	5,5	17,7	3,3	0,83

Метод II разработан Е. Д. Животовской, Н. А. Масленниковым и О. С. Чуфистовой. Для определения действительного времени прохождения воды можно принять способ подкрашивания входящей в отстойник воды, причем действительное время будет равняться среднему времени прохождения окрашенной жидкости в данном объеме. Был выбран способ окрашивания поступающей в отстойник воды флуоресцеином $C_{20}H_{15}O_5$.

Ход определения. При проведении опыта необходимо регистрировать количество поступающей в отстойник сточной воды. Расход флуоресцеина для отстойника объемом 5 тыс. м³ (диаметром 40 м) составляет около 7 кг.

Сухой краситель растворяют в плоскодонных колбах объемом 2—3 л. Засыпают в колбу 200—250 г флуоресцеина, добавляют 1,5 л воды с добавлением 200—250 мл концентрированного раствора NaOH

для лучшего растворения красителя. Затем содержание колбы подогревают на электрической плитке, периодически встряхивая до полного растворения флуоресцеина. Полученный концентрированный раствор переносят в металлический бак вместимостью 150—200 л, установленный над подводящим каналом отстойника. В бак доливают сточную воду из подводящего канала до 110—120 л и тщательно перемешивают содержимое. Раствор флуоресцеина из бака выливают в подводящий канал непосредственно перед входом в отстойник. Опорожнять бак в канал следует до конца и очень быстро, за 3—5 с.

С момента поступления красителя начинается отбор проб воды, поступающей и выходящей из отстойника, в которой определяют концентрацию флуоресцеина. Пробы воды надо отбирать через точные промежутки времени (по секундомеру) с интервалом не более 4 мин, а в начале опыта через 1—2 мин в течение 2,5—3 ч, в зависимости от расхода сточной воды при проведении опыта.

Снятие калибровочной кривой. Порции поступающей на отстойник воды соединяют в бачке вместимостью 30 л и продувают воздухом во избежание выпадения осадка. Для приготовления стандартного раствора флуоресцеина берут навеску 50 мг, растворяют в 200—300 мл сточной воды, добавляют несколько капель щелочи и подогревают для лучшего растворения флуоресцеина. Полученный раствор переносят в мерную колбу на 2 л и доводят до метки сточной водой. Из основного раствора готовят несколько растворов флуоресцеина концентраций 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; ...; 2,5 мг/л, используя в качестве растворителя поступающую на отстойник сточную воду. Приготовленные таким образом растворы флуоресцеина после тщательного перемешивания переливают в цилиндры Лисенко объемом 1 л.

После отстоя в течение 2 ч первую порцию воды, 100 мл, сливают сифоном и отбрасывают. Следующую порцию, 150 мл, сливают в колбу Эрленмейера, нагревают до 80° С для свертывания белковых веществ, затем охлаждают и фильтруют через бумажный складчатый фильтр в коническую колбу. Измерять оптическую плотность проб на фотоэлектроколориметре следует сразу после обработки. Контролем служит сточная вода без флуоресцеина, обработанная описанным выше способом. По полученным данным строят калибровочную кривую, на оси абсцисс откладывают концентрацию флуоресцеина, на оси ординат — оптическую плотность раствора.

На чувствительности метода сказывается окраска поступающих в отстойник сточных вод. Наименьшая концентрация флуоресцеина, измеряемая фотоэлектроколориметром при отсутствии окраски сточной воды, 0,05 мг/л. Даже в слабоокрашенных сточных водах эта величина резко возрастает до 0,5—1 мг/л.

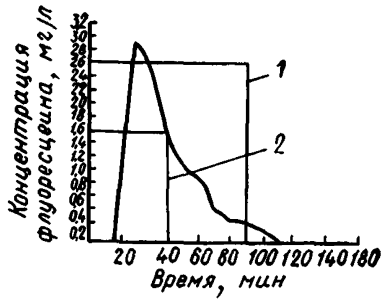


Рис. 34. Графическое определение времени пребывания воды в отстойнике
1 — расчетное; *2* — действительное

Обработка проб выходящей воды производится так же, как при снятии калибровочной кривой; вместо цилиндров Лисенко объемом 1 л можно использовать емкость 0,5 л. Оптическую плотность измеряют сразу после обработки.

Графическое определение действительного времени пребывания. В результате обработки проб выходящей из отстойника жидкости также строят график по градуированной кривой, на котором на оси абсцисс откладывают время отбора проб, а по оси ординат — содержание флуоресцеина (рис. 34). По графику время прохождения жидкости через отстойник определяют как среднее время прохождения всех молекул флуоресценна через объем отстойника.

Для обработки полученных и нанесенных на график результатов наблюдений применяют графический способ моментов сил, выражаемых концентрациями растворов флуоресцеина с точками приложения, которые определяют временем отбора проб с начала наблюдений, причем промежутки времени, как уже указывалось, должны быть не менее 4 мин. Для удобства обработки график следует наносить на миллиметровую бумагу. Определяют сумму моментов сил ΣPQ как сумму площадей на графике, которые ограничены построенной кривой в данных точках отбора проб по времени, нанесенных на оси абсцисс. Для определения площади данного момента удобно пользоваться планиметром. Затем сумму моментов всех сил ΣPQ делят на сумму действующих сил ΣQ, что в данном случае соответствует значению плеча равнодействующей:

$$\Sigma PQ/\Sigma Q = P.$$

Величина P представляет собой среднее время прохождения центра тяжести частиц воды с повышенным содержанием красителя. Величину P надо отложить на графике в принятом масштабе и найти действительное время прохождения жидкости через отстойник $t_{\text{действ}}$. Выход флуоресцеина из отстойника при правильном наблюдении 85—95%; его определяют умножением средней концентрации флуоресцеина на количество прошедшей через отстойник жидкости.

Определение действительного коэффициента

объемного использования отстойника. В действительности объемный коэффициент полезного использования будет равен отношению действительного времени пребывания сточной воды к расчетному, подсчитанному для полного объема отстойника.

Пример. Полный объем исследуемого отстойника равен 5500 м³. Рабочий объем принят 4585 м³. Расчетное время пребывания при расходе 80 тыс. м³/сут $4585 \cdot 24/80\,000 \approx 1{,}4$ ч.

Чтобы найти теоретический коэффициент использования объема отстойника, надо условно подсчитать время отстаивания сточной воды для полного объема отстойника $t_{усл} = W_{полн} \cdot 24/80\,000 = 5500 \cdot 24/80\,000 = 1{,}65$ ч.

Отношение расчетного времени к условному и будет теоретическим коэффициентом использования отстойника $\alpha_{теор}$

$$\alpha_{теор} = t_{теор}/t_{усл} = 1{,}4/1{,}65 \approx 0{,}84.$$

Действительный коэффициент использования объема $\alpha_{действ}$ будет равняться отношению $t_{действ}$, найденного опытным путем, к $t_{усл}$. Допустим, что $t_{теор}$ равно 1 ч, отсюда $\alpha_{действ} = t_{действ}/t_{усл} = 1/1{,}65 \approx 0{,}61$. Следовательно, для отстаивания используется только 61% полного объема отстойника.

Следует отметить, что для успешного наблюдения с применением флуоресцеина требуется минимальная окраска сточной воды.

Глава 14. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАБОТЫ СТАНЦИИ АЭРАЦИИ

Приток и характеристика сточных вод. Технологический анализ работы очистной станции начинается с определения количества и качества сточных вод (см. главу 15 и прил. 4).

Сточная вода обычно поступает на станцию неравномерно, что оценивается коэффициентами суточной, часовой и общей неравномерности. Поскольку технологические показатели работы отдельных сооружений (время пребывания, период аэрации и т. д.) рассчитываются по среднесуточному притоку, при анализе следует учитывать неравномерность поступления сточных вод. Еще больше меняется концентрация загрязнений сточных вод: летом, как правило, концентрация ниже, чем зимой. Иногда наблюдается повышение концентрации загрязнений летом, что связано с отключением в городе для ремонта системы горячего водоснабжения. Обычно резко снижается концентрация загрязнений в воскресные и праздничные дни, когда не работают промышленные предприятия.

Сравнение результатов анализов в будние и праздничные дни дает представление о составе бытовых сточных вод и о влиянии на их состав промышленных стоков. Анализ часовых проб сточных вод показывает, что концентрация загрязнений изменяется по часам

суток (при содержании взвешенных веществ в круглосуточной пробе 200 мг/л, их содержание в часовых пробах меняется от 50 до 350 мг/л).

Оценка результатов анализов поступающих и очищенных сточных вод, сопоставление притока сточных вод с расчетной производительностью станции, результатов анализов с проектными данными и определенными за тот же период прошлого года дает возможность оценить работу станции в целом и ее отдельных сооружений.

Решетки. Технологический анализ работы решеток по количеству и качеству отбросов в большей степени характеризует состав поступающих сточных вод, чем режим работы сооружения, который в основном определяется скоростью протока воды через решетку. Количество отбросов, задерживаемых решетками, может меняться в очень больших пределах — от 10 до 80 л с 1000 м³ сточных вод. Количество отбросов, снимаемых с решеток, зависит не только от состава сточных вод, но и от способа подачи — самотеком или насосными станциями, на которых установлены грубые решетки, задерживающие крупные отбросы. Если откачивание осадка из песколовок затруднено из-за засоров гидроэлеваторов, необходимо проверить величину прозоров (расстояние между прутьями) решеток: при 20 мм и более задерживается отбросов меньше, чем при 16 мм. Скорость сточной воды в прозорах регулируется числом работающих решеток и не должна превышать 1 м/с при максимальном притоке сточных вод. Качество отбросов характеризуется влажностью, зольностью и составом, которые изменяются в значительных пределах: влажность от 40 до 85%, зольность от 2 до 40%, содержание текстиля — 24—80%, бумаги 12—60%, прочих 4—40%.

Песколовки. Работу песколовок оценивают по количеству и качеству (средней плотности, зольности, содержанию и фракционному составу песка), которые изменяются в широких пределах.

При уменьшении скорости потока песколовки задерживают большое количество органических веществ, в результате чего изменяется качество осадка: уменьшаются плотность (до 1,2—1,4 г/см³), зольность (до 50—70%), содержание песка (до 35—60%).

Однако улучшение качества задерживаемого песколовками осадка: увеличение плотности (до 1,5—1,8 г/см³), зольности (до 80—95%), содержания песка (до 70—90%) — не дает основания считать работу песколовок удовлетворительной, так как эти показатели изменяются при превышении расчетной скорости потока за счет увеличения притока сточных вод или отключения части песколовок. При этом из песколовок выносятся не только органические вещества, но и значительная часть песка, о чем можно судить по увеличению зольности осадка, выгружаемого из первичных отстойников. Если в осадке из первичных отстойников содержание песка не превышает

6% и в основном выносится песок мелких фракций (менее 0,25 мм), то работа песколовок удовлетворительная.

Преаэраторы. Работа преаэраторов оценивается в комплексе с первичными отстойниками по степени задержания взвешенных веществ и снижению $БПК_5$. Эффект работы преаэраторов зависит от концентрации сточной воды, количества подаваемого активного ила и конструкции первичного отстойника. Эффект от преаэрации повышается с увеличением концентрации сточных вод.

Первичные отстойники. Работа первичных отстойников оценивается по содержанию взвешенных и оседающих веществ в осветленной воде, а также влажности выгружаемого осадка. Станция работает экономично, если взвешенных веществ в осветленной воде содержится 55—80 мг/л, влажность осадка 92—94%. При увеличении содержания взвешенных веществ более 100 мг/л работа станции аэрации становится неэкономичной, в этом случае эффективность работы первичных отстойников оценивается по количеству задержанных взвешенных веществ и снижению БПК, зависящих от концентрации взвешенных веществ в сточной воде и времени пребывания сточной воды в первичных отстойниках. Если время пребывания сточных вод 2—2,2 ч, взвешенных веществ задерживается 55—70%, при снижении времени до 1,6 ч количество задержанных взвешенных веществ снижается до 40—45%. Чем выше концентрация взвешенных веществ, тем больше их задерживается в отстойниках, поэтому сравнивать работу отстойников можно только при одинаковом содержании взвешенных веществ в поступающих сточных водах. На работу сооружений, расположенных после первичных отстойников, влияет не количество задержанных веществ, а концентрация их в осветленной воде. Чем выше содержание оседающих веществ, тем лучше должны работать первичные отстойники. На их работу влияет температура (летом они работают лучше, чем зимой), количество активного ила (при содержании ила более 30 мг/л работа отстойников ухудшается) и количество осадка (если осадок занимает часть объема отстойной зоны, время отстаивания сточных вод сокращается, кроме того, происходит вымывание осадка).

Аэротенки и вторичные отстойники. Работа аэротенков оценивается по качеству очищенной воды ($БПК_5$=6—8 мг/л, содержание растворенного кислорода 3—4 мг/л). Содержание в очищенной воде небольших количеств нитратов (0,5—1 мг/л) указывает на окончание процесса окисления органических загрязнений.

На качество очистки сточной воды в аэротенках влияют три важнейшие фактора: период аэрации, концентрация активного ила, степень его регенерации и расход воздуха. В связи с тем что приток сточных вод изменяется в больших пределах, меняется период их аэрации; чем выше БПК сточных вод, поступающих в аэротенки,

тем больше должен быть период аэрации. Но БПК сточных вод также изменяется в широких пределах, поэтому для оценки влияния на работу аэротенков всех факторов (количества, качества сточных вод и объема аэротенков) в совокупности определяют нагрузку на 1 м³ аэротенка и на 1 г беззольного сухого вещества ила по $БПК_5$. Чем выше нагрузка на аэротенки, тем больше должна быть в них доза ила.

Для вторичных отстойников существует предельная доза ила, при превышении которой они работают неудовлетворительно. Поэтому при больших нагрузках для увеличения средней дозы ила в аэрационных сооружениях переходят на работу с регенерацией активного ила (обычно предусматривается возможность работы аэротенков без регенераторов или с объемом регенераторов 25 и 50% общего объема аэротенков). В зависимости от средней дозы ила в сооружениях изменяется нагрузка на 1 г беззольного вещества ила. Аэротенки различных станций аэрации московской канализации работают с нагрузками на 1 м³ по $БПК_5$ от 150 до 700 г/сут; доза ила в летний период от 1,2 до 1,5 г/л, в зимний период от 1,6 до 2 г/л, доза ила в регенераторах 3—6 г/л. Объем регенераторов составляет обычно 50% объема аэротенков. Средняя доза ила в сооружениях изменяется от 2,5 до 4 г/л. При нагрузке по $БПК_5$ 200—250 мг на 1 г беззольного сухого вещества ила аэротенки работают устойчиво, обеспечивая высокое качество очищенных сточных вод, при более высоких нагрузках — более 400 мг — работа аэрационных сооружений становится нестабильной (повышается иловый индекс, ухудшается качество очищенных сточных вод); при нагрузках 80—150 мг происходит полная нитрификация азота аммонийных солей до нитратов.

Расход воздуха в аэротенках необходимо поддерживать такой, чтобы содержание растворенного кислорода в любой точке аэротенка было не менее 2 мг/л (в аэротенках московской канализации 3—6 мг/л, в аэротенках с полной нитрификацией от 7 до 8 мг/л). Расход воздуха на 1 м³ сточной воды зависит от БПК поступающих в аэротенки сточных вод: чем выше БПК, тем больше расход воздуха.

На 1 кг снятой $БПК_5$ расход воздуха изменяется от 40 до 60 м³, а в аэротенках, где происходит полная нитрификация, — от 100 до 180 м³. Гидробиологический анализ активного ила в сочетании с указанными выше показателями позволяет охарактеризовать процесс очистки в аэротенках более точно.

Работу вторичных отстойников оценивают по выносу взвешенных веществ и концентрации возвратного активного ила. Чтобы взвешенных веществ выносилось из вторичных отстойников не более 12 мг/л, вода должна находиться в отстойнике не менее 2,5 ч., концентрация активного ила в иловой смеси должна быть 1,2—1,5 г/л

при условии хорошей подготовки воды и ила в аэротенках. Если ил накапливается во вторичных отстойниках и усиленно потребляет растворенный кислород, очищенная вода выходит с небольшим содержанием растворенного кислорода, а если в аэротенках идет нитрификация, то во вторичных отстойниках начинается денитрификация, которая приводит к значительному увеличению выноса взвешенных веществ из отстойников. Концентрация возвратного ила из вторичных отстойников должна быть 4—6 г/л.

Фильтры для доочистки биологически очищенных сточных вод. Работа фильтров оценивается по степени задержания на фильтрах загрязнений очищенных сточных вод, прежде всего взвешенных веществ, которая зависит от скорости фильтрования и качества подготовленной воды. Если вода в аэротенках подготовлена хорошо, то фильтры работают эффективно, снимая взвесь активного ила, а с ней и остаточные загрязнения из очищенных сточных вод. При нарушении окислительной работы аэротенков фильтры не могут восполнить их работу. Для получения очищенной воды высокого качества при повышенном содержании взвешенных веществ в поступающей на фильтры воде необходимо либо понизить скорость фильтрования, либо увеличить число промывок.

Илоуплотнители. Работа илоуплотнителей оценивается по влажности уплотненного активного ила (96,5—97,5%), которая зависит от качества ила и времени пребывания его в илоуплотнителе (не более 12 ч, так как при большем времени активный ил загнивает). При увеличении илового индекса свыше 100 мг/л работа уплотнителей ухудшается, что приводит к нарушению работы всех сооружений по обработке осадка.

Метантенки. Работа метантенков оценивается по выходу газа с 1 кг беззольного вещества и сбраживанию, которые зависят от загрузки осадка по фактической влажности и по беззольному сухому веществу на 1 м^3. При более высоких загрузках процент сбраживания снижается. На работу метантенков большое влияние также оказывает качество загружаемого сырья: соотношение сырого осадка и активного ила, их влажность, зольность и химический состав (содержание жиров, белков и углеводов). При изменении химического состава осадка, особенно при уменьшении содержания жиров и увеличении содержания белков, выход газа снижается. Кроме выхода газа, процесс сбраживания контролируется и оценивается по иловой жидкости, в которой определяют количество жирных кислот, щелочность и азот аммонийных солей. При нарушении процесса щелочность и азот аммонийных солей снижаются, а содержание жирных кислот повышается.

Уплотнители сброженного осадка. Работа уплотнителей оценивается по влажности уплотненного осадка и содержа-

нию взвешенных веществ в сливной воде, которая зависит от количества и качества подаваемого на уплотнитель сброженного осадка. При удовлетворительной работе уплотнителей содержание взвешенных веществ в сливной воде не должно превышать 1,5 г/л, а влажность термофильно сброженной смеси осадка и ила — 95,5%.

При нарушении работы уплотнителей содержание взвешенных веществ в сливной воде превышает 3 г/л, что приводит к увеличению нагрузки на сооружения биологической очистки. В таких случаях приходится уплотнитель выключать, очищать от осадка и вновь пускать в эксплуатацию с нагрузкой по осадку меньше проектной в 2 раза.

Вакуум-фильтры. Работа вакуум-фильтров оценивается по производительности и влажности полученного кэка. Производительность вакуум-фильтров зависит от качества поступающего сырья: соотношения сырого осадка и активного ила в сброженном осадке, влажности и зольности. Наиболее высокая производительность вакуум-фильтров (35 кг/м^2/ч) может быть получена при подаче сброженного в метантенках сырого осадка. При увеличении содержания активного ила в сброженной смеси осадка и ила производительность снижается. С увеличением влажности уплотненного осадка производительность вакуум-фильтров падает. По данным московских станций аэрации, средняя производительность вакуум-фильтров 20—22 кг/м^2/ч получена при влажности уплотненного осадка 95—95,5%, дозах хлорного железа 4,5—6% и известкового молока 13—18%. При снижении влажности подаваемого на вакуум-фильтры осадка до 94—94,5% производительность повышается до 30—35 кг/м^2/ч, при повышении влажности подаваемого осадка свыше 96% производительность снижается до 12—15 кг/м^2/ч.

Термосушка в барабанных сушилках. Работа барабанных сушилок оценивается по производительности, влажности и по количеству сухого вещества высушенного осадка. Производительность в основном зависит от влажности поступающего в сушилку кэка и расхода газа. Если газовые горелки не повышают температуру дымовых газов, подаваемых в сушилку, то с повышением влажности кэка увеличивается влажность высушенного осадка.

Материалы, полученные при контроле, работники лаборатории и цехов ежемесячно сводят в таблицы (прил. 14), на основании их составляют квартальный, полугодовой, девятимесячный и годовой отчеты, в которых аналитические данные увязывают с основными эксплуатационными показателями (притоком воды, расходом воздуха, электроэнергии и т. п.) и сопоставляют с плановыми заданиями

Глава 15. РАСЧЕТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ И ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ РАБОТЫ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

На станциях очистки сточных вод необходимо составлять ежемесячно технологические отчеты о работе отдельных очистных сооружений. Формы отчетов даны в приложении 4. Для составления отчета используются данные журналов лабораторий (качественные показатели) и данные журналов цехов (количественные показатели). В табл. 15 приведены формулы, по которым рассчитывают основные параметры работы отдельных очистных сооружений за месяц. На основании месячных технологических отчетов составляют квартальные и годовые. В отчетах количественные показатели (число часов работы, ремонта, количество сточных вод, осадка, ила, воздуха и т. п.) суммируют, качественные показатели (взвешенные вещества, БПК, ХПК и т. п.) подсчитывают как среднеарифметические данные за 12 мес. При значительных изменениях расходов сточных вод или осадка качественные показатели рассчитывают как среднепропорциональные расходу сточных вод или количеству осадка (например, при подсчете влажности). Основные параметры работы отдельных сооружений (время пребывания, нагрузки и т. п.) рассчитывают по формулам для составления ежемесячных отчетов (см. табл. 15). В формулы вместо данных за месяц (число часов работы, количество сточных вод, осадка и т. п.) помещают данные за квартал или год.

Глава 16. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ДЛЯ РАБОТНИКОВ ЛАБОРАТОРИЙ

Размещение лаборатории в специально предназначенном здании обеспечивает надлежащее санитарное состояние всех рабочих помещений. В этом случае соблюдены основные требования, предъявляемые к освещенности помещения, устройству вытяжных шкафов и оборудованию их и всей лаборатории приточно-вытяжной вентиляцией. Кроме того, предусмотрено правильное размещение лабораторного оборудования и приборов, а следовательно, рациональное их использование. Персонал лаборатории должен иметь достаточно высокую квалификацию и навыки практической работы. Поскольку многие работы в лаборатории требуют соблюдения особых мер пре-

Таблица 15. **Расчет основных параметров работы очистных сооружений**

Номер формы	Показатель и расчетная формула	Условное обозначение
1	Среднесуточный приток сточных вод: $Q_{ср}=Q/m$	$Q_{ср}$ — среднесуточный приток сточных вод, м³/сут; Q — приток сточных вод за месяц, м³; m — число дней в месяце
1	Коэффициент суточной неравномерности поступления сточных вод: $K_{сут}=Q_{макс}/Q_{ср}$	$K_{сут}$ — коэффициент суточной неравномерности; $Q_{макс}$ — максимальный суточный приток сточных вод в течение месяца, м³/сут
1	Коэффициент часовой неравномерности поступления сточных вод: $K_{час}=q_{макс}/q_{ср}$; $q_{ср}=Q_{макс}/24$	$K_{час}$ — коэффициент часовой неравномерности; $q_{макс}$ — максимальный часовой приток в сутки с максимальным поступлением сточных вод, м³/ч; $Q_{макс}$ — максимальный суточный приток, м³/сут; $q_{ср}$ — средний часовой приток в сутки с максимальным поступлением сточных вод, м³/ч;
1	Общий коэффициент неравномерности притока сточных вод: $K_{общ}=K_{сут}\cdot K_{ч}$	$K_{общ}$ — общий коэффициент, неравномерности; $K_{сут}$ — коэффициент суточной неравномерности; $K_{ч}$ — коэффициент часовой неравномерности
3—13 15— 19	Число работающих решеток (песколовок, отстойников и др.): $n=m_{р}/m_{ч}$	n — число работающих решеток (песколовок и др.); $m_{р}$ — число часов работы всех решеток (песколовок и др.) за месяц; $m_{ч}$ — число часов в месяце
4, 7	Интенсивность аэрации: $I=D_{ч}/\omega$; $D_{ч}=D_{м}/m_{ч}$; $\omega=\omega_1 n_1+\omega_2 n_2$	I — интенсивность аэрации, м³/м²/ч; $D_{ч}$ — часовой расход воздуха на все песколовки (аэротенки), м³; ω — общая площадь водного зеркала работающих песколовок (аэротенков), м²; $D_{м}$ — расход воздуха на все песколовки (аэротенки) за месяц, м³;

Номер формы	Показатель и расчетная формула	Условное обозначение
		$m_ч$ — число часов в месяце; ω_1; ω_2 — площадь водного зеркала одной песколовки (аэротенка), м²; n_1; n_2 — число работающих песколовок (аэротенков)
4,7	**Интенсивность аэрации (при однотипных сооружениях одного размера):** $I = D_1/\omega_1$; $D_1 = D_м/m_р$	I — интенсивность аэрации, м³/м²/ч; $Д_1$ — часовой расход воздуха на одну песколовку (аэротенк), м³/ч; $Д_м$ — расход воздуха на все песколовки (аэротенки) за месяц, м³; ω_1 — площадь водного зеркала одной песколовки (аэротенка), м²; $m_р$ — число часов работы всех песколовок (аэротенков) в месяц
6, 8, 12,19	**Время пребывания сточных вод в отстойниках:** $t = W/q$; $W = W_1n_1 + W_2n_2$; $q = Q/m_ч$	t — время пребывания сточных вод, ч; W — объем зоны отстаивания всех работающих отстойников, м³; q — часовой расход сточных вод на все отстойники, м³/ч; W_1; W_2 — объем зоны отстаивания одного отстойника, м³; n_1; n_2 — число работающих отстойников; Q — приток сточных вод на все отстойники за месяц, м³ $m_ч$ — число часов в месяце
6, 8, 12,19	**Время пребывания сточных вод в отстойниках (при однотипных сооружениях одного размера):** $t = W_1/q_1$; $q_1 = Q/m_р$	t — время пребывания сточных вод в отстойниках, ч; W_1 — объем зоны отстаивания одного отстойника, м³; q_1 — часовой расход сточных вод на один отстойник, м³/ч; $m_р$ — число часов работы всех отстойников в месяц; Q — приток сточных вод на все отстойники за месяц, м³

Продолжение табл. 15

Номер формы	Показатель и расчетная формула	Условное обозначение
7	Период аэрации сточных вод: $t = W/q$; $W = W_{1a}(n_a + W_{1p}n_p)$; $q = Q/m_ч$	t — период аэрации, ч; W — объем аэротенков и регенераторов, м³; W_{1a} — объем одного аэротенка, м³; n_a — число работающих аэротенков; W_{1p} — объем одного регенератора, м³; n_p — число работающих регенераторов; q — часовой расход сточных вод на все аэротенки; Q — приток сточных вод за месяц, м²; m_p — число часов в месяце
7	Средняя доза ила: $d_{ср} = d_{аэр}W_a + d_{рег}W_p/W$; $W = W_a + W_p$; $W_a = W_{1a}n_a$; $W_p = W_{1p}n_p$	$d_{ср}$ — средняя доза в сооружениях, г/л; $d_{аэр}$ — доза ила в аэротенках, г/л; $d_{рег}$ — доза ила в регенераторах, г/л; W_a — объем работающих аэротенков, м³; W_p — объем работающих регенераторов, м³; W — общий объем работающих аэротенков и регенераторов, м³
7	Средняя доза ила (при одинаковом объеме всех аэротенков и регенераторов: $(d_{ср} = (d_{аэр}n_a + d_{рег}n_p)/n_a + n_p$	$d_{ср}$ — средняя доза ила в сооружениях, г/л; n_a — число работающих аэротенков;
7	Расход воздуха на 1 кг снятой БПК$_б$: $Д_{БПК} = Д_c 1000/Q_{ср} \times$ $\times (L_a - L_t)$; $Д_c = Д_м/m$; $Q_{ср} = Q/m$ или $Д_{БПК} = Д_м 1000/Q \times$ $\times (L_a - L_t)$	$Д_{БПК}$ — расход воздуха на 1 кг снятой БПК$_б$, м³; $Д_c$ — суточный расход воздуха, м³; $Q_{ср}$ — средне-суточный приток сточных вод, м³; L_a — БПК$_б$ сточных вод, поступающих в аэротенки, г/м²; L_t — БПК$_б$ очищенных сточных вод, г/см²; $Д_м$ — расход воздуха на все аэротенки за месяц; m — число дней в месяце; Q — приток сточных вод за месяц, м³

Продолжение табл. 15

Номер формы	Показатель и расчетная формула	Условное обозначение
7	Расход воздуха на 1 м³ сточной воды: $Д=Д_м/Q$	$Д$ — расход воздуха на 1 м³ сточной воды, м³; $Д_м$ — расход воздуха на все аэротенки за месяц, м³; Q — приток сточных вод на все аэротенки за месяц, м³
7	Нагрузка на 1 м³ аэротенка по $БПК_5$, $N=Q_{ср}L_a W$	N — нагрузка на 1 м³ аэротенка по $БПК_5$, г/сут; $Q_{ср}$ — средне-суточный приток сточных вод; L_a — $БПК_5$ поступающих в аэротенки сточных вод, г/м³; W — общий объем работающих аэротенков и регенераторов
7	Нагрузка на 1 г беззольного сухого вещества ила: $N_a = N/d_{ср}(1-S_л)$	N_a — нагрузка на 1 г беззольного сухого вещества активного ила, г; N — нагрузка на 1 м³ аэротенка по $БПК_5$, г/сут; $d_{ср}$ — средняя доза ила в сооружениях, г/л; $S_л$ — зольность ила в долях единицы (например, зольность 25% $Sл=0,25$)
7	Нагрузка на 1 м³ аэротенка и на 1 г беззольного сухого вещества ила по взвешенным веществам подсчитывается по формулам, приведенным выше. Вместо $БПК_5$, поступающих в аэротенки сточных вод, подставляется содержание взвешенных веществ	
7	Расход электроэнергии на 1 кг снятой $БПК_5$ (кВт·ч) подсчитывается по формуле расхода воздуха. Вместо расхода воздуха подставляется расход электроэнергии, кВт·ч	

Номер формы	Показатель и расчетная формула	Условное обозначение
11	Скорость фильтрования: $U_ф = Q_ф/(m_р f)$	$U_ф$ — скорость фильтрования, м/ч; $Q_ф$ — количество поданной на фильтры воды (фильтрата) за месяц, м³; $m_р$ — число часов работы всех фильтров в месяц; f — площадь одного фильтра, м²
11	Интенсивность промывки: $I_{пр} - Q_{пр}/(m_{пр} f 3600)$	$I_{пр}$ — интенсивность промывки, л/с/м²; $Q_{пр}$ — количество промывной воды за месяц, л; $m_{пр}$ — число часов промывки в месяц; f — площадь одного фильтра, м²;
1	Время одной промывки: $t_{пр} = m_{пр} 60/n_{пр}$	$t_{пр}$ — время одной промывки, мин $m_{пр}$ — число часов промывки в месяц
11	Фильтроцикл $t_ф = m_р/n_{пр}$	$t_ф$ — фильтроцикл, ч; $m_р$ — число часов работы всех фильтров за месяц; $n_{пр}$ — число промывок в месяц
11	Доза хлора: $d_х = Q_х/Q$	$d_х$ — доза хлора, мг/л; $Q_х$ — расход хлора за месяц, мг Q — количество прохлорированной сточной воды, л
13	Количество беззольного сухого вещества осадка: $Q_{без} = q_0(100 - P_0) \times \times (1 - S_0)/100$	$Q_{без}$ — беззольное сухое вещество осадка, т; q_0 — количество загружаемого в метантенки осадка за месяц, м³; P_0 — влажность загружаемого осадка, %; S_0 — зольность загружаемого осадка в долях единицы
13	Количество беззольного сухого вещества ила: $И_{без} = q_и(100 - P_и) \times \times (1 - S_и)/100$	$И_{без}$ — беззольное сухое вещество ила, т; $q_и$ — количество загружаемого в метантенки ила за месяц, м³; $P_и$ — влажность загружаемого ила, %; $S_и$ — зольность загружаемого ила в долях единицы

Продолжение табл. 15

Номер формы	Показатель и расчетная формула	Условное обозначение
13	Доза загружаемого осадка: $d=(q_0+q_и)100/(mW)$; $W=W_1n_1$	d — суточная доза загружаемого в метантенки осадка, %; q_0 — количество загружаемого осадка за месяц, м³; $q_и$ — количество загружаемого ила за месяц, м³; m — число дней в месяце; W — объем работающих метантенков, м³; W_1 — объем одного метантенка, м³; n_1 — число работающих метантенков
13	Доза загружаемого осадка по беззольному веществу: $d_б=(Q_{без}+И_{без})100/(mW)$	$d_б$ — доза загружаемого осадка по беззольному веществу кг/м³; $Q_{без}$ — количество беззольного сухого вещества осадка за месяц, т; $И_{без}$ — количество беззольного сухого вещества ила за месяц, т; m — число дней в месяце; W — объем работающих метантенков, м³
13	Количество газа, полученного на 1 кг беззольного сухого вещества осадка: $Г_б=Г/[(Q_{без}+И_{без})\ 1000]$	$Г_б$ — выход газа с 1 кг беззольного сухого вещества осадка, м³; $Г$ — количество полученного газа за месяц, м³; $Q_{без}$; $И_{без}$ — см. выше
13	Процент сбраживания по газу: $y=Г\gamma_г100/[(Q_{без}+И_{без})\ 1000]$	y — процент сбраживания по газу; $Г$ — количество полученного газа за месяц, м³; $\gamma_г$ — средняя плотность газа, кг/м³; $Q_{без}$; $И_{без}$ — см. выше
13	Процент переработанного беззольного сухого вещества осадка: $У_б=Q_{без.сб}100/(Q_{без}+И_{без})$; $Q_{без.сб}=Q_{сб}(100-P_{сб})(1-S_{сб})/100$; $Q_{сб}=q_0+q_и$	$У_б$ — процент переработанного беззольного сухого вещества в осадке; $Q_{без.сб}$ — количество беззольного сухого вещества сброженного осадка за месяц, т;

Продолжение табл. 15

Номер формы	Показатель и расчетная формула	Условное обозначение
		$Q_{сб}$ — количество выгруженного из метантенков осадка (сброженного) за месяц, м³; $P_{сб}$ — влажность выгруженного осадка, %; $S_{сб}$ — зольность выгруженного осадка, %; $q_о$ — количество загружаемого осадка за месяц, м³; $q_и$ — количество загружаемого ила за месяц, м³; $Q_{без}$; $И_{без}$ — см. выше
13	Расход пара на 1 м³ загруженного осадка: $q_{пар}=Q_{пар}/(q_о+q_и)$	$q_{пар}$ — расход пара на 1 м³ загруженного осадка, кг; $Q_{пар}$ — расход пара за месяц, кг; $q_о$; $q_и$ — см. выше
15	Время пребывания смеси в уплотнителях сброженного осадка определяется по формулам для отстойников Вместо зоны отстаивания отстойников в формулы подставляют полный гидравлический объем уплотнителей, вместо расхода сточных вод—количество смеси поступающего осадка и промывной воды	
16	Количество сухого вещества осадка, поступившего на вакуум-фильтры: $Q_{св}=q_{ос}(100-P_у/100$	$Q_{св}$ — количество сухого вещества осадка за месяц, т; $q_{ос}$ — количество осадка, поданного на вакуум-фильтры за месяц, м³; $P_у$ — влажность осадка, поданного на вакуум-фильтры, %
16	Производительность вакуум-фильтров по сухому веществу: $П_ф=Q_{св}1000/(m_р f)$	$П_ф$ — производительность вакуум-фильтров по сухому веществу, кг/м²/ч; $m_р$ — число часов работы всех вакуум-фильтров за месяц; f — площадь фильтрации одного вакуум-фильтра, м²

Продолжение табл. 15

Номер формы	Показатель и расчетная формула	Условное обозначение
16	Расход (доза) хлорного железа: $d = A100/Q_{св}$; $A = q_{х.ж}a/100$ или $d = q_{х.ж}a/Q_{св}$	d — доза хлорного железа, % на сухое вещество осадка; A — содержание хлорного железа, т; $Q_{св}$ — количество сухого вещества, поступившего на вакуум-фильтры осадка, т; $q_{х.ж}$ — количество израсходованного хлорного железа за месяц, т; a — активность хлорного железа (содержание $FeCl_3$), %
16	Расход (доза) извести, %, на сухое вещество осадка определяется по формулам для хлорного железа Вместо хлорного железа подставляют количество израсходованной извести, вместо активности хлорного железа—активность извести, считая на CaO	
17	Количество термически высушенного осадка: $q_{сух} = q_м - W_{вл}$; $W_{вл} = q_м(p_н - p_к)/(100 - p_к)$	$q_{сух}$ — количество термически высушенного осадка, т; $q_м$ — количество механически обезвоженного осадка, поданного в барабанные сушилки за месяц, т; $W_{вл}$ — количество испаряемой в сушилке влаги, т; $P_н$ — влажность механически обезвоженного осадка, %; $P_к$ — влажность термически высушенного осадка, %
17	Количество термически высушенного осадка: $W_т = q_{сух}/\gamma$	$W_т$ — количество термически высушенного осадка, м³; $q_{сух}$ — количество термически высушенного осадка, т; γ — средняя плотность термически высушенного осадка
17	Количество сухого вещества механически обезвоженного осадка: $q_{св} = q_м(100 - P_н)/100$	$q_{св}$ — количество сухого вещества механически обезвоженного осадка, т; $q_м$ — количество механически обезвоженного осадка, м³; $P_н$ — влажность механически обезвоженного осадка, %

Продолжение табл. 15

Номер формы	Показатель и расчетная формула	Условное обозначение
17	**Количество сухого вещества термически высушенного осадка:** $q_{св}=q_{сух}(100-P_к)/100$	$q_{сь}$ — количество сухого вещества термически высушенного осадка, т; $q_{сух}$ — количество термически высушенного осадка, т; $P_к$ — влажность термически высушенного осадка, %
17	*Производительность сушилки* **по влаге:** $П_{вл}=W_{вл}/m_р$	$П_{вл}$ — производительность сушилки по влаге, т/ч; $W_{вл}$ — количество испаряемой влаги, т; $m_р$ — число часов работы сушилок за месяц
17	*Напряженность объема* **по влаге:** $A_ф=П_{вл}/W_с$; $W_с=\pi D^2 l/4$	$A_ф$ — напряженность объема по влаге, кг/м³/ч; $П_{вл}$ — производительность сушилки по влаге, т/ч; $W_с$ — объем барабанной сушилки, м³; π — 3,14; $Д$ — диаметр барабана сушилки, м; l — длина барабана сушилки, м
17	**Производительность сушилки по сухому веществу:** $П_{св}=q_{св}/m_р$	$П_{св}$ — производительность сушилки по сухому веществу, т/ч; $q_{св}$ — количество сухого вещества термически высушенного осадка, т; $m_р$ — число часов работы сушилок за месяц
17	**Расход газа на 1 т сухого вещества осадка:** $q_{г.с}=Q_г/q_{св}$	$q_{г.с}$ — расход газа на 1 т сухого вещества осадка, м³; $Q_г$ — общий расход газа за месяц, м³; $q_{св}$ — см. выше
17	**Расход газа на 1 т выпаренной влаги:** $q_{г.в}=Q_г/W_{вл}$	$q_{г.в}$ — расход газа на 1 т выпаренной влаги, м³; $W_{вл}$ — количество испаряемой влаги, м³

досторожности, необходимо, чтобы все сотрудники имели подготовку и знания по технике безопасности.

В лабораториях очистных станций придается большое значение безопасным методам труда. Обучение всех работающих проводится ежегодно. В программу занятий включают основные сведения по охране труда и законодательству в СССР, правила безопасных работ в лаборатории, на очистных сооружениях станции, на водоемах и промышленных предприятиях. Кроме того, имеется специальный раздел о несчастных случаях в лаборатории и оказании первой медицинской помощи. Теоретические и практические занятия по этому разделу ведет медицинский работник. Занятия проводятся по утвержденной программе, заканчиваются проверкой знаний и оформляются протоколом.

В течение года (2—4 раза) проводят инструктаж непосредственно на рабочих местах с учетом специфики работ данного участка. На практических занятиях знакомятся с применением огнетушителя, пожарного рукава; проверяется выполнение инструкций (работа с автоклавом, с газовыми баллонами и др.). Инструктаж фиксируется в специальном журнале с указанием темы занятий, фамилии работника, проводившего инструктаж — начальника лаборатории (ответственного за технику безопасности), его заместителя, группового инженера (бригадира).

На рабочих местах должны быть вывешены краткие инструкции, содержащие перечень безопасных приемов основных видов работ и меры по предотвращению пожара. Сотрудники лаборатории должны работать в халатах, а в некоторых случаях (при разведении кислот, щелочей и переноске их в больших количествах) обязательно надевать защитные очки, резиновые перчатки, прорезиненный фартук и резиновые сапоги. Реактивы и материалы должны храниться в лаборатории в соответствии с их особенностями. Концентрированные кислоты, щелочи и другие реактивы, выделяющие вредные пары и газы, хранят в небольших количествах только в вытяжных шкафах, в склянках с притертыми пробками и защитными колпачками. Основные запасы этих реактивов хранят в отдельно расположенном бетонном подвале.

На рабочих местах находятся реактивы, не представляющие опасности, в количествах, необходимых для анализов. Огнеопасные реактивы (эфир, бензин, бензол, спирт) необходимо хранить в отдельном прохладном помещении или в металлическом шкафу и выдавать только в день производства анализа в ограниченных количествах, не более 200 мл. Работать с огнеопасными веществами необходимо крайне осторожно, так как их пары обладают способностью распространяться на значительные расстояния и воспламеняться. В помещении, где производится анализ, не следует зажи-

гать горелок и ограниченно использовать другие источники тепла. *При необходимости подогрева или при перегонке огнеопасных веществ* нужно пользоваться предварительно нагретой водяной баней.

Для работ с ядами необходимо получить разрешение соответствующих организаций и инструкцию по их использованию и хранению. За хранение ядовитых веществ, выдачу и учет отвечает один сотрудник. Работать с ядовитыми веществами должны работники, ознакомленные с правилами работ с ядами, в отдельной комнате под тягой. По окончании работ рабочее место тщательно убирается, и посуда после обезвреживания передается на мойку.

При работе с газовыми горелками и электронагревательными приборами, часто применяющимися в лаборатории, необходимо соблюдать следующие предосторожности: газовая сеть, краны, горелки и отводящие резиновые трубки должны находиться в исправном состоянии. Газ в лаборатории включает и выключает один ответственный сотрудник, у которого хранится ключ.

При пользовании электронагревательными приборами необходимо следить за исправностью электрической проводки, штепсельных вилок и розеток. Несмотря на перечисленные выше предосторожности *при работах с огнеопасными веществами и нагревательными приборами*, не исключена возможность возникновения пожара. Поэтому в лаборатории всегда должны быть сухой песок во всех рабочих помещениях, листовой асбест, достаточное число огнетушителей в определенных местах и пожарные рукава. Все работники должны знать, что при воспламенении бензина, скипидара, спирта или эфира лучшими средствами для тушения являются песок, асбест, огнетушители. Нельзя пользоваться водой, так же как и для тушения серной кислоты. Учитывая специфику работы лаборатории при очистных сооружениях, необходимо знать, что сточные воды и осадки представляют значительную санитарную опасность для работающих. Поэтому все операции, связанные с отбором проб сточных вод и осадков и с подготовкой их к анализу, требуют соблюдения санитарных мер предосторожности. Необходимо избегать непосредственного контакта со сточной водой, производя те или иные операции, и после работы тщательно мыть руки. При отмеривании сточной воды *пипетками нужно пользоваться только резиновыми баллончиками*, категорически запрещается засасывать воду ртом. При сортировке отбросов для анализа необходимо работать в резиновых перчатках и надевать защитные очки. Принимать пищу на рабочих местах и пользоваться для этих целей лабораторной посудой запрещается.

Меры предосторожности при отборе проб и осадков. Очистные сооружения станции. На очистных сооружениях, помимо автоматического, существует и ручной отбор проб. Места отбора определяют заранее и проводят все мероприятия, обеспечивающие

безопасное выполнение работ в любое время суток (освещение, ограждения, безопасные переходы и т. д.).

Посуда и инвентарь, предназначенные для отбора и транспортировки проб (склянки, ведра, ящики, ковши), всегда должны быть в надлежащем состоянии.

Отбор проб из водоемов. Отбор проб из водоемов производится в заранее установленных пунктах или в местах, указанных ответственным, участвующим в работе. Этот работник отвечает за организацию, безопасное выполнение работ на водоеме, правильное использование автотранспорта и трудовую дисциплину всех участников; соответственно и все участвующие в работе на водоеме должны беспрекословно выполнять его указания. Число участников зависит от объема предстоящих работ, но не может быть менее 2 чел. Необходимо иметь автомашину с водителем для доставки проб, перевозки людей, приборов, инвентаря и спасательных средств (индивидуальные спасательные средства: круги, надувные жилеты). При отборе проб всегда должна быть под рукой прочная веревка длиной 25 м, а в зимнее время, помимо пешни и ледоруба, несколько досок. Накануне выезда каждый из участников обследования водоема должен иметь четкий план предстоящих работ и тщательно подготовить все необходимое: посуду, реактивы, приборы и пр. На месте все работники проходят инструктаж о правилах поведения на водоеме, мерах предосторожности при выполнении тех или иных работ. Прежде чем приступить непосредственно к выполнению работ, необходимо предварительно получить от соответствующих организаций (водных инспекций, спасательных станций и других учреждений) и как крайний случай от местных жителей (рыбаков, работников речного флота) сведения о характере обследуемого водоема. В зависимости от сезона следует знать скорость течения, глубину, водовороты, преимущественное направление, силу ветра и тому подобное; в зимнее время, если водоем замерзает, надо иметь сведения о ледяном покрове, толщине льда, незамерзающих участках, проводимых работах, которые могут нарушить обычные представления о водоеме.

Совершенно необходимо иметь метеосводку непосредственно на день работ на водоеме. Выбор транспорта для предстоящих работ имеет существенное значение, особенно для больших рек и водохранилищ. При отсутствии специального судна можно использовать речной катер при условии безопасного и удобного для работ размещения приборов, оборудования и спасательных средств. На малых спокойных водоемах, где приходится передвигаться на сравнительно небольшие расстояния, можно пользоваться лодками — моторной или на веслах. В том и другом случае необходим опытный водитель, хорошо знающий правила движения на водоеме или имеющий права

(моторист). Все участники выезда должны иметь общие и индивидуальные спасательные средства.

Отбор проб на промышленных предприятиях. При отборе проб промышленных стоков на различных предприятиях всегда следует учитывать их специфику. С этой целью необходимо предварительно на предприятии получить сведения о составе стоков, обратить внимание на особо токсичные компоненты. Перед отбором проб стоков для анализа необходимо получить подробный инструктаж местных специалистов, а также указание безопасных мест для отбора проб (обязательно участие и местных работников).

Отбирать пробы из колодцев должны два человека. После снятия крышки необходимо длительно тщательно проветрить колодцы. Организация работ должна быть продумана так, чтобы работающий (при использовании защитных средств) как можно меньше вдыхал вредные испарения, ядовитые газы. Для этого необходимо подготовить посуду и приспособление для быстрого отбора проб с учетом глубины колодца. В дальнейшем при транспортировке и подготовке проб к анализу необходимо всех работников проинструктировать.

Глава 17. ОКАЗАНИЕ ПЕРВОЙ ПОМОЩИ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ И ОТРАВЛЕНИИ

Первая помощь при ожогах. Во всех случаях, когда обожжена значительная часть тела, надо немедленно обратиться к врачу.

1. Ожоги от огня и нагретых предметов:

а) первая степень (покраснение кожи); на обожженный участок прикладывают (и меняют) вату, пропитанную этиловым спиртом (90—96° С); можно пользоваться депатуратом или 3—5%-ным раствором марганцовокислого калия;

б) вторая степень (пузыри); немедленно, но осторожно обрабатывают обожженное место этиловым спиртом или 3—5%-ным раствором марганцовокислого калия;

в) третья степень (разрушение тканей); покрывают рану стерильной повязкой и обращаются к врачу.

2. Ожоги кислотами. Немедленно промыть обожженное место большим количеством воды, затем 2%-ным раствором двууглекислого натрия. При сильном ожоге обратиться к врачу.

3. Ожоги щелочами. Немедленно промыть обожженное место большим количеством воды, а затем 2%-ным раствором борной, уксусной или лимонной кислот.

4. Ожоги глаз. Немедленно промыть глаза большим количеством воды; при ожоге кислотой — 2%-ным раствором двууглекислого натрия (питьевой соды); при ожоге щелочью — 2%-ным раствором борной кислоты. Немедленно обратиться к врачу.

5. Ожоги рта и губ кислотой или щелочью. В случае попадания в рот кислоты необходимо полоскать рот водной суспензией мела или скиси магния. При попадании щелочи полоскать рот 1%-ным раствором уксусной или лимонной кислоты. Выпить молоко или белок.

Первая помощь при ранениях. Не промывать рану водой. Если возможно очистить рану (вынуть стекло и др.), пользуясь стерильной марлей или пинцетом. Смазать кожу вокруг раны 3%-ным спиртовым раствором йода. При порезе присыпать рану порошком белого стрептоцида и забинтовать, при сильном кровотечении наложить жгут, покрыть рану стерильной повязкой и обратиться к врачу.

Первая помощь при отравлении. Если отравление произошло через пищевод, необходимо заставить пострадавшего выпить 4—6 стаканов теплой воды и вызвать рвоту. При отравлении ядовитыми газами и парами летучих веществ (аммиака, бензола, хлороформа, окислов азота, промышленно-бытового газа) нужно перенести пострадавшего на воздух, не допуская охлаждения тела, предоставить абсолютный покой и давать вдыхать кислород. Если дыхание прекратилось, делать искусственное дыхание. При отравлении кислотами необходимо часто полоскать рот 5%-ным раствором двууглекислого натрия. Во всех случаях при отравлении обращаться к врачу. В лаборатории должна быть аптечка, содержащая все необходимое для оказания первой помощи: бинты, вату, мазь от ожогов, 3—5%-ный раствор марганцовокислого калия, 2%-ный раствор борной кислоты, 2%-ный раствор двууглекислого натрия, 10%-ный раствор нашатырного спирта, валериановые капли, 5%-ную спиртовую настойку йода. На всех склянках должна быть этикетка с названием содержимого и указанием применения.

Основное оборудование и посуда

I. Для отбора проб

Склянки вместимостью 250—500 мл, 1 и 3—4 л
Бутыли объемом 5—6 л.
Полиэтиленовые банки вместимостью 500 мл, полиэтиленовые бутыли объемом 5—10 л.
Кружки фарфоровые вместимостью 250—300 мл и 1 л.
Ведра объемом 10 л.
Банки с крышками вместимостью 500—700 мл и 1 л.
Ковши металлические объемом 500—700 мл с деревянной ручкой.
Мензурки на 250—500 мл.
Батометры для взятия проб из водоема.
Батометр для взятия проб на растворенный кислород (см. рис. 5).
Термометры в металлической оправе для измерения температуры воды.
Ящики для переноски проб 4-гнездовые (облегченного типа), с гнездами с уплотнением, оборудованные для перевозки проб в любое время года (резиновые мешки для льда и горячей воды).
Холодильники: походный (сумка), ШХ-04, для хранения проб в лаборатории или бытовой типа «ЗИЛ», «ОКА».
Аспираторы.
Газовые пипетки (для отбора проб) на 300—500 мл.

II. Для обследования водоема

Дночерпатель Экмана на тросе с посыльными грузами, площадь сечения 1/40 м^2.
Илосос Перфильева.
Микробентометр Гуревича — Цееба, площадь захвата 1/500.
Сито промывное, металлическое, ячейка размером 0,4 мм, или шелковое (газ № 23).
Планктонная сеть с металлическим стаканчиком и резиновой трубкой с зажимом Мора, газ № 68.
Батометр типа Рутнера на тросе.
Батометр или ковш на штанге.
Скребок, сачок, ковш, ведро.
Белый диск Секки.
Термометр в металлической оправе с ценой деления 0,1 или 0,5 °С.

III. Для биологического анализа

Микроскопы иммерсионные МБИ-3, МБР-3, МБИ-6, МБИ-11.
Микроскоп бинокулярный стереоскопический МБС-2.
Рисовальный аппарат.
Микрофотокамера МФК-2.
Фотоаппарат с зеркальной камерой.
Фотонасадка (к микроскопу) МФН-1.
Окуляр-микрометр.
Лупа штативная.
Аквариумы для содержания рыб.

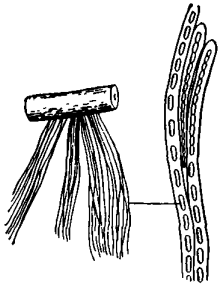
Кристаллизаторы разного размера.
Ножницы, пинцеты, иглы препаровальные.
Фильтры мембранные № 6.
Стекла покровные для микропрепаратов размером 18×18 мм и 24×24 мм, стекла предметные.
Воронки Зейца.
Капиллярные пипетки.
Пипетки на 1—2 мл с резиновыми грушами.

IV. Для химического и бактериологического анализа

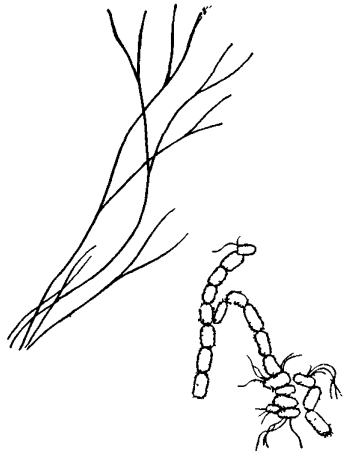
Автоклавы.
Аппарат ВТИ-2 (газоанализатор).
Весы аналитические ВЛА-200м, технические ВЛТК-500.
Микроскоп с иммерсионной системой.
Колориметр-нефелометр ФЭК-56-М, ФЭК-60.
Ртутный манометр.
Потенциометр 340.
Центрифуга ЦЛКА-1 или ЦЛС 31-М.
Сушильный шкаф с терморегулятором СНОЛ 2,5 (3,5).
Термостат с регулятором ТС-80, с водяной рубашкой Ц-112-41-МУ-4,2.
Холодильник ШХ-04 для хранения проб или бытовой «ЗИЛ», «ОКА».
Печь муфельная МП-2УМ.
Дистилляторы Д-4-734, БД-2.
Прибор для расчета колоний бактерий.
Осветитель ОН-19.
Вакуум-насос.
Пластинка с сеткой для счета колоний.
Лупа с 5-кратным увеличением.
Пеналы металлические для пипеток.
Радиометр «Ясень-3».
Плитки электрические.
Бани водяные.
Насосы: Комовского, водоструйные стеклянные.
Аппараты Сокслетта (объем экстрактора) 100 мл.
Размельчитель тканей РТ-1 (прибор может быть использован для размельчения проб песка и осадков при замене ножей, специально изготовленных в механической мастерской).
Бюксы 3,5×3,5; 3,5×4 мм.
Бюретки объемом 25—50 мл.
Банки широкогорлые вместимостью 250, 500 мл с притертыми пробками.
Бутыли объемом 2; 3; 5; 10; 20 л, бутыли с нижним тубусом объемом 2; 3; 4; 5 л.
Воронки химические для фильтрования диаметром 3—20 см.
Воронки Бюхнера диаметром 5; 8; 10; 16 см.
Шюттель-аппарат.
Колбы плоскодонные объемом 100—1000 мл.
Колбы Эрленмейера 50—1000; 1500 мл.
Колбы Кьельдаля 200—300 мл.
Капельные воронки 100 мл.
Делительные воронки 100; 200; 500 мл; 1 л.
Капельницы с носиком или с притертой пипеткой.
Мерные колбы объемом 25; 50; 100; 500 мл, 1 л.
Пробирки химические, бактериологические.
Пипетка Мора объемом 10; 25; 50; 100 мл.
Пипетки цилиндрические 1; 3; 5; 10; 20 мл с ценой деления 0,1 мл.
Колбы Бунзена для фильтрования 250, 500 мл, 1 л.

Склянки для кислот с притертыми пробками и колпачками вместимостью от 100 мл до 1 л.
Склянки Тищенко объемом 250 мл.
Стаканы химические 50; 100; 250 мл.
Ступки с пестиками фарфоровые, шпатели, ложки, сверла, напильники, ножницы, пинцеты, кисти, пробки корковые и резиновые, трубки резиновые, восковые карандаши.
Тигли 3,5×2,5; 4,5×3,5 мм.
Тигли Гуча.
Тигли Нутча № 3, 4.
Набор сит для рассева песка.
Форштосы, насадки, алонжи, втулки.
Чашки фарфоровые для выпаривания объемом 50, 100, 250, 1575 мл.
Чашки бактериологические Петри.
Фарфоровые кружки вместимостью 500 мл, 1 л.
Цилиндры Лисенко на 1 л (см. рис. 14), цилиндры мерные 10, 25, 100, 500 мл, 1 л.
Набор термометров и ареометров.
Холодильники цилиндрические и шариковые.
Эксикаторы диаметром 14; 16; 20 см.

Индикаторные простейшие активного ила



Sphaerotilus natans



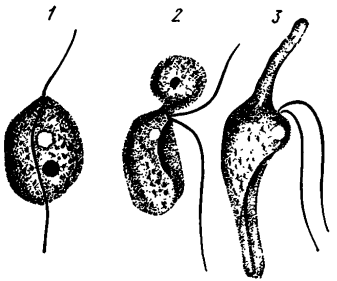
Cladothrix dichotoma. Толщина нити 3—10 мкм

Beggiatoa alba. Серобактерии

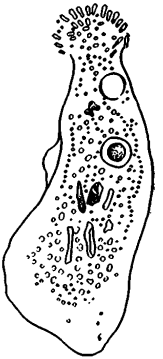
Thiothrix nivea. Серобактерии. Толщина нитей 3—4 мкм

Zoogloea Ramigera

Oicomonas mutabilis. Длина 17 мкм

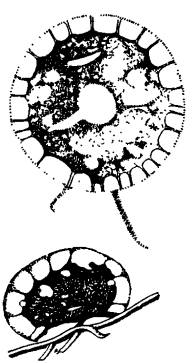


Bodo globosus 13—22 мк (1). B. edax (2). B. caudatus (3)

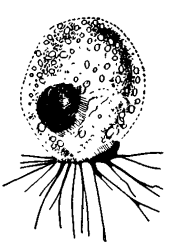


Hyalodiscus limax 10—15 мкм

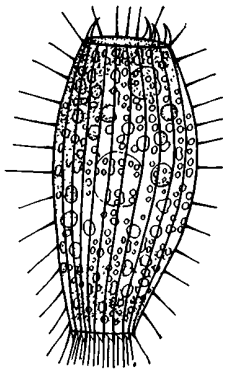
Amoeba proteus 200—1100 мкм



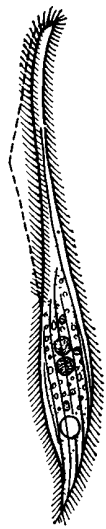
Arcella vulgaris 48—150 мкм



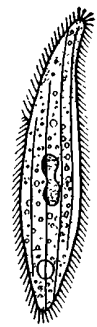
Pamphagus hyalinus 30—40 мкм



Coleps uncinatus
60 мкм

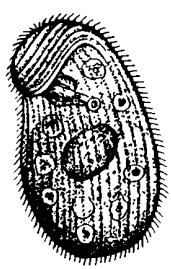


Litonotus anser 400—1000 мкм

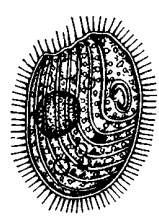


Litonotus lamella 60—90 мкм

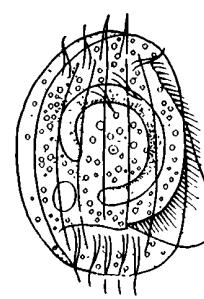
Amphileptus carchesii
160 мкм



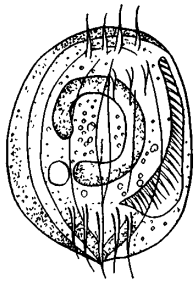
Colpidium colpoda
90—120 мкм



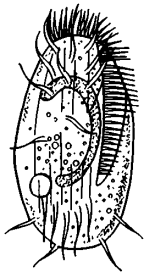
Cinetochilum margaritaceum
30—45 мкм



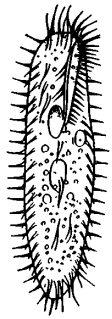
Aspidisca costata
30—40 мкм



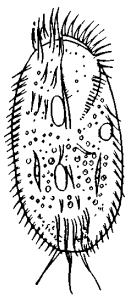
Aspidisca turrida
20—28 мкм



Euplotes haron
80 мкм

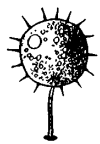


Oxytricha
pellionella
80—100 мкм



Stylonychia
pustulata
180—220 мкм

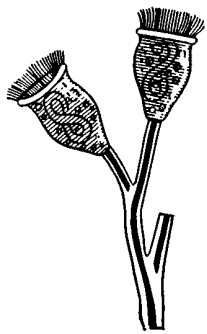
Paramecium
caudatum
120— 330 мкм



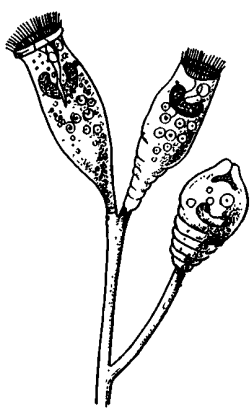
Podophrya
fixa
10—28 мкм

Vorticella microstoma
60—110 мкм

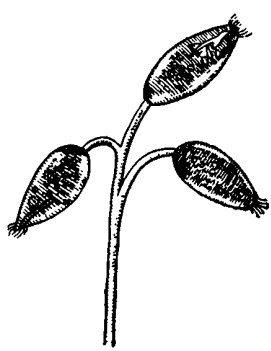
Vorticella convallaria
60—120 мкм



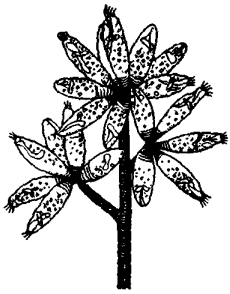
Carchesium spectabile
90—110 мкм



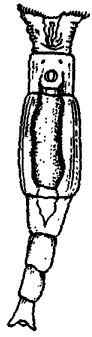
Epistylis plicatilis
80—120 мкм



Opercularia coarctata
60 мкм

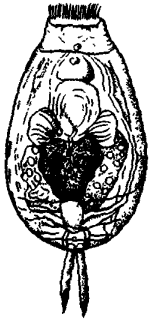


Opercularia glomerata.
Колония 450 мкм

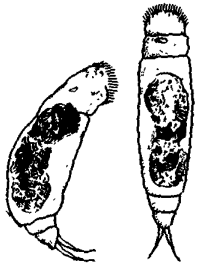


Philodina
roseola
200 мкм

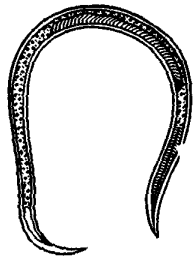
Callidina
vorax
400 мкм



Cathypna
luna
200 мкм



Notommata
ansata
200 мкм



Nematoda
5—10 мм

Hydracarina
5—7 мм

Psichoda
10—20 мм

Podura
1—1,5 мм

Требования к составу промышленных сточных вод (СНиП II—32-74)

Вещество	Допустимые концентрации отдельных веществ в сточных водах при поступлении на сооружения полной биологической очистки, мг/л	Степень удаления в процессе полной очистки ($Э_1+Э_2$), %
Нефть и нефтепродукты[1]	25	85—90
Синтетические поверхностно-активные вещества[2]: биологические мягкие (окисляющиеся на сооружениях биологической очистки):		
анионные	20	80
неионогенные	50	90
промежуточные:		
анионные	20	60
неионогенные	20	75
Формальдегид	25	80
Сульфиды	1	99,5
Медь	0,5	80
Никель	0,5	50
Кадмий	0,1	60
Хром (трехвалентный)	2,5	80
Цинк	1	70
Сернокислые красители	25	90
Синтетические (активные, дисперсные, кислотные, кубовые, прямые, металлосодержащие) красители	25	70
Мышьяк	0,1	50
Цианиды[3]	1,5	—
Ртуть	0,005	—
Свинец	0,1	50
Кобальт	1	50

[1] Нефтепродуктами являются малополярные или неполярные вещества, растворимые в *н*-гексане.

[2] При наличии в сточных водах смеси анионных и неионогенных СПАВ общая концентрация их не должна првышать 20 мг/л.

[3] За исключением ферроцианидов.

[4] $Э_1+Э_2$=эффективность механической и биологической очистки станции.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

ФОРМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОТЧЕТОВ РАБОТЫ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ ГОРОДСКОЙ КАНАЛИЗАЦИИ

ФОРМА 1

Поступление и распределение сточных вод

за _____ м-ц 19____ г.

_____ станция аэрации

№ п.п.	Поступление сточных вод на станцию, тыс. м³							Сброс без очистки до станции	Всего со сбросом	Суточный приток, тыс. м³			Часовой приток в сутки с максимальным поступлением		Коэффициенты неравномерности		
	всего			в том числе						средний	максимальный	минимальный	средний	максимальный	суточный	часовой	общий
	план	фактически	выполнение плана, %	полная очистка		неполная очистка											
				план	фактически	план	фактически										

Главный инженер (подпись)
Начальник цеха (подпись)

ФОРМА 2

Сведения о составе поступающих и очищенных сточных вод

_____ м-ц 19____ г.

_____ станция аэрации

№ п. п.	Место взятия пробы	Приток воды, тыс. м³		Температура воды, °С	Реакция среды, pH	Степень прозрачности, см		Количество осадка, мл/л	Взвешенные вещества, мг/л		Окисляемость, мг/л	$БПК_5$, мг/л		ХПК (бихроматная), мг/л	Растворенный кислород, мг/л	Азот, мг/л				Фосфаты, мг/л	Фенолы, мг/л	Эфироизвлекаемые вещества, мг/л	Нефтепродукты, мг/л
		среднесуточный	за месяц			натуральной воды	отстоенной воды		при 105°С	потеря при прокаливании		натуральной воды	отстоенной воды			общий	аммонийных солей	нитриты	нитраты				

Продолжение формы 2

СПАВ по хлорному сульфонолу, мг/л	Металлы, мг/л					Плотный остаток, мг/л		Хлориды, мг/л	Сульфаты, мг/л	Число бактерий в 1 мл, тыс.	
	железо	хром	медь	цинк	никель	при 105°С	потеря при прокаливании			на МПА	на среде ЭНДО

Главный инженер (подпись)
Начальник лаборатории (подпись)

ФОРМА 3

Решетки

_____ м-ц 19____ г.

станция аэрации _____

Номер решетки	Число часов		Число работающих решеток	Количество воды, тыс. м³	Количество отбросов		Характеристика отбросов						Примечание
	работы	ремонта			всего, м³	на 1000 м³ сточных вод	влажность, %	зольность, %	сортировка отбросов по сухому веществу, %				
									текстиль	бумага	кухонные отбросы	прочие	

Главный инженер (подпись)
Начальник цеха (подпись)
Начальник лаборатории (подпись)

ФОРМА 4

Песколовки

_____ м-ц 19____ г.

_____ станция аэрации

Номер песколовки	Количество		Число работающих песколовок	Количество сточной воды, тыс. м³	Количество осадка		Характеристика песка						Расход воздуха, тыс. м³	Интенсивность аэрации, м³/м²/ч
	работы	ремонта			всего, м³	на 1000 м³ сточной воды, л	средняя плотность	влажность, %	зольность, %	содержание песка, %	фракционный состав			
											менее 0,25	более 0,25		

Главный инженер (подпись)
Начальник цеха (подпись)
Начальник лаборатории (подпись)

ФОРМА 5

станция аэрации _____

Преаэраторы

за _____ м-ц 19____ г.

№ п. п.	Номер и тип преаэратора	Число часов: работы	Число часов: ремонта	Число работающих преаэраторов	Период аэрации, мин	Регенерация, %	Количество ила, тыс. м³	Содержание сухого вещества, мг/л	Расход воздуха: всего, тыс. м³	Расход воздуха: на 1 м³ сточной воды	Примечание

Главный инженер (подпись)
Начальник цеха (подпись)
Начальник лаборатории (подпись)

ФОРМА 6

Первичные отстойники

_____ м-ц 19____ г.

_____ станция аэрации

№ п. п.	Номер отстойника	Число часов: работы	Число часов: ремонта	Число работающих отстойников	Количество сточной воды, тыс. м³	Объем поступившего ила, тыс. м³	Содержание сухого вещества, мг/л	Время пребывания, ч	Осадок, мл/л: в поступающей воде	Осадок, мл/л: в выходящей воде	Оседающие вещества, мг/л: в поступающей воде	Оседающие вещества, мг/л: в выходящей воде	Оседающие вещества, мг/л: задержано, %	Взвешенные вещества, мг/л: в поступающей воде	Взвешенные вещества, мг/л: в выходящей воде	Взвешенные вещества, мг/л: задержано, %	$БПК_5$ натур. мг/л: в поступающей воде	$БПК_5$ натур. мг/л: в выходящей воде	$БПК_5$ натур. мг/л: снижение, %	Количество осадка: фактической влажности, тыс. м³	Количество осадка: сухого вещества, т	Влажность осадка, %	Зольность осадка, %

В ремонте находился отстойник №_____ часов _____, №_____ часов_____

Главный инженер (подпись)
Начальник цеха (подпись)
Начальник лаборатории (подпись)

ФОРМА 7

Аэротенки

_____ м-ц 19____ г.

_____ станция аэрации

№ п. п.	Номер аэротенка	Число часов: работы	Число часов: ремонта	Число работающих аэротенков	Регенерация, %	Очищено воды, тыс. м³	Иловый индекс	Доза активного ила г/л: в регенераторах	Доза активного ила г/л: в аэротенках	Доза активного ила г/л: средняя	$БПК_5$, мг/л: поступающая вода: натуральная	$БПК_5$, мг/л: поступающая вода: отстоенная	$БПК_5$, мг/л: выходящая вода: натуральная	$БПК_5$, мг/л: выходящая вода: отстоенная	Переработано $БПК_5$ за сутки, т	Растворенный кислород, мг/л: в регенераторах	Растворенный кислород, мг/л: в аэротенках	Растворенный кислород, мг/л: в отводном канале	Расход воздуха: всего, тыс. м³	Расход воздуха: на 1 кг снятой $БПК_5$, м³	Расход воздуха: на 1 м³ сточной воды, м³

Продолжение формы 7

Интенсивность аэрации, м³м³/ч	Период аэрации, ч	Расход кислорода воздуха, %	Зольность активного ила, %	Нагрузка на 1 г беззольного вещества активного ила: по $БПК_5$ натуральн.	Нагрузка на 1 г беззольного вещества активного ила: по взвешенным веществам	Нагрузка на 1 м³ аэротенка по БПК, г/сут.	Расход электроэнергии, всего, тыс. кВт·ч	Расход электроэнергии на 1 кг снятой $БПК_5$, кВт·ч

В ремонте находился аэротенк №___ часов ___, №___ часов___, №___ часов___

Главный инженер (подпись)
Начальник цеха (подпись)
Начальник лаборатории (подпись)

ФОРМА 8

Вторичные отстойники

_____ _____м-ц 19_____г.

_____ _____станция аэрации

№ п. п.	Номер отстойника	Число часов: работы	Число часов: ремонта	Число работающих отстойников	Количество очищенной воды, тыс. м³	Время пребывания, ч	Вынос активного ила: сухого вещества, мг/л	Вынос активного ила: сухого вещества, т	Возвратный ил: всего фактической влажности, тыс. м³	Возвратный ил: доля в объеме сточной воды, %	Возвратный ил: содержание сухого вещества, мг/л	Избыточный ил: всего фактической влажности, тыс. м³	Избыточный ил: доля в объеме сточной воды, %	Избыточный ил: содержание сухого вещества, мг/л	Избыточный ил: сухое вещество, т	Прирост ила, сухого вещества, т: Всего вынесено из отстойников и избыточного ила	Прирост ила, сухого вещества, т: на 100 тыс. м³ сточной воды	Направлено избыточного ила: на илоуплотнители	Направлено избыточного ила: На первичные отстойники

В ремонте находился отстойник №___часов___, №___часов___, №___часов___

Главный инженер (подпись)

Начальник цеха (подпись)

Начальник лаборатории (подпись)

ФОРМА 9

Илоуплотнители

_____ _____м-ц 19_____г.

_____ _____ станция аэрации

Номера илоуплотнителей	Число часов: работы	Число часов: ремонта	Число работающих илоуплотнителей	Поступающий активный ил: количество, тыс. м³	Поступающий активный ил: содержание сухого вещества, мг/л	Поступающий активный ил: сухое вещество, т	Время пребывания, ч	Уплотненный активный ил: количество, тыс. м³	Уплотненный активный ил: влажность, %	Уплотненный активный ил: сухое вещество, т	Сливная вода: взвешенные вещества мг/л	Сливная вода: направлено, т·м³: на аэротенки	Сливная вода: направлено, т·м³: на первичные отстойники	Сливная вода: направлено, т·м³: на отводной канал

В ремонте находился илоуплотнитель №___часов___, №___часов___, №___часов

Главный инженер (подпись)

Начальник цеха (подпись)

Начальник лаборатории (подпись)

ФОРМА 10

Барабанные сетки

_____м-ц 19_____г.

_____станция аэрации

№ п.п.	Номер барабанной сетки	Число часов: работы	Число часов: промывки	Число часов: ремонта	Число работающих сеток	Количество профильтрованной воды, тыс. м³	Нагрузка на 1 сетку, тыс. м³/сут	Цикл между промывками, ч	Расход промывной воды, тыс. м³	Промывная вода, %

Главный инженер (подпись)

Начальник цеха (подпись)

Начальник лаборатории (подпись)

ФОРМА 11

Фильтры

_____ м-ц 19_____ г.

_____ станция аэрации

№ п.п.	Номер фильтра	Число часов: работы	Число часов: промывки	Число часов: ремонта	Число работающих фильтров	Объем, тыс. м³: фильтрата	Объем, тыс. м³: промывной воды	Число промывок, всего	Скорость фильтрования, м/ч	Интенсивность промывки, л/с/м²	Время одной промывки, мин	Фильтроцикл, ч	Потери напора, м: в начале фильтроцикла	Потери напора, м: в конце фильтроцикла	Взвешенные вещества, мг/л: в поступающей воде	Взвешенные вещества, мг/л: в выходящей воде	Взвешенные вещества, мг/л: в промывной воде	$БПК_5$, мг/л: в поступающей воде	$БПК_5$, мг/л: в выходящей воде	$БПК_5$, мг/л: в промывной отстоенной воде	$БПК_5$, мг/л: в промывной воде

Продолжение

Растворенный кислород, мг/л: в поступающей воде	Растворенный кислород, мг/л: в выходящей воде	Число бактерий в 1 мл воды, тыс.: по общему счету (на МПА): в поступающей воде	Число бактерий в 1 мл воды, тыс.: по общему счету (на МПА): в выходящей воде	Число бактерий в 1 мл воды, тыс.: кишечных бактерий (на ЭНДО): в поступающей воде	Число бактерий в 1 мл воды, тыс.: кишечных бактерий (на ЭНДО): в выходящей воде	Количество задержанных веществ, %: взвешенных	Количество задержанных веществ, %: $БПК_5$	Количество промывной воды

Начальник лаборатории (подпись)
Главный инженер (подпись)
Начальник цеха (подпись)

ФОРМА 12

Хлораторная и контактные резервуары

_____ м-ц 19_____ г.

_____ _____ станция аэрации

№ п.п.	Контактные резервуары: число часов: работы	Контактные резервуары: число часов: ремонта	Контактные резервуары: число работающих	Количество поданной воды, тыс. м³: в резервуары: за месяц	Количество поданной воды, тыс. м³: в резервуары: в сутки	Количество поданной воды, тыс. м³: в систему промышленного водопровода	Время контакта, ч	Хлоратор: номер	Хлоратор: число часов: работы	Хлоратор: число часов: ремонта	Хлоратор: число работающих	Расход хлора: всего, кг	Расход хлора: доза, мг/л	Остаточный хлор, мг/л	Взвешенные вещества: в поступающей воде	Взвешенные вещества: в выходящей воде	Взвешенные вещества: снижение, %	$БПК_5$ натур.: в поступающей воде	$БПК_5$ натур.: в выходящей воде	$БПК_5$ натур.: снижение, %	Число бактерий в 1 мл, тыс. шт.: на МПА: в поступающей воде	Число бактерий в 1 мл, тыс. шт.: на МПА: в выходящей воде	Число бактерий в 1 мл, тыс. шт.: на МПА: снижение, %	Число бактерий в 1 мл, тыс. шт.: на ЭНДО: в поступающей воде	Число бактерий в 1 мл, тыс. шт.: на ЭНДО: в выходящей воде	Число бактерий в 1 мл, тыс. шт.: на ЭНДО: снижение, %	Коли-индекс

Главный инженер (подпись)
Начальник цеха (подпись)

Начальник лаборатории (подпись)

ФОРМА 13

Метан тенки

_____м-ц 19_____г.

_____станция аэрации

Номер метантенка	Число часов работы	Число часов ремонта	Число метантенков	Загружено: осадка — фактической влажности, м³	Загружено: осадка — беззольного вещества, т	Загружено: активного ила — фактической влажности, м³	Загружено: активного ила — беззольного вещества, т	Загружено: всего — фактической влажности, м³	Загружено: всего — беззольного вещества, т	Доза загрузки: по фактической влажности, %	Доза загрузки: по беззольному веществу, кг/м³	Выгружено осадка: фактической влажности, м³	Выгружено осадка: беззольного вещества, т	Влажность, %: загруженного: осадка	Влажность, %: загруженного: активного ила	Влажность, %: выгруженного осадка и ила	Зольность, %: загруженного: осадка	Зольность, %: загруженного: активного ила	Зольность, %: выгруженно осадка и ила	Температура, °С: загруженного: осадка	Температура, °С: загруженного: активного ила	Температура, °С: выгруженного осадка и ила

Продолжение формы 13

Состав: аммонийный азот, мг/л	Состав: щелочность, Мг-экв/л	Состав: жирные кислоты, мг-экв/л	Газ: получено всего, тыс. м³	Газ: получено на 1 кг беззольного вещества	Газ: теплота сгорания	Газ: средняя плотность	Газ: состав	Сбраживание по газу, %	Переработанное беззольное вещество, %	Расход пара: всего, т	Расход пара: на 1 м³ загруженного осадка фактической влажности

Начальник лаборатории (подпись)

Главный инженер (подпись)

Начальник цеха (подпись)

CO_2

O_2

CH_4+H_2

N_2

ФОРМА 14

Иловые площадки

_____м-ц 19_____г.

_____станция аэрации

№ п. п.	Номер участка	Площадь, га: общая	Площадь, га: в том числе полезная	Использование полезной площади: под заливом	Использование полезной площади: на подсушке	Использование полезной площади: на вывозке	Использование полезной площади: на ремонте	Использование полезной площади: в резерве	Поступивший осадок: всего — количество фактической влажности, тыс. м³	Поступивший осадок: всего — влажность, %	Поступивший осадок: в том числе на иловые площадки — количество фактической влажности, тыс. м³	Поступивший осадок: в том числе на иловые площадки — влажность, %	Поступивший осадок: в том числе на колхозные поля — количество фактической влажности, тыс. м³	Поступивший осадок: в том числе на колхозные поля — влажность, %	Очистка площадок: вывезено — количество фактической влажности, тыс. м³	Очистка площадок: вывезено — влажность, %	Очистка площадок: перекачано — количество фактической влажности, тыс. м³	Очистка площадок: перекачано — влажность, %	Иловая вода: количество, тыс. м³	Иловая вода: взвешенные вещества, кг/л	Иловая вода: БПК, натуральной воды, мг/л	Оставшийся осадок: количество фактической влажности, тыс. м³	Оставшийся осадок: влажность, %	Оставшийся осадок: сухое вещество, т

Главный инженер (подпись)

Начальник цеха (подпись)

Начальник лаборатории (подпись)

ФОРМА 15

Уплотнители сброженного осадка

за_____м-ц 19_____г.

_____ станция аэрации

Номер уплотнителя	Число часов: подача смеси	Число часов: уплотнения	Число часов: ремонта	Число работающих уплотнителей	Время пребывания смеси, ч	Отношение воды к осадку	Поступающий осадок: всего, тыс. м³	Поступающий осадок: влажность, %	Поступающий осадок: зольность, %	Поступающий осадок: азот аммонийных солей, мг/л	Поступающий осадок: щелочность, мг-экв/л	Поступающий осадок: жирные кислоты, мг-экв/л	Поступающий осадок: удельное сопротивление, $10^{10}\times$ ×см/г	Уплотненный осадок: всего, тыс. м³	Уплотненный осадок: влажность, %	Уплотненный осадок: зольность, %	Уплотненный осадок: азот аммонийных солей, мг/л	Уплотненный осадок: щелочность, мг-экв/л	Уплотненный осадок: жирные кислоты мг-экв/л	Уплотненный осадок: удельное сопротивление $10^{10}\times$ ×см/г

Продолжение формы 15

Промывная вода: всего, тыс. м³	Промывная вода: щелочность, мг/экв/л	Промывная вода: сухой остаток, мг/л	Сливная вода: всего, тыс. м³	Сливная вода: сухой остаток, мг/л	Сливная вода: оседающие вещества, мг/л	Сливная вода: БПК, натуральной воды, мг/л	Сливная вода: азот аммонийных солей, мг/л	Сливная вода: щелочность, эг-экв/л	Сливная вода: жирные кислоты, мг-экв/л	Сливная вода: подано фильтрата, тыс. м³

Главный инженер (подпись) Начальник лаборатории (подпись)

Начальник цеха (подпись)

ФОРМА 16

Вакуум фильтры

за_____м-ц 19_____г.

№ п. п.	Номер вакуум-фильтра	Характер ткани	Число часов: работы	Число часов: ремонта	Число работающих вакуум-фильтров	Поступающий осадок: количество, тыс. м³	Поступающий осадок: влажность, %	Поступающий осадок: зольность, %	Поступающий осадок: сухое вещество, т	Обезвоженный осадок: количество, тыс. м³	Обезвоженный осадок: влажность, %	Обезвоженный осадок: зольность, %	Обезвоженный осадок: сухое вещество, т	Производительность по сухому веществу, кг/(ч·с) 1 м² поверхности фильтра	Коагулянты: хлорное железо: всего, т	Коагулянты: хлорное железо: сухого вещества, %	Коагулянты: известь: всего, т	Коагулянты: известь: сухого вещества, %	Коагулянты: активность: хлорного железа	Коагулянты: активность: извести	Фильтрат: pH	Фильтрат: взвешенные вещества, мг/л	Фильтрат: БПК, натуральной воды, мг/л	Расход кислоты на промывку ткани, м³

За отчетный месяц поступило:

известкового молока, м³_____

раствора хлорного железа в пересчете на 100%, т_____

безводного хлорного железа, т_____

ингибированной соляной кислоты, м³_____

Главный инженер (подпись) Начальник лаборатории (подпись)

Начальник цеха (подпись)

ФОРМА 17

Термическая сушка

за _____ м-ц 19____ г.

_____ станция аэрации

№ п. п.	Число часов: работы	Число часов: ремонта	Число работающих сушилок	Поступающий осадок: количество, м³	Поступающий осадок: влажность, %	Поступающий осадок: сухое вещество, т	Высушенный осадок: количество, т	Высушенный осадок: влажность, %	Высушенный осадок: сухое вещество, т	Производительность: по влаге, т/ч	Производительность: по сухому веществу, т/ч	Напряженность объема по влаге	Температура дымовых газов, °С: до сушки	Температура дымовых газов, °С: после сушки	Расход газа, м³: всего	Расход газа, м³: на 1 т сухого вещества	Расход газа, м³: на 1 т выпаренной влаги

Главный инженер (подпись) Начальник лаборатории (подпись)

Начальник цеха (подпись)

ФОРМА 18

Аэро фильтры

_____ м-ц 19____ г.

_____ станция аэрации

Номер аэрофильтра	Число часов: работы	Число часов: ремонта	Число работающих аэрофильтров	Количество сточной воды, тыс. м³	Нагрузка: загруженного материала в сутки, м³/м³	Нагрузка: поверхность фильтра, м³/м²	Взвешенные вещества, мг/л: в поступающей воде	Взвешенные вещества, мг/л: в выходящей воде	$БПК_5$ натур. мг/л: в поступающей воде	$БПК_5$ натур. мг/л: в выходящей воде	Нагрузка на 1 м³ загружаемого материала в сутки, г: по $БПК_5$	Нагрузка на 1 м³ загружаемого материала в сутки, г: по взвешенным веществам	Количество переработанного $БПК_5$ г/л: в сутки, т	Количество переработанного $БПК_5$ г/л: на 1 м³ загрузки, г	Количество поддан. воздуха: всего, тыс. м³	Количество поддан. воздуха: на 1 м³ загрузки в сутки	Количество поддан. воздуха: на 1 м³ сточной воды

Главный инженер (подпись) Начальник лаборатории (подпись)

Начальник цеха (подпись)

ФОРМА 19

Отстойники после аэрофильтров

_____ м-ц 19____ г.

_____ станция аэрации

Номер отстойника	Число часов: работы	Число часов: ремонта	Число работающих отстойников	Количество очищенной воды, тыс. м³	Время пребывания, ч	Количество поступившего сухого вещества: мг/л	Количество поступившего сухого вещества: т	Вынос: по объему, мг/л	Вынос: сухого вещества: мг/л	Вынос: сухого вещества: т	Количество ила: фактической влажности, тыс. м³	Количество ила: сухого вещества, т	Направлено ила: на первичные отстойники

Главный инженер (подпись) Начальник лаборатории (подпись)

Начальник цеха (подпись)

ФОРМА 20

Воздуходувки

_____м-ц 19_____г.

_____станция аэрации

№ п. п.	Номер воздуходувки	Число часов		Число работающих воздуходувок	Расход воздуха, тыс. м³	Средняя производительность, м³/мин		Отношение фактической производительности к паспортной	Давление в сети, ат	Расход электроэнергии, квт·ч			
		работы	ремонта			фактическая	паспортная			всего	на одну воздуходувку в сутки	на 1000 м³ воздуха	на 1000 м³ очищенных сточных вод

Главный инженер (подпись)

Начальник цеха (подпись)

ФОРМА 21

_____станция аэрации

Оборудование

_____м-ц 19_____г.

№ п. п.	Оборудование			Число часов		Количество т·м³/сут		Фактическая производительность, м³/ч	Расход электроэнергии, кВт·ч
	наименование	число	тип, марка	работы	ремонта	осадка	воды		

Главный инженер (подпись)

Начальник цеха (подпись)

РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К СОСТАВУ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД, СБРАСЫВАЕМЫХ В ГОРОДСКУЮ КАНАЛИЗАЦИЮ

Показатель	Допустимая концентрация, мг/л	Степень удаления ($Э_1+Э_2$), %	Ожидаемый состав биологически очищенных сточных вод, мг/л	ПДК водоемов, мг/л	
				хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	рыбохозяйственного водопользования
Взвешенные вещества	500	92—95	10—15	Не должно увеличиваться больше чем на 0,75	0,75
Зольность взвешенных веществ, %	30	—	—	—	—
$БПК_{полн}$	500	92—95	15—20	6	3
$БПК_5$	425	92—95	8—12	—	—
ХПК	500	65—80	100	—	—
Реакция среды, pH	6—9	—	7,5—8	—	6,5—8,5
Плотный остаток	2000	—	1000	1000	Увеличение содержания свыше 30 на 5%
Эфирорастворимые	25	75—80	5—10	—	—
Нефтепродукты	5	80—85	0,5—1	0,3	0,05
Органические красители	1—2	100	0	—	—
Фенолы	5	95	0,05	0,001	0,001
Алкилсульфаты	1,5	80	0,3	0,5	0,5
Хлорный сульфонол	0,5	60—70	0,15	—	0,1
Сульфонол НП-1	0,5	50—60	0,25	—	0,2
Сульфонол ПН-3	0,5	70—80	10,1	—	0,1

Продолжение прил. 5

Показатель	Допустимая концентрация, мг/л	Степень удаления ($Э_1+Э_2$), %	Ожидаемый состав биологически очищенных сточных вод, мг/л	ПДК водоемов, мг/л	
				хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	рыбохозяйственного водопользования
Железо	5	80	1	0,5	0,5
Медь	0,5	80	0,1	1	0,01
Никель	0,5	50	0,05—0,09	0,1	0,01
Свинец	0,5	75—85	0,007—0,016	0,1	0,1
Кадмий	0,1	60	0,01	0,01	0,005
Кобальт	0,1	50—60	0,004—0,006	1	0,01
Хром (шестивалентный)	0,1	—	—	0,1	—
Хром (трехвалентный)	0,5	80	0,04—0,14	0,5	—
Цинк	1	70	0,16—0,26	1	0,01
Мышьяк	0,1	50—70	0,004—0,032	0,05	0,05
Сульфиды	1	—	—	0	0
Фториды	1,5	—	—	1,5	—
Цианиды	0,1	—	—	0,1	0,05
Азот общий	30	25	25	2	0,05
Растворенный кислород	—	—	4	Не менее 4 летом	Не менее 6
Свободный хлор	—	—	1,5	1,5	0
Фосфаты	8	70	2,5	—	—

Примечание. Барий, селен, серебро и другие металлы — не более 1 мг/л индивидуально или суммарно.

Шрифт Снеллена № 1 для измерения прозрачности воды
(для удобства пользования шрифт повторен несколько раз)

1,0

Научная санитарная оценка питьевой воды и источников водоснабжения представляет одну из самых сложных проблем санитарной экспертизы

5 4 1 7 8 3 0 9

1,0

Научная санитарная оценка питьевой воды и источников водоснабжения представляет одну из самых сложных проблем санитарной экспертизы

5 4 1 7 8 3 0 9

1,0

Научная санитарная оценка питьевой воды и источников водоснабжения представляет одну из самых сложных проблем санитарной экспертизы

5 4 1 7 8 3 0 9

1,0

Научная санитарная оценка питьевой воды и источников водоснабжения представляет одну из самых сложных проблем санитарной экспертизы

5 4 1 7 8 3 0 9

1,0

Научная санитарная оценка питьевой воды и источников водоснабжения представляет одну из самых сложных проблем санитарной экспертизы

5 4 1 7 8 3 0 9

1,0

Научная санитарная оценка питьевой воды и источников водоснабжения представляет одну из самых сложных проблем санитарной экспертизы

5 4 1 7 8 3 0 9

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., Гидрометеоиздат, 1973.

Болотина О. Т. Методика оценки влияния промышленных вод на процессы биохимической очистки в аэротенках. — «Городское хозяйство Москвы», 1964, № 12.

Болотина О. Т. К вопросу нормирования загрязняющих веществ в сточных водах, спускаемых в водоем. — «Водные ресурсы», АН СССР, 1973, № 5.

Василькова З. Г. «Методы гельминтологических исследований». М, Медгиз, 1955.

Голубева М. Т., Штуковская Л. А. Пособие санитарно-технического анализа воды. М., Медгиз, 1961.

Драчев С. М., Скопинцев Б. А., Кабанов Н. М. Приемы санитарного изучения водоемов. М., Медгиз, 1960.

Жизнь пресных вод СССР. Под ред. акад. Павловского Е. Н. и проф. Жадина В. И., М.—Л., Изд-во АН СССР, 1956, 4, т. 1, с. 410, т. 2, с. 318.

Лабораторная техника органической химии. Под ред. Б. Кейла. «Мир», 1966.

Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. М., «Химия», 1975.

Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. М., 1974.

Маркушин А. В. Биологический анализ качества вод. Под ред. Винберга Г. Г. Л., Изд-во АН СССР, 1974.

Методы определения тяжелых металлов в загрязненных природных и разбавленных сточных водах. М., Изд-во Мин-ва мелиорации и водного хозяйства РСФСР, 1969.

Методика биологических исследований в водной токсикологии. М., «Наука», 1971.

Правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами. М., 1975, с. 38.

Разумов А. С., Аренштейн А. М. Инструкция по учету микронаселения водопроводной воды. Госстрой СССР, ВНИИ ВОДГЕО. М., Стройиздат, 1976.

Рекомендации по применению метода прямого счета микроорганизмов в технической микробиологии воды. Госстрой СССР, ВНИИ ВОДГЕО, М., Стройиздат, 1974.

Реми Г. Курс неорганической химии. В 2-х т. М., «Мир», 1972.

Роговская Ц. И. Биохимический метод очистки производственных сточных вод. М., Стройиздат, 1967.

Унифицированные методы исследования, качества вод. Совет экономической взаимопомощи. Часть I, III, IV. М., СЭВ, 1975.

Черкинский С. Н. Санитарные условия спуска сточных вод в водоемы. М., Стройиздат, 1971.

Определитель пресноводных водорослей СССР. Под ред. Голлербаха М. М., Полянского И. Н., Савича В. П. М., «Советская наука», 1954—1959.

Standard methods for the examination of water and waste water. 13-en ed. New-York, 1971.

Sládeček V. System of Water Quality from the Biological Point of View. «Ergebnisse Limnologie», H. 7, 1971.

Productivity problems of freshwaters. Warszawa—Krakow, 1972.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие 3

Глава 1. Общие сведения 4

Организация лаборатории 4
Учет технологических параметров и автоматизации работы очистных сооружений 6
Порядок технологического контроля процесса очистки сточных вод 15

Глава 2. Отбор проб при технологическом контроле . . . 19

Глава 3. Методы химического анализа сточных вод . . . 27

Температура 27
Цветность 28
Прозрачность 29
Реакция среды (pH) 30
Азот аммонийный (по Несслеру) 32
Нитриты 34
Нитраты 36
Фосфаты 39
Общий фосфор 41
Азот общий (по Кьельдалю) 42
Микроопределение азота (Микрокьельдаль) 45
Перманганатная окисляемость 45
Бихроматная окисляемость (ХПК) 47
Растворенный кислород 50
Биохимическое потребление кислорода (БПК) 60
Проба на загниваемость с метиленовой синей (стойкость) . 66
Общее содержание примесей 67
Хлориды 73
Активный хлор 77
Хлоропоглощаемость 81
Сульфаты 83
Железо 85

Глава 4. Специфические ингредиенты промышленных сточных вод 86

Летучие фенолы 86
Эфироизвлекаемые вещества 92
Суммарное определение органических загрязнений угольно-хлороформной экстракцией (ССЕ) 93
Нефтепродукты 95
Синтетические поверхностно-активные вещества 108
Азокрасители 114
Цианиды 118
Сульфиды и сероводород 123
Тяжелые металлы 127

Глава 5. Условия приема промышленных стоков в городскую канализацию 147

Глава 6. Анализ осадков, иловой жидкости и активного ила . 151
Глава 7. Анализ газа брожения осадка и активного ила . . 179
Глава 8. Методы санитарно-бактериологического контроля сточных вод 184
Глава 9. Санитарно-гельминтологические методы исследования сточных вод и осадка 197
Глава 10. Гидробиологический анализ активного ила . . . 201
Глава 11. Биологический контроль санитарного состояния водоема 215
Глава 12. Оценка результатов контрольных определений . . 230
Глава 13. Определение действительного времени пребывания сточной воды в очистных сооружениях 237
Глава 14. Технологический анализ работы станции аэрации . 245
Глава 15. Расчет технологических показателей и основных параметров работы очистных сооружений 251
Глава 16. Техника безопасности для работников лабораторий . 251
Глава 17. Оказание первой помощи при несчастных случаях и отравлении 264
Приложение 1. Основное оборудование и посуда 266
Приложение 2. Индикаторные простейшие активного ила . . 269
Приложение 3. Требования к составу промышленных сточных вод СНиП II-32-74 275
Приложение 4. Формы технологических отчетов работы очистных сооружений городской канализации 276
Приложение 5. Рекомендуемые требования к составу промышленных сточных вод, сбрасываемых в городскую канализацию 292
Приложение 6. Шрифт Снеллена № 1 для измерения прозрачности воды 295
Список литературы 296

РОСВОДОКАНАЛНАЛАДКА

Методика технологического контроля работы очистных сооружений городской канализации

Редакция литературы по жилищно-коммунальному хозяйству
Зав. редакцией *М. К. Склярова*
Редактор *И. С. Куприянова*
Мл. редактор *Т. Г. Саранцева*
Внешнее оформление художника *В. М. Лукьянова*
Технический редактор *Ю. Л. Циханкова*
Корректоры *Е. Н. Кудрявцева, В. А. Быкова*

Сдано в набор 3/III 1977 г. Подписано в печать 4/X 1977 г.
Т-18116 Формат 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 2
15,96 усл. печ. л. (уч.-изд. 19,93 л.)
Тираж 25 000 экз. Изд. № XII—6628
Заказ 1691 Цена 1 р. 10 к.

Стройиздат, 103006, Москва, Каляевская ул., д. 23а

Московская типография № 4 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли,
Москва, И-41, Б. Переяславская ул., дом № 46.