

ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
УПРАВЛЕНИЕ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ И ПОВЫШЕНИЯ
КВАЛИФИКАЦИИ

Кафедра «Водоснабжение и водоотведение»

Учебное пособие

«Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод»



Авторы
Вильсон Е.В.,
Яковлева Е.В.

Ростов-на-Дону, 2017

Аннотация

Излагаются в краткой форме основы анализа природных и сточных вод, направленные на совершенствование методов выбора технологических схем водоподготовки и водоочистки, контроля технологических параметров для управления режимами очистки. Представлены данные нормативных документов, методики проведения контроля и анализа работы очистных сооружений.

Предназначено для аспирантов, обучающихся по направлению подготовки 08.06.01 Техника и технология строительства (профиль: Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов).

Авторы

к.т.н., доцент, заведующая кафедрой «ВиВ»
Вильсон Е.В.

ассистент кафедры «ВиВ» Яковлева Е.В.





Оглавление

Предисловие	4
1. ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ.....	5
1.1. Основные определения и нормативные документы ...	5
1.2. Методы контроля качества природных вод на этапах водоподготовки	13
2. СТОЧНЫЕ ВОДЫ	84
2.1. Основные понятия и определения.....	84
2.2. Основные показатели качества сточных вод	92
2.3. Отбор проб для анализа сточных вод.....	92
2.4. Определение температуры хозяйственно-бытовых сточных вод	103
2.5. Определение запаха сточных вод.....	105
2.6. Определение окраски (цвета) сточных вод.....	107
2.7. Определение прозрачности сточных вод по шрифту	107
2.8. Определение реакции среды сточных вод.....	108
2.9. Определение массовой концентрации сухого и прокаленного остатка сточных вод.....	110
2.10. Определение массовой концентрации взвешенных веществ сточных вод.....	113
2.11. Метод определения химического потребления кислорода (ХПК).....	117
2.12. Метод определения биохимического потребления кислорода (БПК).....	121
2.13. Определение растворенного кислорода.....	133
2.14. Методы определения биогенных веществ.....	137
2.15. Методы определения сероводорода	149
2.16. Методы определения нефтепродуктов в сточных водах	155
3. БИОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ	161
3.1. Биологические загрязнения сточных вод.....	161
3.2. Гидрохимический анализ активного ила.....	164
3.3. Техника микроскопирования активного ила	170
3.4. Биоэстимация.....	176
Литература.....	182

ПРЕДИСЛОВИЕ

Должен ли специалист-технолог владеть методами контроля качества природных и сточных вод? Как химический, так и микробиологический анализы – это достаточно сложная, многостадийная и часто небезопасная для исполнителя совокупность операций, которые должны выполняться инженерами-химиками в специализированной аккредитованной лаборатории. Неспециалисты не имеют права проводить химические манипуляции, так как нет никакой гарантии, что результаты исследований будут достоверными. Естественно, возникает вопрос о целесообразности настоящего учебного пособия. Тем не менее, личный опыт авторов показывает, что навыки проведения и трактовки физико-химических, химических и микробиологических анализов необходимы специалистам в области водоподготовки и водоочистки для более глубокого понимания процессов, происходящих в водных системах. Технолог должен знать основные определения и нормативные документы, которые регламентируют правила отбора проб и проведения контрольных анализов. Поскольку это учебное пособие не предназначено для инженеров-химиков, в нем не приводится подробное описание последовательности операций проведения химических анализов, а лишь краткое описание назначения того или иного анализа, диапазон определения, аппаратное оформление, что поможет совершенствовать понимание методов контроля в процессах очистки природных и сточных вод. В учебном пособии достаточно большое внимание уделяется физическому смыслу показателей природных и сточных вод. Представлены данные по содержанию вредных химических веществ, поступающих и образующихся в воде в процессе ее обработки в системе подготовки и водоочистки.

Авторы надеются, что представленный материал окажется полезным для расширения информационного профессионального кругозора и принятия верных решений в управлении технологическими процессами.

1. ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ

1.1. Основные определения и нормативные документы

Природные воды – это воды поверхностных и подземных водоисточников, используемые для хозяйственно-бытовых нужды.

Поверхностные воды – это атмосферные и отчасти грунтовые воды. Поверхностные воды делят на проточные – реки, ручьи, и стоячие – озера, пруды, болота, водохранилища, моря. Подземные воды – это воды, образующиеся главным образом из атмосферных вод, которые проникают в нижележащие слои почвы и накапливаются в виде подземных водохранилищ. Эти воды образуют водоносный горизонт.

Основные термины и определения понятий в области водных объектов, водоподготовки, гидротехники, водоснабжения приведены в межгосударственном стандарте ГОСТ 30813-2002 [1]:

– *Питьевое водоснабжение* – деятельность, направленная на обеспечение потребителей питьевой водой, включающая в себя выбор, охрану источников и сооружений водоснабжения, проектирование, строительство, эксплуатацию систем водоснабжения, забор, подготовку, хранение, подачу к местам потребления и реализацию питьевой воды.

– *Источник питьевого водоснабжения* – водный объект (или его часть), который содержит воду, отвечающую установленным гигиеническим нормативам для источников питьевого водоснабжения, и используется или может быть использован для забора воды в системы питьевого водоснабжения.

– *Питьевая вода* – вода, по качеству в естественном состоянии или после подготовки отвечающая гигиеническим нормативам и предназначенная для удовлетворения питьевых и бытовых потребностей человека либо для производства продукции, потребляемой человеком.– *Гигиенические нормативы качества питьевой воды* – совокупность научно обоснованных и установленных санитарными правилами предельно допустимых значений показателей органолептических свойств, содержания химических веществ и микроорганизмов в питьевой воде, гарантирующих безопасность и безвредность питьевой воды для жизни и здоровья человека независимо от продолжительности ее использования.

Под качеством природной воды в целом понимается характеристика ее состава и свойств, определяющая ее пригодность для конкретных видов водопользования (ГОСТ 17.1.1.01–77) [2]. *Предельно допустимая концентрация* загрязняющего вещества (ПДК) – максимальная концентрация загрязняющих веществ в воде, при которой вещество не оказывает прямого или опосредованного влияния на здоровье человека (при воздействии на организм в течение всей жизни) и не ухудшает гигиенические условия водопользования. ПДК вредных веществ, как показатель качества воды, устанавливается с учетом лимитирующего показателя вредности (ЛПВ) вредного вещества. Лимитирующий показатель вредности объединяет группу нормативов для веществ, вредное воздействие которых на организм человека и окружающую среду наиболее выражено именно в данном отношении [3]. При нормировании качества воды в водных объектах 1-й категории используют три вида ЛПВ: санитарно-токсикологический, общесанитарный, органолептический. Для водоемов 2-й категории, наряду с указанными, используют еще два вида ЛПВ: токсикологический и рыбохозяйственный. При оценке опасности загрязнения водных объектов используется соотношение

$$C/\text{ПДК} < 1, \quad (1.1)$$

где C – концентрация вредного вещества в водоеме, $\text{г}/\text{м}^3$;
 ПДК – предельно допустимая концентрация вещества, $\text{г}/\text{м}^3$.
Если значение соотношения больше единицы, то опасность загрязнения существует. При поступлении в водные объекты нескольких веществ с одинаковыми ЛПВ, их концентрация должна удовлетворять условию:

$$C_1/\text{ПДК}_1 + C_2/\text{ПДК}_2 + \dots + C_n/\text{ПДК}_n < 1, \quad (1.2)$$

где $C_{1,n}$ – фактические концентрации вредных веществ, $\text{г}/\text{м}^3$;
 $\text{ПДК}_{1,n}$ – предельно допустимые концентрации этих веществ, $\text{г}/\text{м}^3$.

Предельно допустимые сбросы (ПДС) в водный объект – это масса загрязняющего вещества в сточных водах, максимально допустимая к отведению в данном пункте водного объекта в единицу времени с целью обеспечения качества воды.

ПДС устанавливается для предприятий, имеющих самостоятельные выпуски сточных вод.

ПДС для всех категорий водопользования определяется по формуле

$$\text{ПДС} = Q \cdot C, \quad (1.3)$$

где Q – расход сточных вод;

C – концентрация веществ в сточных водах.

ПДС устанавливается по каждому веществу, в том числе и по веществам, относящимся к одной группе ЛПВ.

Безвредность питьевой воды по химическому составу определяется ее соответствием нормативам по обобщенным показателям и содержанию вредных химических веществ. Основным документом, регламентирующим качество воды централизованных систем питьевого водоснабжения, является СанПиН 2.1.4.1074-01 [2]. Настоящие санитарные правила разработаны на основании Федерального закона «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения», «Основы законодательства Российской Федерации об охране здоровья граждан», Положения о государственном санитарно-эпидемиологическом нормировании и Положения о Государственной санитарно-эпидемиологической службе Российской Федерации [2].

В табл. 1.1 приведены обобщенные показатели и содержание вредных химических веществ, наиболее часто встречающихся в природных водах на территории Российской Федерации, а также веществ антропогенного происхождения, получивших глобальное распространение [4, табл. 2]. В табл. 1.2 приведены данные по содержанию вредных химических веществ, поступающих и образующихся в воде в процессе ее обработки в системе водоснабжения [4, табл. 3]. В табл. 1.3 представлены данные по содержанию вредных химических веществ, поступающих в источники водоснабжения в результате хозяйственной деятельности человека [4, табл. 4].

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

Таблица 1.1

Обобщенные показатели и содержание вредных химических веществ, наиболее часто встречающихся в природных водах на территории Российской Федерации

Показатели	Единицы измерения	Нормативы (предельно допустимые концентрации, не более)	Показатель вредности ¹⁾	Класс опасности
1	2	3	4	5
<i>Обобщенные показатели</i>				
Водородный показатель	единицы рН	в пределах 6-9		
Общая минерализация (сухой остаток)	мг/л	1000 (1500) ²⁾		
Жесткость общая	мг-экв./л	7,0 (10) ²⁾		
Окисляемость перманганатная	мг/л	5,0		
Нефтепродукты, суммарно	мг/л	0,1		
Поверхностно-активные вещества (ПАВ), анионоактивные	мг/л	0,5		
Фенольный индекс	мг/л	0,25		
<i>Неорганические вещества</i>				
Алюминий (Al ³⁺)	мг/л	0,5	с.-т.	2
Барий (Ba ²⁺)	-"	0,1	-"	2
Бериллий (Be ²⁺)	-"	0,0002	-"	1
Бор (В, суммарно)	-"	0,5	-	2
Железо (Fe, суммарно)	-"	0,3 (1,0) ²⁾	орг.	3
Кадмий (Cd, суммарно)	-"	0,001	с.-т.	2
Марганец (Mn, суммарно)	-"	0,1 (0,5) ²⁾	орг.	3
Медь (Cu, суммарно)	-"	1,0	-"	3
Молибден (Mo, суммарно)	-"	0,25	с.-т.	2
Мышьяк (As, суммарно)	-"	0,05	с.-т.	2
Нитраты (по NO ₃ ⁻)	-"	45	с.-т.	3
Ртуть (Hg, суммарно)	-"	0,0005	с.-т.	1
Свинец (Pb, суммарно)	-"	0,03	-"	2
Селен (Se, суммарно)	-"	0,01	-"	2
Стронций (Sr ²⁺)	-"	7,0	-"	2
Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	-"	500	орг.	4
Фториды (F ⁻)	-"			

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

Окончание табл. 1.1

<i>Для климатических районов</i>				
I и II	-"-	1,5	с.-т.	2
III	-"-	1,2	-"	2
Хлориды (Cl ⁻)	-"-	350	орг.	4
Хром (Cr ⁶⁺)	-"-	0,05	с.-т.	3
Цианиды (CN ⁻)	-"-	0,035	-"	2
Цинк (Zn ²⁺)	-"-	5,0	орг.	3
<i>Органические вещества</i>				
γ-ГХЦГ(линдан)	-"-	0,002 ³⁾	с.-т.	1
ДДТ (сумма изомеров)	-"-	0,002 ³⁾	11	2
2,4-Д	-"-	0,03 ³⁾	11	2

Примечания:

1) Лимитирующий признак вредности вещества, по которому установлен норматив: «с.-т.» – санитарно-токсикологический, «орг.» – органолептический.

2) Величина, указанная в скобках, может быть установлена по постановлению главного государственного санитарного врача по соответствующей территории для конкретной системы водоснабжения на основании оценки санитарно-эпидемиологической обстановки в населённом пункте и применяемой технологии водоподготовки.

3) Нормативы приняты в соответствии с рекомендациями ВОЗ.

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

Таблица 1.2

Данные по содержанию вредных химических веществ, поступающих и образующихся в воде в процессе ее обработки в системе водоснабжения

Показатели	Единицы измерения	Нормативы (предельно допустимые концентрации, не более)	Показатель вредности	Класс опасности
Хлор				
остаточный свободный	мг/л	в пределах 0,3-0,5	орг.	3
остаточный связанный	-"	в пределах 0,8-1,2	-"	3
Хлороформ (при хлорировании воды)	-"	0,2	с.-т.	2
Озон остаточный	-"	0,3	орг.	
Формальдегид (при озонировании воды)	-"	0,05	с.-т.	2
Полиакриламид	-"	2,0	-"	2
Активированная кремнекислота (по Si)	-"	10	-"	2
Полифосфаты (по PO ₄ ⁻³)	-"	3,5	орг.	3
Остаточные количества алюминий и железосодержащих коагулянтов	-"	см. показатели «алюминий», «железо» (табл. 1.1)		

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

Таблица 1.3

Данные по содержанию вредных химических веществ, поступающих в источники водоснабжения в результате хозяйственной деятельности человека

Показатели	Единицы измерения	Нормативы, не более
Запах	баллы	2
Привкус	"-"	2
Цветность	градусы	20 (35)
Мутность	ЕМФ (единицы мутности по формазину) или мг/л (по каолину)	2,6 (3,5) 1,5 (2)

Данные по безопасности питьевой воды в эпидемическом отношении определяются ее соответствием нормативам по микробиологическим и паразитологическим показателям, представленным в табл. 1.4 [2].

Таблица 1.4

Данные по безопасности питьевой воды в эпидемическом отношении

Показатели	Единицы измерения	Нормативы
Термотолерантные колиформные бактерии	Число бактерий в 100 мл	Отсутствие
Общие колиформные бактерии	Число бактерий в 100 мл	Отсутствие
Общее микробное число	Число образующих колонии бактерий в 1 мл	Не более 50
Колифаги	Число бляшкообразующих единиц (БОЕ) в 100 мл	Отсутствие
Споры сульфитредуцирующих клостридий	Число спор в 20 мл	Отсутствие
Цисты лямблий	Число цист в 50 л	Отсутствие

Основные законодательные документы, которыми руководствуются при регламентировании качества воды:

– СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения.

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

– Закон РСФСР «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» от 19 апреля 1991 г.

– Положение о государственном санитарно-эпидемиологическом нормировании, утвержденное постановлением Правительства Российской Федерации от 5 июня 1994 г., № 625.

– Положение о Государственной санитарно-эпидемиологической службе Российской Федерации, утвержденное постановлением Правительства Российской Федерации от 5 июня 1994 г., № 625.– Руководство по контролю качества питьевой воды. Всемирная организация здравоохранения. (Женева, второе аннотированное издание, 1994 г.).

– Санитарные правила и нормы «Требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников». СанПиН 2.1.4.544-96.

– Гигиенические нормативы «Нормы радиационной безопасности (НРБ-96)». ГН 2.6.1.054-96.

– Государственный стандарт «Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора». ГОСТ 2761-84.

Гигиенические требования к качеству питьевой воды, производимой автономными системами водоснабжения, индивидуальными устройствами для приготовления воды, а также реализуемой населению в бутылках или контейнерах, устанавливаются специальными санитарными правилами и нормами.

1.2. Методы контроля качества природных вод на этапах водоподготовки

Причинами изменения химического состава природной воды являются промышленная и сельскохозяйственная деятельность человека – поступление производственных и бытовых сточных вод, атмосферных осадков, содержащих вредные вещества, а также очистка питьевой воды – применение химических приемов обработки воды и содержание остаточных количеств реагентов в воде.

Для определения качества природных вод на всех этапах водоподготовки и транспортировки потребителю требуется проведение большого количества разнообразных анализов – химических, физико-химических, санитарно-бактериологических. Основными задачами, решаемыми на основе анализов, являются:

- оценка санитарно-токсикологического состояния воды;
- определение пригодности воды для конкретного вида потребления;
- определение степени и характера загрязненности воды;
- определение способа очистки воды;
- управление процессами очистки воды и контроль работы сооружений;
- оценка эффективности работы отдельных сооружений и технологической схемы очистки в целом;
- контроль состояния водоема.

1.2.1. Правила отбора проб

Результаты анализа пробы зависят от точного выполнения методик и стандартов. Прежде всего, следует правильно выполнять отбор проб. Отбор, консервацию, хранение и транспортирование проб воды проводят по ГОСТ 4979 [5], ГОСТ 24481 [6], а также в соответствии с требованиями стандартов и других действующих нормативных документов на методы определения конкретного показателя, утвержденных в установленном порядке.

Под пробой воды понимают определенный объем воды, отобранный для исследования ее состава и свойств. Различают следующие пробы воды:

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

- *точечная проба воды:* проба воды, получаемая однократным отбором необходимого объема воды в точке отбора проб;
- *составная проба воды:* две или более проб воды или их частей, смешиваемых в заданных пропорциях.

Отбор пробы воды осуществляют пробоотборником. Посуда для отбора проб должна быть чистой и ее предварительно моют, ополаскивают не менее трех раз отбираемой водой изакупоривают стеклянными или пластмассовыми пробками, прокипяченными в дистиллированной воде. Между пробкой и отобранной пробой в сосуде оставляют воздух объемом 5–10 мл. В общую посуду отбирают пробу на анализ только тех компонентов, которые имеют одинаковые условия консервации и хранения. Отбор проб, не предназначенных для анализа сразу же (т.е. отбираемых заблаговременно), производится в герметично закрывающуюся стеклянную или пластмассовую (желательно фторопластовую) посуду вместимостью не менее 1 л. С целью сохранения свойств воды, ее следует хранить как можно меньше, так как в воде протекают процессы окисления-восстановления, сорбции, седиментации, биохимические процессы, вызванные жизнедеятельностью микроорганизмов и др. В результате некоторые компоненты могут окисляться или восстанавливаться, например, нитраты – до нитритов или ионов аммония, сульфаты – до сульфитов, кислород может расходоваться на окисление органических веществ и т.п. Соответственно могут изменяться и органолептические свойства воды – запах, привкус, цвет, мутность. Продолжительность хранения устанавливается в зависимости от определяемого в воде компонента.

При необходимости отсрочить время анализа прибегают к консервации пробы. Под консервацией пробы понимают добавление химического вещества и (или) изменение физических условий для уменьшения возможных искажений определяемых показателей в период между моментом отбора пробы воды и ее исследованием. Например, для замедления биохимических процессов пробу охлаждают до 4–5 °С.

Универсального консервирующего средства не существует, поэтому пробы для анализа отбирают в несколько бутылей. В каждой из них воду консервируют, добавляя соответствующие химические вещества в зависимости от определяемых компонентов. При анализе воды на некоторые показатели (например, растворенный кислород, фенолы, нефтепродукты) к отбору проб предъявляются особые требования. Так, при определении раство-

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

ренного кислорода и сероводорода важно исключить контакт пробы с атмосферным воздухом, поэтому бутылки необходимо заполнять при помощи сифона – резиновой трубки, опущенной до дна склянки, обеспечивая переливание воды через край при переполнении склянки. В табл. 1.5 приведены способы консервации, а также особенности отбора и хранения проб.

Таблица 1.5

Способы консервации проб

№ п/п	Анализируемый показатель	Способ консервации и количество консерванта на 1 л воды	Максимальное время хранения пробы	Особенности отбора и хранения проб
1	2	3	4	5
1	Активный хлор	Не консервируют	Несколько минут	–
2	Алюминий	Не консервируют	4 часа	
		3 мл концентрированной соляной кислоты (до pH 2)	2 сут.	–
3	Аммиак и ионы аммония	Не консервируют	2 часа	–
		То же	1 сут.	Хранить при 4°C
		2–4 мл хлороформа или 1 мл концентрированной серной кислоты	1–2 сут.	–
4	Биохимическое потребление кислорода (БПК)	Не консервируют	3 часа	Отбирать только в стеклянные бутылки
		То же	1 сут.	Хранить при 4°C

Продолжение табл. 1.5

1	2	3	4	5
5	Взвешенные вещества	Не консервируют	4 часа	Перед анализом взболтать
6	Вкус и привкус	Не консервируют	2 часа	Отбирать только в стеклянные бутылки
7	Водородный показатель (рН)	Не консервируют	При отборе пробы	–
		То же	6 часов	В бутылки не оставлять пузырьков воздуха, предохранять от нагревания
8	Гидрокарбонаты	Не консервируют	2 сут.	–
9	Железо общее	Не консервируют	4 часа	–
		3 мл концентрированной соляной кислоты (до рН 2)	2 сут.	–
10	Жесткость общая	Не консервируют	2 сут.	–
11	Запах (без нагревания)	Не консервируют	2 часа	Отбирать только в стеклянные бутылки
12	Кальций	Не консервируют	2 сут.	–
13	Карбонаты	Не консервируют	2 сут.	–
14	Металлы тяжелые (медь, свинец, цинк)	Не консервируют	В день отбора	–
		3 мл азотной кислоты (до рН 2)	3 сут.	–
		То же	1 мес.	Хранить при 4°С
15	Мутность	Не консервируют	2 часа	Перед анализом взболтать
16	Нефтепродукты	Не консервируют	В день отбора	Отбирать в стеклянные бутылки, для анализа используют весь объем пробы
		2–4 мл хлороформа	5 сут.	–
		Экстракция на месте отбора	1 мес.	–

Продолжение табл. 1.5

1	2	3	4	5
17	Никель	Не консервируют	В день отбора	–
		3 мл концентрированной азотной (соляной) кислоты (до pH 2)	1 мес.	Хранить при 4°C
18	Нитраты	Не консервируют	2 часа	–
		2–4 мл хлороформа	3 сут.	Хранить при 4°C
19	Нитриты	Не консервируют	2 часа	–
		2–4 мл хлороформа	3 сут.	Хранить при 4°C
20	Окисляемость бихроматная (ХПК)	Не консервируют	4 часа	–
		10 мл серной кислоты	1 сут.	Хранить при 4°C
21	Окисляемость перманганатная	Не консервируют	4 часа	–
		50 мл раствора серной кислоты (1:3)	1 сут.	Хранить при 4°C, при определении учитывать количество прибавленной кислоты
22	Пенистость	Не консервируют	В день отбора	–
23	Поверхностно-активные вещества (ПАВ), анионоактивные	Не консервируют	В день отбора	Хранить при 4°C
		2–4 мл хлороформа	1–2 сут.	–
24	Прозрачность	Не консервируют	4 часа	–
25	Растворенный кислород	Не консервируют	1 сут.	Отбирать в кислородные склянки и фиксировать на месте отбора
26	Сероводород (сульфиды)	Не консервируют	1 сут.	Отбирать в отдельные склянки и фиксировать на месте отбора

Окончание табл. 1.5

1	2	3	4	5
27	Сульфаты	Не консервируют	7 сут.	–
28	Сухой остаток	Не консервируют	В день отбора	–
		2 мл хлороформа	1–2 сут.	–
29	Фенолы	Не консервируют	В день отбора	Отбирать в стеклянные бутылки
		4 г гидроксида натрия	1–2 сут.	Хранить при 4°C
30	Фосфаты (полифосфаты, общий фосфор)	Не консервируют	В день отбора	–
		2–4 мл хлороформа	1 сут.	–
31	Фториды	Не консервируют	7 сут.	Отбирать в полиэтиленовую посуду
32	Хлориды	Не консервируют	7 сут.	–
33	Хроматы (суммарно)	Не консервируют	В день отбора	Возможна адсорбция хроматов стенками бутылки
		3 мл азотной или соляной кислоты (до pH 2)	1–2 сут.	То же
34	Цветность	Не консервируют	В день отбора пробы	–
		2–4 мл хлороформа	1–2 сут.	–

1.2.2. Погрешность измерений

Погрешность измерений не должна превышать значений, установленных ГОСТ 27384 [7]. Применяемый метод контроля должен иметь нижнюю границу диапазона определяемых содержаний не более 0,5 ПДК. Расчет характеристики погрешности и ее составляющих на основе данных, приведенных в нормативных документах на методы определения содержания показателя, представлен в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Расчет характеристики погрешности и ее составляющих на основе данных, приведенных в нормативных документах на методы определения содержания показателя

Приведено в НД	Принятые предположения	Способ расчета
1	2	3
d	$x = 1,4$ Δ_c – незначимо	$\sigma_{\sigma} \left(\overset{\bullet}{\Delta} \right) = d / 2,77$ $\sigma \left(\overset{\bullet}{\Delta} \right) = \xi \sigma_{\sigma} \left(\overset{\bullet}{\Delta} \right)$ $\Delta = 1,96 \sigma \left(\overset{\bullet}{\Delta} \right)$
D	Δ_c – незначимо	$\sigma \left(\overset{\bullet}{\Delta} \right) = D / 2,77$ $\Delta = 1,96 \sigma \left(\overset{\bullet}{\Delta} \right)$
Δ_H	Δ_H – незначимо	$\sigma(\Delta) = \Delta_H / 1,96$ $\Delta = \Delta_H$
Δ_H и D	$\Delta = \Delta_H$	$\sigma \left(\overset{\bullet}{\Delta} \right) = D / 2,77$ $\sigma(\Delta) = \Delta / 1,96$ $\sigma(\Delta_c) = \sqrt{\sigma(\Delta)^2 - \sigma \left(\overset{\bullet}{\Delta} \right)^2}$ $\Delta_c = 1,96 \sigma(\Delta_c)$

Окончание табл. 1.6

1	2	3
Δ_H и d	$\Delta = \Delta_H$ $\xi = 1,4$	$\sigma_{\sigma} \left(\overset{\cdot}{\Delta} \right) = d / 2,77$ $\sigma \left(\overset{\cdot}{\Delta} \right) = \xi \sigma_{\sigma} \left(\overset{\cdot}{\Delta} \right)$ $\sigma(\Delta) = \Delta / 1,96$ $\sigma(\Delta_c) = \sqrt{\sigma(\Delta)^2 - \sigma \left(\overset{\cdot}{\Delta} \right)^2}$ $\Delta_c = 1,96\sigma(\Delta_c)$
Δ (информация о структуре погрешности отсутствует)	Δ_c – незначимо	$\sigma \left(\overset{\cdot}{\Delta} \right) = \Delta / 1,96$
$\sigma \left(\overset{\cdot}{\Delta} \right)$	Δ_c – незначимо	$\Delta = 1,96\sigma \left(\overset{\cdot}{\Delta} \right)$
Δ, D		$\sigma \left(\overset{\cdot}{\Delta} \right) = D / 2,77$ $\sigma(\Delta) = \Delta / 1,96$ $\sigma(\Delta_c) = \sqrt{\sigma(\Delta)^2 - \sigma \left(\overset{\cdot}{\Delta} \right)^2}$ $\Delta_c = 1,96\sigma(\Delta_c)$
Отсутствует регламентация погрешности	δ принятое* = 50 % Δ_c – незначимо	$\bar{\delta} = \bar{\delta}_{\text{принятое}}$ $\sigma \left(\overset{\cdot}{\delta} \right) = \delta / 1,96$

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

* Для обозначения характеристик относительной погрешности знак Δ заменяется на δ .

Обозначения:

Δ – характеристика погрешности результатов определений (полуширина интервала, в котором погрешность результатов определений находится с принятой вероятностью $P = 0,95$);

$\sigma(\Delta)$ – характеристика погрешности результатов определений (среднее квадратическое отклонение, характеризующее точность результатов определений);

Δ_c – характеристика систематической составляющей погрешности (полуширина интервала, в котором систематическая составляющая погрешности результатов определений находится с принятой вероятностью $P = 0,95$);

$\sigma(\Delta_c)$ – характеристика систематической составляющей погрешности (среднее квадратическое отклонение, характеризующее правильность результатов определений);

$\sigma(\dot{\Delta})$ – характеристика случайной составляющей погрешности (среднее квадратическое отклонение, характеризующее воспроизводимость результатов определений);

$\sigma_\sigma(\dot{\Delta})$ – характеристика составляющей случайной составляющей погрешности (среднее квадратическое отклонение, характеризующее сходимость результатов определений);

Δ_n – допускаемое значение (норма) погрешности;

d – норматив оперативного контроля сходимости (допускаемое расхождение результатов параллельных определений);

D – норматив оперативного контроля воспроизводимости (допускаемое расхождение результатов анализа одной и той же пробы, полученных в условиях воспроизводимости);

ξ – коэффициент, устанавливающий связь между характеристикой случайной составляющей погрешности и составляющей случайной составляющей погрешности.

1.2.3. Алгоритмы проведения внутреннего оперативного контроля качества результатов определений

Оперативный контроль качества результатов определений проводят один раз в течение периода времени, в котором условия проведения определений принимают стабильными. Объем проб для проведения ВОК качества результатов определений – средств контроля – также зависит от установленных планов статистического контроля [8].

Алгоритм проведения оперативного контроля точности:

При оперативном контроле точности средством контроля является специально выбранная рабочая проба из числа проанализированных ранее с добавкой стандартного образца или аттестованной смеси. Рекомендуется, чтобы интервал содержания компонента в рабочей пробе находился в области наиболее типичных (средних) для рабочих проб значений. Содержание введенной добавки должно быть сравнимо по величине со средним содержанием измеряемого компонента в рабочих пробах и соответствовать диапазону определяемых содержаний по применяемой методике. Добавку в пробу вводят до проведения подготовки пробы к анализу в соответствии с методикой.

В случае, когда в качестве средства контроля технически трудно использовать рабочие пробы с добавками, то в качестве средства контроля используют растворы стандартных образцов или аттестованные смеси.

Решение об удовлетворительной точности результатов определений и о их продолжении принимают при условии

$$|Y - X - C| \leq K, \quad (1.4)$$

где Y – содержание определяемого компонента в пробе с добавкой;

X – содержание определяемого компонента в пробе без добавки;

C – содержание определяемого компонента во введенной добавке, рассчитанное исходя из аттестованного значения его содержания в стандартном образце или аттестованной смеси;

K – норматив оперативного контроля точности;

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

$$K = 0,84 \sqrt{(\Delta_k)^2 + (\Delta_p)^2} \quad (1.5)$$

где Δ_k – характеристика погрешности, соответствующая содержанию компонента в пробе с добавкой;

Δ_p – характеристика погрешности, соответствующая содержанию компонента в пробе без добавки.

Если в лаборатории определяют состав чистых природных и питьевых вод и при этом известно, что в рабочей пробе содержание контролируемого компонента пренебрежимо мало, тогда решение об удовлетворительной точности результатов определений принимают при условии

$$|X - C| \leq K, \text{ при этом } K = 0,84 \Delta, \quad (1.6)$$

где Δ – характеристика погрешности, соответствующая содержанию компонента в стандартном образце или в аттестованной смеси.

Такое же условие применяют при использовании в качестве средства контроля растворов стандартных образцов или аттестованных смесей.

При превышении норматива ВОК точности определение повторяют. При повторном превышении указанного норматива определение приостанавливают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Алгоритм проведения внутреннего оперативного контроля сходимости:

Оперативный контроль сходимости проводят, если методика предусматривает проведение параллельных определений.

ВОК сходимости результатов анализа проводят при получении каждого результата, предусматривающего проведение параллельных определений.

ВОК сходимости проводят путем сравнения расхождения результатов параллельных определений, полученных при анализе пробы с нормативом ВОК сходимости, приведенным в аттестованной методике.

Сходимость результатов параллельных определений признают удовлетворительной, если

$$d_k = X_{\max, n} - X_{\min, n} \leq d, \quad (1.7)$$

где $X_{\max, n}$ – максимальный результат из n параллельных определений;

$X_{\min, n}$ – минимальный результат из n параллельных определений;

d – норматив ВОК сходимости, приведенный в методике анализа.

Если норматив ВОК сходимости в методике отсутствует, то его рассчитывают по формуле

$$d = Q(P, n) \sigma_{cx}(\Delta) \quad (1.8)$$

где $Q(P, n) = 2,77$ при $n = 2, P = 0,95$; $Q(P, n) = 3,31$ при $n = 3, P = 0,95$; $Q(P, n) = 3,63$ при $n = 4, P = 0,95$; $Q(P, n) = 3,86$ при $n = 5, P = 0,95$;

$\sigma_{cx}(\Delta)$ – показатель сходимости (характеристика составляющей случайной составляющей погрешности, соответствующая содержанию показателей в пробе).

Если $d_k \leq d$, то сходимость результатов параллельных определений признают удовлетворительной, и по ним может быть вычислен результат определения содержания компонента в рабочей пробе или при контрольном определении.

При превышении норматива ВОК сходимости определение повторяют. При повторном превышении указанного норматива определение приостанавливают, выясняя причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Алгоритм проведения внутреннего оперативного контроля воспроизводимости:

Оперативный контроль воспроизводимости проводят с использованием рабочей пробы, которую делят на две части и выдают двум аналитикам или одному и тому же аналитику, но через определенный промежуток времени, в течение которого условия проведения определения остаются стабильными и соответствующими условиям проведения первого контрольного определения.

При проведении определения одним и тем же аналитиком должны оставаться неизменными условия проведения анализа и состав контролируемой пробы, которая выдается обязательно «шифрованной».

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

Результаты признаются удовлетворительными, если выполняется условие

$$D_k = | X_1 - X_2 | \leq D, \quad (1.9)$$

где D – норматив внутреннего оперативного контроля воспроизводимости;

X_1 – результат первого количественного определения показателя;

X_2 – результат повторного количественного определения показателя;

D_k – результат, полученный при контрольном определении.

Если норматив внутреннего оперативного контроля воспроизводимости в методике отсутствует, то его рассчитывают по формуле

$$D = Q(P, m)\sigma(\dot{\Delta}) \text{ или } D = Q'(P, m)\sigma(\dot{\Delta}), \quad (1.10)$$

где $\sigma(\dot{\Delta})$ – показатель воспроизводимости (характеристика случайной составляющей погрешности, соответствующая содержанию компонента \bar{X}_{cp} в пробе):

$$\bar{X}_{cp} = \frac{\bar{X}_1 + \bar{X}_2}{2}, \quad (1.11)$$

где $Q(P, m) = 2,77$ при $m = 2, P = 0,95$; $Q'(P, m) = 2,8$ при $m = 2, P = 0,95$.

При превышении норматива ВОК воспроизводимости определение повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

1.2.4. Основные показатели качества природной и питьевой воды и методы их определения

Взвешенные вещества (грубодисперсные примеси). Взвешенные твердые вещества, присутствующие в природных водах, состоят из частиц глины, песка, ила, суспендированных органических и неорганических веществ, планктона и других микроорганизмов. Грубодисперсные примеси определяют гравиметрическим методом после их отделения путем фильтрования через фильтр «синяя лента» (преимущественно для проб с прозрачностью менее 10 см). В процессе водоподготовки, как правило, определяют взвешенные вещества тонкодисперсные или коллоидной степени дисперсности по показателю мутность. Показатель мутность относится, как и запах, привкус и цветность, по лимитирующему показателю вредности к органолептическим показателям. В табл. 1.7 указаны стандарты, по которым определяются эти показатели.

Таблица 1.7

Стандарты определения показателей качества воды, относящихся к органолептическому признаку ЛПВ

Показатель	Метод определения
Запах	Органолептика (ГОСТ 3351)
Привкус	Органолептика (ГОСТ 3351)
Цветность	Фотометрия (ГОСТ 3351)
Мутность	Фотометрия (ГОСТ 3351) Нефелометрия Измерение мутномером с погрешностью определения не более 10 %

Отбор проб производят по ГОСТ 24481. Объем пробы воды не должен быть менее 500 см³. Пробы воды для определения запаха, вкуса, привкуса и цветности не консервируют. Определение производят не позднее чем через 2 ч после отбора пробы.

Интенсивность запаха воды определяют при 20 и 60 °С и оценивают по пятибалльной системе согласно требованиям табл.1.8.

Таблица 1.8

Характеристика и оценка интенсивности запаха

Интенсивность запаха	Характер проявления запаха	Оценка интенсивности запаха, балл
Нет	Запах не ощущается	0
Очень слабая	Запах не ощущается потребителем, но обнаруживается при лабораторном исследовании	1
Слабая	Запах замечается потребителем, если обратить на это его внимание	2
Заметная	Запах легко замечается и вызывает неодобрительный отзыв о воде	3
Отчетливая	Запах обращает на себя внимание и заставляет воздержаться от питья	4
Очень сильная	Запах настолько сильный, что делает воду непригодной к употреблению	5

Органолептическим методом определяют характер и интенсивность вкуса и привкуса.

Различают четыре основных вида вкуса: соленый, кислый, сладкий, горький.

Все другие виды вкусовых ощущений называются привкусами. Интенсивность вкуса и привкуса определяют при 20 °С и оценивают по пятибалльной системе согласно требованиям табл.1.9.

Таблица 1.9

Характер и оценка интенсивности вкуса и привкуса

Интенсивность вкуса и привкуса	Характер проявления вкуса и привкуса	Оценка интенсивности вкуса и привкуса, балл
Нет	Вкус и привкус не ощущаются	0
Очень слабая	Вкус и привкус не ощущаются потребителем, но обнаруживаются при лабораторном исследовании	1
Слабая	Вкус и привкус замечаются потребителем, если обратить на это его внимание	2
Заметная	Вкус и привкус легко замечаются и вызывают неодобрительный отзыв о воде	3
Отчетливая	Вкус и привкус обращают на себя внимание и заставляют воздержаться от питья	4
Очень сильная	Вкус и привкус настолько сильные, что делают воду непригодной к употреблению	5

Цветность воды определяют фотометрически – путем сравнения проб испытуемой жидкости с растворами, имитирующими цвет природной воды.

Для приготовления шкалы цветности используют набор цилиндров Несслера вместимостью 100 см. В каждом цилиндре смешивают раствор N 1 и раствор N 2 в соотношении, указанном на шкале цветности (табл. 1.10).

Таблица 1.10

Раствор N 1, см	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14
Раствор N 2, см	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	85
Градусы цветности	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70

Раствор в каждом цилиндре соответствует определенному градусу цветности. Шкалу цветности хранят в темном месте. Через каждые 2-3 месяца ее заменяют.

Проведение испытаний

В цилиндр Несслера отмеряют 100 см³ профильтрованной через мембранный фильтр исследуемой воды и сравнивают со шкалой цветности, производя просмотр сверху на белом фоне. Если исследуемая проба воды имеет цветность выше 70°, пробу следует разбавить дистиллированной водой в определенном соотношении до получения окраски исследуемой воды, сравнимой с окраской шкалы цветности. Полученный результат умножают на число, соответствующее разбавлению.

При определении цветности с помощью электрофотоколориметра используют кюветы толщиной поглощающего свет слоя 5–10 см. Контрольной жидкостью служит дистиллированная вода, из которой удалены взвешенные вещества путем фильтрации через мембранные фильтры N4. Оптическую плотность фильтрата исследуемой пробы воды измеряют в синей части спектра со светофильтром при $\lambda = 413$ нм.

Цветность определяют по градуировочному графику и выражают в градусах цветности.

Определение мутности проводят не позднее чем через 24 ч после отбора пробы. Проба может быть законсервирована добавлением 2-4 см³ хлороформа на 1 дм³ воды. Мутность воды определяют фотометрически – путем сравнения проб исследуемой воды со стандартными суспензиями.

Результаты измерений выражают в мг/дм³ (при использовании основной стандартной суспензии каолина) или в ЕМ/дм³ (единицы мутности на дм³) (при использовании основной стандартной суспензии формазина). Переход от мг/дм³ к ЕМ/дм³ осуществляют исходя из соотношения: 1,5 мг/дм³ каолина соответствует 2,6 ЕМ/дм³ формазина или 1 ЕМ/дм³ соответствует 0,58

мг/дм³. Стандартные суспензии могут быть изготовлены из каолина или формазина.

Приготовление основной стандартной суспензии из каолина

25–30 г каолина хорошо взбалтывают с 3–4 дм³ дистиллированной воды и оставляют стоять 24 ч. Через 24 ч сифоном отбирают неосветлившуюся часть жидкости. К оставшейся части вновь приливают воду, сильно взбалтывают, снова оставляют в покое на 24 ч и вновь отбирают среднюю неосветлившуюся часть. Эту операцию повторяют трижды, каждый раз присоединяя неосветлившуюся в течение суток суспензию к ранее собранной. Накопленную суспензию хорошо взбалтывают и через трое суток сливают жидкость над осадком, как содержащую слишком мелкие частицы. К полученному осадку добавляют 100 см³ дистиллированной воды, взбалтывают и получают основную стандартную суспензию.

Концентрацию основной суспензии определяют весовым методом (не менее чем из двух параллельных проб): 5 см³ суспензии помещают в тигель, доведенный до постоянной массы, высушивают при температуре 105 °С до постоянной массы, взвешивают и рассчитывают содержание каолина на 1 дм³ суспензии. Затем основную стандартную суспензию стабилизируют пиррофосфатом калия или натрия (200 мг на 1 дм³) и консервируют насыщенным раствором хлорной ртути (1 см³ на 1 дм³), формалином (10 см³ на 1 дм³) или хлороформом (1 см³ на 1 дм³). Основная стандартная суспензия хранится в течение 6 мес. Эта основная стандартная суспензия должна содержать около 4 г/дм³ каолина.

Приготовление рабочих стандартных суспензий из каолина

Для приготовления рабочих стандартных суспензий мутности основную стандартную суспензию взбалтывают и готовят из нее суспензию, содержащую 100 мг/дм³ каолина. Из промежуточной суспензии готовят рабочие суспензии концентрацией 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мг/дм³. Промежуточная суспензия и все рабочие суспензии готовятся на бидистиллированной воде и хранятся не более суток.

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

Приготовление основной стандартной суспензии из формазина

Приготовление основной стандартной суспензии формазина I, содержащей 0,4 ЕМ в 1 см³ раствора Раствор А. 0,5 г гидразинсульфата растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 50 см³. Раствор Б. 2,5 г гексаметилентетрамина разбавляют в мерной колбе вместимостью 500 см³ в 25 см³ дистиллированной воды. 25 см³ раствора А добавляют к раствору Б и выдерживают (24±2) ч при температуре (25±5) °С. Затем добавляют дистиллированную воду до метки. Основная стандартная суспензия формазина хранится 2 месяца и не требует консервации и стабилизации.

Приготовление стандартной суспензии формазина II, содержащей 0,04 ЕМ в 1 см³ раствора

50 см³ тщательно перемешанной основной стандартной суспензии формазина I разбавляют дистиллированной водой до объема 500 см³. Стандартная суспензия формазина II хранится две недели.

Приготовление рабочих стандартных суспензий из формазина

2,5; 5,0; 10,0; 20,0 см³ предварительно перемешанной стандартной суспензии формазина II доводят до объема 100 см³ бидистиллированной водой и получают рабочие стандартные суспензии концентрации 1; 2; 4; 8 ЕМ/дм³.

Построение градуировочного графика

Градуировочный график строят по стандартным рабочим суспензиям. Полученные значения оптических плотностей и соответствующие им концентрации стандартных суспензий (мг/дм³; ЕМ/дм³) наносят на график.

Проведение испытания

Перед проведением испытания во избежание ошибок производят калибровку фотоколориметров по жидким стандартным суспензиям мутности или по набору твердых стандартных суспензий мутности с известной оптической плотностью.

В кювету с толщиной поглощающего свет слоя 100 мм вносят хорошо взболтанную испытуемую пробу и измеряют оптическую плотность в зеленой части спектра ($\lambda=530$ нм). Если цветность измеряемой воды ниже 10° по Cr-Co шкале, то контрольной жидкостью служит бидистиллированная вода. Если цветность измеряемой пробы выше 10° Cr-Co шкалы, то контрольной жидкостью служит испытуемая вода, из которой удалены взвешенные вещества цен-

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

трифугированием (центрифугируют 5 мин при 3000 об/мин) или фильтрованием через мембранный фильтр с диаметром пор 0,5-0,8 мкм.

Содержание мутности в мг/дм³ или ЕМ/дм³ определяют по соответствующему градуировочному графику.

Окончательный результат определения выражают в мг/дм³ по каолину.

К обобщенным показателям качества воды принято относить:

– *Водородный показатель pH*

Содержание ионов водорода (вернее, гидроксония) в природных водах определяется в основном количественным соотношением концентраций угольной кислоты и ее ионов:

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$. Для удобства выражения содержания водородных ионов была введена величина, представляющая собой логарифм их концентрации, взятый с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (1.12)$$

Контроль за уровнем pH особенно важен на всех стадиях водоочистки, так как его отклонения в ту или иную сторону могут не только существенно сказаться на запахе, привкусе и внешнем виде воды, но и повлиять на эффективность водоочистных мероприятий. Для питьевой и хозяйственно-бытовой воды оптимальным считается уровень pH в диапазоне от 6 до 9 (СанПиН).

– *Общая минерализация*. Общая минерализация представляет

собой суммарный количественный показатель содержания растворенных в воде веществ. Этот параметр также называют содержанием растворимых твердых веществ или общим содержанием, так как растворенные в воде вещества находятся в виде солей. СанПиН рекомендует верхний предел минерализации в

1000 мг/л. Вода же с низким содержанием слишком пресная и безвкусная. К величине минерализации с точки зрения отложения осадков и накипи в нагревательных приборах, паровых котлах, бытовых водогрейных устройствах применяются специальные требования, и чем меньше уровень минерализации (особенно содержание солей жесткости), тем лучше.

Весовой метод определения содержания *сухого остатка*

Величина сухого остатка характеризует общее содержание растворенных в воде нелетучих минеральных и частично органических соединений.

Методы отбора проб:

Пробы воды отбирают по ГОСТ 2874 и ГОСТ 24481.

Объем пробы воды для определения сухого остатка должен быть не менее 300 см³.

Определение величины сухого остатка методом гравиметрии по ГОСТ 18164, в котором приведены необходимые аппаратура, реактивы и растворы, описана последовательность проведения анализа.

Обработка результатов при определении сухого остатка *без добавления соды.*

Сухой остаток (X), мг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m - m_1) \cdot 1000}{V}, \quad (1.13)$$

где m – масса чашки с сухим остатком, мг;

m_1 – масса пустой чашки, мг;

V – объем воды, взятый для определения, см³;

с добавлением соды:

Сухой остаток (X), мг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m - (m_1 + m_2) \cdot 1000}{V}, \quad (1.14)$$

где m – масса чашки с сухим остатком, мг;

m_1 – масса пустой чашки, мг;

m_2 – масса добавленной соды, мг;

V – объем воды, взятый для определения, см³.

Расхождения между результатами повторных определений не должны превышать 10 мг/дм³, если сухой остаток не превышает 500 мг/дм³, при более высоких концентрациях расхождение не должно превышать 2 отн. %.

Жесткость общая. Жесткость воды представляет собой свойство природной воды, зависящее от наличия в ней главным

образом растворенных солей кальция и магния. Суммарное содержание этих солей называют общей жесткостью. Общая жесткость подразделяется на *карбонатную*, обусловленную концентрацией гидрокарбонатов (и карбонатов при $\text{pH} > 8.3$) солей кальция и магния, и *некарбонатную* – концентрацию в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот. Поскольку при кипячении воды гидрокарбонаты переходят в карбонаты, которые выпадают в осадок, карбонатную жесткость называют *временной* или *устраняемой*. Остающаяся после кипячения жесткость называется *постоянной*. Результаты определения жесткости в настоящее время выражают в °Ж (численно значение соответствует значению в мг-экв/л). СанПиН рекомендует норму общей жесткости воды – 7,0 мг-экв/л.

Комплексометрический метод определения *общей жесткости*

Метод основан на образовании прочного комплексного соединения трилона Б с ионами кальция и магния.

Определение проводят титрованием пробы трилоном Б при $\text{pH} 10$ в присутствии индикатора.

Методы отбора проб:

Пробы воды отбирают по ГОСТ 2874 и ГОСТ 4979. Объем пробы воды для определения общей жесткости должен быть не менее 250 см^3 . Если определение жесткости не может быть проведено в день отбора пробы, то отмеренный объем воды, разбавленный дистиллированной водой 1:1, допускается оставлять для определения до следующего дня. Пробы воды, предназначенные для определения общей жесткости, не консервируют.

Общая жесткость определяется методом титриметрия по ГОСТ 4151, в котором приведены аппаратура, материалы и реактивы, описаны подготовка к анализу и его проведение.

Обработка результатов:

Общую жесткость воды (X), моль/ м^3 , вычисляют по формуле

$$X = \frac{v \cdot 0,05 \cdot K \cdot 1000}{V}, \quad (1.15)$$

где v – количество раствора трилона Б, израсходованное на титрование, см^3 ;

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

V – объем воды, взятый для определения, см³;

K – поправочный коэффициент к нормальности раствора трилона Б, вычисляют по формуле:

$$K = \frac{10}{V} \quad (1.16)$$

Расхождение между повторными определениями не должно превышать 2 отн. %

– *Окисляемость: перманганатная и бихроматная (ХПК)*. Величина, характеризующая содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых одним из сильных химических окислителей при определенных условиях. Существует несколько видов окисляемости воды: перманганатная, бихроматная, иодатная, цериевая. Наиболее высокая степень окисления достигается методами бихроматной и иодатной окисляемости воды [9].

Перманганатная окисляемость: химическое потребление кислорода при обработке пробы воды перманганатным ионом при определенных условиях. В соответствии с требованиями СанПиН перманганатная окисляемость не должна превосходить 5,0 мгО₂/л.

Бихроматная окисляемость: химическое потребление кислорода при обработке пробы воды бихроматным ионом при определенных условиях выражается в миллиграммах кислорода, пошедшего на окисление органических веществ, содержащихся в 1 дм³ воды [3, 10].

Метод определения перманганатной окисляемости

Сущность метода заключается в окислении органических и неорганических веществ, присутствующих в пробе анализируемой воды заданным количеством перманганата калия в сернокислой среде в процессе нагревания, последующем добавлении оксалат-иона в виде раствора оксалата натрия (способ А) или раствора щавелевой кислоты (способ Б), и титровании его избытка раствором перманганата калия.

Значение перманганатной окисляемости в пересчете на атомарный кислород определяется по количеству пошедшего на титрование перманганата калия.

Отбор проб:

Пробы воды отбирают по ГОСТ 31861, ГОСТ 31862 и ГОСТ 17.1.5.05 в стеклянные емкости. Минимальный объем пробы 200 см³.

В отобранную пробу (на месте отбора проб или при поступлении в лабораторию) добавляют 5 см³ раствора серной кислоты по 8.3.1 (способ А) или 1 см³ раствора серной кислоты по 8.4.1 (способ Б) из расчета на 1000 см³ пробы и анализируют. Если анализ пробы воды проводят позднее чем через 6 ч после отбора, то законсервированную (подкисленную) пробу хранят в темноте при температуре от 2 °С до 8 °С, при этом срок хранения пробы не более 48 ч. Непосредственно перед проведением измерений пробу тщательно перемешивают.

Отбор проб питьевой воды, расфасованной в емкости, сроки и условия хранения – по ГОСТ Р 52109.

Измерения объемов воды и растворов проводят при температуре окружающей среды от 15 °С до 25 °С. Лаборатории, проводящие измерения, включая персонал, должны соответствовать требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17025.

Требования к условиям проведения измерений, средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы, подготовка к выполнению измерений, порядок проведения измерений и холостой опыт изложены в ГОСТ Р 55684-2013 (ИСО 8467:1993).

Обработка результатов измерений:

Перманганатную окисляемость в пересчете на атомарный кислород I_{Mn} , мгО/дм³, рассчитывают по формуле

$$I_{Mn} = \frac{(V_3 - V_0) \cdot C \cdot K \cdot 5 \cdot M}{V_4} \quad (1.17)$$

где V_3 – объем рабочего раствора перманганата калия, израсходованного на титрование аликвоты пробы анализируемой воды, см³;

V_0 – объем рабочего раствора перманганата калия, израсходованного на титрование при холостом опыте, см³, при этом в случае титрования по способу Б используют среднее арифметическое значение;

C – концентрация рабочего раствора перманганата калия, ммоль/дм³;

K – коэффициент поправки к рабочему раствору перманганата калия;

5 – стехиометрический коэффициент;

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

M – атомная масса кислорода для пересчета на атомарный кислород, равная 8 г О/моль;

V_4 – объем пробы анализируемой воды, взятый для титрования, см³.

Коэффициент поправки K к рабочему раствору перманганата калия рассчитывают по формуле

$$K = \frac{V_1}{V_2} \quad (1.18)$$

где V_1 – объем рабочего раствора оксалата натрия – для способа А (в данном случае – 5,0 см³), рабочего раствора щавелевой кислоты – для способа Б (в данном случае – 10,0 см³) см³;

V_2 – объем рабочего раствора перманганата калия, израсходованный на титрование, см³.

Если коэффициент поправки к рабочему раствору перманганата калия отличается от 1,00 более чем на $\pm 0,03$, то раствор перманганата калия соответственно укрепляют (добавляют основной раствор перманганата калия) или разбавляют дистиллированной водой.

Числовое значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и абсолютное значение характеристики погрешности, выраженное в мгО/дм³ и округленное до двух значащих цифр.

За результат измерений перманганатной окисляемости X , мгО/дм³, принимают среднеарифметическое значение из результатов двух параллельных измерений (l_{Mn1} ; l_{Mn2}) при выполнении условия

$$200 \frac{|l_{Mn1} - l_{Mn2}|}{l_{Mn1} + l_{Mn2}} \leq r \quad (1.19)$$

где r – предел повторяемости, %;

l_{Mn1} и l_{Mn2} – результаты параллельных определений, мгО/дм³.

При невыполнении условия используют методы проверки приемлемости результатов параллельных измерений и установления окончательного результата измерений согласно 5.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

При необходимости определения перманганатной окисляемости воды с учетом наличия в ней неорганических восстанавливающих веществ, что характерно для подземных вод, определяют в ней отдельно содержание ионов железа (II), сероводорода, сульфидионов, нитрит-ионов по аттестованным методикам измерений. При этом, если в анализируемой пробе на каждый миллиграмм перманганатной окисляемости приходится более 0,6 мг двухвалентного железа и (или) 0,2 мг нитрит-ионов, и (или) содержание сульфид-ионов (сероводорода) выше 0,1 мг/дм³, то содержание указанных ионов, пересчитанное на окисляемость, вычитают из найденного значения перманганатной окисляемости воды.

Примечание. При пересчете на кислород используют следующие значения: 1 мг сероводорода соответствует 0,47 мг атомарного кислорода; 1 мг нитритов соответствуют 0,35 мг атомарного кислорода; 1 мг железа (II) соответствует 0,14 мг атомарного кислорода.

Использованию способа А по настоящему стандарту в лаборатории должно предшествовать установление неопределенности измерений по [11] или [12]. При этом полученные численные значения расширенной неопределенности измерений при коэффициенте охвата $k=2$ не должны превышать численных значений норм погрешности, установленных ГОСТ 27384.

Результаты проведенных межлабораторных испытаний при определении перманганатной окисляемости по способу А приведены в табл. 1.11.

Таблица 1.11
Внутрилабораторное стандартное отклонение

Проба	Значение перманганатной окисляемости, мг/дм ³	Стандартное отклонение, мг/дм ³	Число степеней свободы
Водопроводная вода	1,28-1,94	0,06-0,21	10
Резорцин (1,0 мг/дм ³)	1,63-2,04	0,06-0,20	10
Резорцин (6,0 мг/дм ³)	9,32-10,28	0,07-0,27	10
Различные необработанные и водопроводные воды	0,23-8,17	0,05-0,60	До 10

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

Примечание. В эксперименте принимали участие несколько лабораторий.

Результаты серии измерений *перманганатной окисляемости*, проведенных в одной лаборатории, приведены в табл. 1.12.

Таблица 1.12

Общее стандартное отклонение

Проба	Значение перманганатной окисляемости, мг/дм ³	Стандартное отклонение, мг/дм ³	Число степеней свободы
Резорцин (1,0 мг/дм ³)	1,83	0,10	20
Резорцин (6,0 мг/дм ³)	9,95	0,12	23

Примечание. Общее стандартное отклонение определяли в одной лаборатории на основе нескольких серий измерений.

Определение перманганатной окисляемости способом Б обеспечивает получение результатов измерений с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в табл. 1.13, при доверительной вероятности $P=0,95$.

Таблица 1.13

Метрологические характеристики для способа Б

Диапазон измерений перманганатной окисляемости (в пересчете на атомарный кислород), мгО/дм ³					Предел повторяемости (относительное значение расхождения между двумя результатами параллельных определений, полученными в условиях повторяемости при $P=0,95$) r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости при $P=0,95$) R, %	Показатель точности (границы* относительной погрешности при вероятности $P=0,95$) $\pm\delta$, %
От	0,25	до	2,0	включ.	20	28	20
Св.	2,0	"	100	"	8	14	10

* Установленные численные значения границ относительной погрешности соответствуют численным значениям расширен-

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

ной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k=2$.

Оформление результатов измерений

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО/МЭК 17025, при этом протокол испытаний должен содержать:

ссылку на настоящий стандарт с указанием определяемого показателя и способа определения;

отступления от установленной методики или другие обстоятельства, способные повлиять на результаты;

результаты определений, выраженные в мгО/дм³.

Результаты измерений (при подтвержденном в лаборатории соответствии аналитической процедуры требованиям настоящего стандарта) представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta \text{ мгО/дм}^3, \text{ либо } \bar{X} \pm U \text{ мгО/дм}^3, \quad (1.20)$$

где \bar{X} – результат измерений, мгО/дм³;

Δ – границы абсолютной погрешности измерений ($P=0,95$), мгО/дм³, рассчитываемые по формуле

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{X} \quad (1.21)$$

где δ – границы относительной погрешности, %;

U – расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k=2$, мгО/дм³, рассчитываемая по формуле

$$U = 0,01 \cdot U_{отн} \cdot \bar{X} \quad (1.22)$$

где $U_{отн}$ – относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k=2$, %.

Допускается результат измерений представлять в виде

$$\bar{X} \pm \Delta_{\text{лаб}}, \text{ мгО/дм}^3, \quad (1.23)$$

при условии $\Delta_{\text{лаб}} < \Delta$, где $\Delta_{\text{лаб}}$ – значение показателя точности измерений (доверительные границы абсолютной погрешности измерений для доверительной вероятности $k=0,95$), установленное при реализации настоящего метода в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений, или

$$\bar{X} \pm U_{\text{лаб}}, \text{ мгО/дм}^3, \quad (1.24)$$

при условии $U_{\text{лаб}} < \Delta$, где $U_{\text{лаб}}$ – значение расширенной неопределенности, установленное при реализации настоящего метода в лаборатории с учетом [11] или [12] и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений в лаборатории.

Ниже представлена сводная таблица методов определения обобщенных показателей качества питьевой воды (табл. 1.14).

Таблица 1.14

Методы определения обобщенных показателей качества питьевой воды

Наименование показателя	Метод определения, обозначение НД
Водородный показатель	Измеряется рН-метром, погрешность не более 0,1 рН
Общая минерализация (сухой остаток)	Гравиметрия (ГОСТ 18164)
Жесткость общая	Титриметрия (ГОСТ 4151)
Окисляемость перманганатная	Титриметрия

Методы определения наиболее часто встречающихся неорганических веществ в воде приведены в табл. 1.15.

Таблица 1.15

Методы определения содержания некоторых неорганических веществ в питьевой воде

Наименование показателя	Метод определения, обозначение НД
1	2
Азот аммонийный (NH_4^+)	Фотометрия (ГОСТ 4192)
Алюминий (Al^{3+})	Фотометрия (ГОСТ 18165) Атомно-абсорбционная спектрофотометрия Атомно-эмиссионная спектрометрия Флуориметрия
Железо (Fe, суммарно)	Фотометрия (ГОСТ 4011) Атомно-абсорбционная спектрофотометрия Атомно-эмиссионная спектрометрия
Нитраты (по NO_3^-)	Фотометрия (ГОСТ 18826) Спектрофотометрия Ионная хроматография

Окончание табл.1.15

1	2
Нитриты (NO_2^-)	Фотометрия (ГОСТ 4192) Ионная хроматография Спектрофотометрия Флуориметрия
Сульфаты (SO_4^{2-})	Турбидиметрия, гравиметрия (ГОСТ 4389) Ионная хроматография
Фториды (F^-)	Фотометрия, потенциометрия с ионоселективным электродом (ГОСТ 4386) Флуориметрия Ионная хроматография
Хлориды (Cl^-)	Титриметрия (ГОСТ 4245) Ионная хроматография

Фотометрические методы определения массовых концентраций минеральных азотсодержащих веществ: аммиака и ионов аммония (суммарно), нитритов, нитратов приведены в ГОСТ 4192.

Отбор проб производится по ГОСТ Р 51593-2000.

Объем пробы воды для определения массовой концентрации аммиака и ионов аммония, нитритов должен быть не менее 500 см^3 .

Объем пробы воды для определения массовой концентрации нитратов – по ГОСТ 18826. Объем пробы воды для определения содержания нитратов должен быть не менее 200 см^3 .

Пробы воды, если они не могут быть проанализированы сразу, хранят при температуре $3-4 \text{ }^\circ\text{C}$ не более 1 сут или консервируют добавлением серной кислоты из расчета 1 см^3 концентрированной серной кислоты H_2SO_4 на 1 дм^3 воды либо хлороформа из расчета $2-4 \text{ см}^3$ хлороформа CHCl_3 на 1 дм^3 воды и проводят определение не позднее чем через 2 сут.

*Определение массовой концентрации **аммиака** и **ионов аммония** (суммарно)*

Метод основан на способности аммиака и ионов аммония образовывать окрашенное в желто-коричневый цвет соединение с реактивом Несслера. Интенсивность окраски раствора, пропорциональную массовой концентрации аммиака и ионов аммония, измеряют фотоколориметрически при длине волны $\lambda=400-425 \text{ нм}$.

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

Нижний предел обнаружения $0,05 \text{ мг NH}^+$ в 1 дм^3 . При содержании в воде NH_4^+ более 3 мг/дм^3 пробу следует разбавлять. Относительная ошибка определения $\pm 5\%$.

Мешающее влияние остаточного активного хлора устраняют добавлением эквивалентного количества серноватистокислового натрия, жесткости – добавлением раствора виннокислового калия-натрия, большого количества железа, цветности и мутности – осветлением раствора гидроокисью алюминия.

Обработка результатов:

Массовую концентрацию аммиака и ионов аммония (X), мг/дм^3 , вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot 50}{V} \quad (1.25)$$

где C – массовая концентрация, найденная по градуировочному графику или рассчитанная по уравнению регрессии, $\text{мг/дм}^3 \text{ NH}_4^+$;

V – объем пробы, взятый для анализа, см^3 ;

50 – объем стандартного раствора, см^3 .

За окончательный результат анализа принимают средне-арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 10% .

*Определение массовой концентрации **нитритов***

Метод основан на способности нитритов диазотировать сульфаниловую кислоту и на образовании красно-фиолетового красителя диазосоединения с 1-нафтиламином. Интенсивность окраски, пропорциональную содержанию нитритов, измеряют на фотокалориметре при длине волны 520 нм .

Нижний предел обнаружения $0,003 \text{ мг/дм}^3$ нитритов. При содержании в воде нитритов более $0,3 \text{ мг/дм}^3$ пробу следует разбавлять. Относительная ошибка определения $\pm 5\%$.

Мешающее влияние мутности и цветности воды устраняют осветлением пробы гидроокисью алюминия.

Обработка результатов:

Массовую концентрацию нитритов (X_i), мг/дм^3 , вычисляют по формуле

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

$$X_1 = \frac{C \cdot 50}{V} \quad (1.26)$$

где C – массовая концентрация, найденная по градуировочному графику или рассчитанная по уравнению регрессии, мг/дм³ NO₂;

V – объем пробы, взятый для анализа, см³;

50 – объем стандартного раствора, см³.

За окончательный результат анализа принимают средне-арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 10%.

*Определение массовой концентрации **нитратов***

Массовую концентрацию нитратов определяют по ГОСТ 18826, в котором приведены необходимые аппаратура, материалы и реактивы, описана последовательность подготовки к анализу и его проведению.

Колориметрический метод с фенолдисульфокислотой. Метод основан на реакции между нитратами и фенолдисульфоновой кислотой с образованием нитропроизводных фенола, которые со щелочами образуют соединения, окрашенные в желтый цвет.

Чувствительность метода 0,1 мг/дм³ нитратного азота.

Обработка результатов:

Содержание нитратов (X), мг/дм³, вычисляют по формуле в пересчете на нитратный азот:

$$X = \frac{C \cdot V_1}{V} \quad (1.27)$$

где C – содержание нитратов, найденное по калибровочному графику или шкале стандартных растворов, мг/дм³;

V_1 – объем окрашенной пробы (100 или 50 см³);

V – объем пробы, взятый для анализа, см³.

Допустимое расхождение между повторными определениями 0,1 мг/дм³ при содержании в воде нитратного азота до 5 мг/дм³, при более высоких концентрациях 0,5 мг/дм³.

Колориметрический метод с салициловокислым натрием.

Метод основан на реакции нитратов с салициловокислым натрием

в присутствии серной кислоты с образованием соли нитросалициловой кислоты, окрашенной в желтый цвет.

Чувствительность метода 0,1 мг/дм³ нитратного азота.

Обработка результатов:

Содержание нитратов (X), мг/дм³, вычисляют по формуле в пересчете на нитратный азот:

$$X = C, \quad (1.28)$$

где C – содержание нитратов, найденное по графику, мг/дм³.

Фотометрический метод определения массовой концентрации алюминия (всех его форм: иона алюминия, тонкой взвеси гидроксида, комплексных соединений с алюминоном) осуществляется по ГОСТ 18165.

Метод основан на способности иона алюминия образовывать с алюминоном лак оранжево-красного цвета, представляющий собой комплексное соединение. Реакция осуществляется в слабокислом растворе при pH 4,50-4,65 в присутствии сульфата аммония в качестве стабилизатора окраски лака, которая фотометрируется при длине волны $\lambda=525-540$ нм.

Предел обнаружения алюминия с доверительной вероятностью $P = 0,95$ составляет 0,02 мг/дм³ при объеме пробы 25 см³. Диапазон измеряемых концентраций 0,04-0,56 мг/дм³.

Метод отбора проб:

Пробы отбирают по ГОСТ Р 51593-2000. Объем пробы воды для двух параллельных определений должен быть не менее 100 см³. Пробу сразу консервируют добавлением концентрированной соляной кислоты из расчета 3 см³ на 1000 см³ пробы и анализируют не ранее чем через 15-20 мин. Пробу хранят не более 3 сут.

В тех случаях, когда анализируют фторированную питьевую воду, пробу отбирают до введения фторирующего реагента.

Обработка результатов:

По градуировочному графику или по уравнению регрессии находят (непосредственно или с учетом разбавления, если анализировалась проба объемом менее 25,0 см³) массовую концентрацию алюминия в воде в мг/дм³. За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений.

Погрешность определения, выраженная через относительное среднеквадратическое отклонение, при концентрации алюминия 0,15-0,1 мг/дм³ и менее составляет не более 25%; при кон-

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

концентрации $0,2 \text{ мг/дм}^3$ и более погрешность определения не выше 10% при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Относительное расхождение между результатами анализа параллельных проб (Δ_r) в процентах вычисляют по формуле

$$\Delta_r = \frac{2(C_1 - C_2)}{C_1 + C_2} \cdot 100, \quad (1.29)$$

где C_1 – больший результат из двух параллельных определений, мг/дм^3 ;

C_2 – меньший результат из двух параллельных определений, мг/дм^3 .

Результат считают удовлетворительным, если Δ_r не превышает допустимых значений относительного расхождения, равных с доверительной вероятностью $P = 0,95$ 70% ($2,77 \cdot 25\%$) при концентрации алюминия менее $0,15$ – $0,1 \text{ мг/дм}^3$ и не выше 28% ($2,77 \cdot 10\%$) при концентрации $0,2 \text{ мг/дм}^3$ и более ($2,77$ – значение студентизированного размаха при $P = 0,95$ и числе параллельных определений 2). Систематическую составляющую погрешности (Δ_s) в процентах контролируют путем анализа проб с известной концентрацией алюминия и вычисляют по формуле

$$\Delta_s = \frac{\bar{c} - c_0}{c_0} \cdot 100, \quad (1.30)$$

где \bar{c} – среднееарифметическое значение найденных концентраций алюминия, мг/дм^3 ;

c_0 – действительная концентрация алюминия, мг/дм^3 .

Значение систематической составляющей погрешности должно быть не более 0,3 допустимых значений относительного расхождения результатов анализа параллельных проб.

Колориметрические методы измерения массовой концентрации общего железа приведены в ГОСТ 4011.

Методы отбора проб:

Пробы воды отбирают по ГОСТ Р 51232-98 и ГОСТ Р 51593-2000.

Объем пробы воды для измерения массовой концентрации железа должен быть не менее 200 см³.

Способы консервирования, сроки и условия хранения проб воды, предназначенных для измерения массовой концентрации общего железа, определяют по ГОСТ 24481.

Измерение массовой концентрации общего железа с сульфосалициловой кислотой. Метод основан на взаимодействии ионов железа в щелочной среде с сульфосалициловой кислотой с образованием окрашенного в желтый цвет комплексного соединения. Интенсивность окраски, пропорциональную массовой концентрации железа, измеряют при длине волны 400–430 нм. Диапазон измерения массовой концентрации общего железа без разбавления пробы 0,10–2,00 мг/дм³. В этом интервале суммарная погрешность измерения с вероятностью $P=0,95$ находится в пределах 0,01–0,03 мг/дм³.

Измерение массовой концентрации общего железа с ортофенантролином. Метод основан на реакции ортофенантролина с ионами двухвалентного железа в области pH 3–9 с образованием комплексного соединения, окрашенного в оранжево-красный цвет. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации железа. Восстановление железа до двухвалентного проводится в кислой среде гидроксиламином. Окраска развивается быстро при pH 3,0–3,5 в присутствии избытка фенантролина и устойчива в течение нескольких дней. Диапазон измерения массовой концентрации общего железа без разбавления пробы 0,05–2,0 мг/дм³. В этом интервале суммарная погрешность измерения с вероятностью $P = 0,95$ находится в пределах 0,01–0,02 мг/дм³.

Измерение массовой концентрации общего железа с 2,2-дипиридиллом. Метод основан на взаимодействии ионов двухвалентного железа с 2,2-дипиридиллом в области pH 3,5–8,5 с образованием окрашенного в красный цвет комплексного соединения. Интенсивность окраски пропорциональна массовой концентрации железа. Восстановление трехвалентного железа до двухвалентного проводится гидроксиламином. Окраска развивается быстро и устойчива в течение нескольких дней. Диапазон измерения массовой концентрации общего железа без разбавления пробы 0,05–2,00 мг/дм³.

В этом интервале суммарная погрешность измерения с вероятностью $P = 0,95$ находится в пределах 0,01–0,03 мг/дм³.

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

Обработка результатов:

Массовую концентрацию железа (X) в анализируемой пробе, мг/дм³, с учетом разбавления вычисляют по формуле

$$X = \frac{c \cdot 50}{V}, \quad (1.31)$$

где c – концентрация железа, найденная по градуировочному графику, мг/дм³;

V – объем воды, взятый для анализа, см³;

50 – объем, до которого разбавлена проба, см³.

За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных измерений, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 25% при массовой концентрации железа на уровне предельно допустимой. Результат округляют до двух значащих цифр.

Сходимость результатов анализа (A) в процентах вычисляют по формуле

$$A = \frac{2(A_1 - A_2)}{A_1 + A_2} \cdot 100, \quad (1.32)$$

где A_1 – больший результат из двух параллельных измерений;

A_2 – меньший результат из двух параллельных измерений.

Методы определения содержания *сульфатов* приведены в ГОСТ 4389.

Методы отбора проб:

Пробы воды отбирают по ГОСТ Р 51232-98 или ГОСТ Р 51593-2000.

Объем пробы воды для определения содержания сульфатов должен быть не менее 500 см³.

Пробы, предназначенные для определения содержания сульфатов, не консервируют.

Весовой метод (арбитражный). Определение содержания

сульфатов основано на осаждении в кислой среде ионов SO_4^{2-} хлористым барием в виде сернокислого бария. Точность определения ± 2 мг/дм³ SO_4^{2-} .

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

Подсчет результатов:

Содержание сульфатов (X), мг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(a - b) \cdot 0,4115 \cdot 1000}{V}, \quad (1.33)$$

где a – масса тигля с осадком, мг;

b – масса тигля, мг;

0,4115 – коэффициент для пересчета BaSO₄ на SO₄²⁻;

V – объем воды, взятый для определения, см³.

Турбидиметрический метод. Метод основан на определении сульфат-иона в виде BaSO₄ в солянокислой среде с помощью гликолевого реагента. Гликоль, введенный в реакцию смесь при осаждении сульфата бария, стабилизирует образующуюся суспензию BaSO₄ и делает возможным турбидиметрическое определение сульфатов. Чувствительность метода 2 мг/дм³ SO₄²⁻.

Комплексонометрический метод. Метод основан на осаждении ионов SO₄²⁻ хлористым барием. Осадок сернокислого бария растворяют в титрованном растворе трилона Б, избыток которого определяют титрованием раствором хлористого магния. Количество трилона Б, израсходованное на растворение сернокислого бария, эквивалентно количеству сульфат-ионов во взятом объеме воды. Точность метода ±2,0 мг/дм³ SO₄²⁻.

Оптимальные интервалы концентраций для комплексонометрического определения сульфат-ионов находятся в пределах 5–25 мг.

Подсчет результатов:

Содержание сульфатов (X), мг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(nK - mK_1) \cdot 2,4 \cdot 1000}{V}, \quad (1.34)$$

где n – количество прибавленного раствора трилона Б, см³;

K – поправочный коэффициент к нормальности раствора трилона Б;

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

m – количество раствора хлористого магния, израсходованное на титрование, см^3 ;

K_1 – поправочный коэффициент к нормальности раствора хлористого магния;

V – объем исследуемой воды, взятый для определения, см^3 .

При содержании в воде сульфатов SO_4^{2-} больше 250 мг/дм^3 пробу воды необходимо разбавить.

При содержании сульфатов меньше 50 мг/дм^3 необходимо брать для определения больший объем испытуемой воды и концентрировать его.

Допустимые расхождения между повторными определениями сульфатов: 3–5 мг/дм^3 , если их содержание не превышает 25 мг/дм^3 ; 5–10 мг/дм^3 , если их содержание не превышает 25–300 мг/дм^3 ; при более высоких концентрациях – 3% отн.

Методы определения *фторидов* (фотометрия, потенциометрия с ионоселективным электродом) приведены в ГОСТ 4386:

фотометрический метод с лантанализаринкомплексом в водной среде – вариант А (предел обнаружения с доверительной вероятностью $P=0,95$ равен 0,04 мг/дм^3 при объеме пробы 25 см^3 , диапазон измеряемых концентраций 0,05–1,0 мг/дм^3);

фотометрический метод с лантанализаринкомплексом в водно-ацетоновой среде – вариант Б (предел обнаружения с доверительной вероятностью $P=0,95$ составляет 0,02 мг/дм^3 при объеме пробы 25 см^3 , диапазон измеряемых концентраций 0,04–0,60 мг/дм^3);

потенциометрический метод определения суммарной концентрации фторидов с использованием фторидного ионселективного электрода (предел обнаружения с доверительной вероятностью $P=0,95$ равен 0,02 мг/дм^3 , диапазон измеряемых концентраций без разбавления пробы 0,10–190 мг/дм^3).

Фотометрическое определение фторидов. Вариант А. Метод основан на способности фторид-иона образовывать растворимый в воде тройной комплекс сиренево-синего цвета, в состав которого входят лантан, ализаринкомплексон и фторид. Интенсивность окраски раствора фотометрируют при длине волны $\lambda=(600\pm 10)$ нм.

Определению фторида сильно мешают алюминий и железо, связывая его в комплекс и занижая результаты. Допустимая массовая концентрация алюминия не выше 0,2 мг/дм^3 , железа – не выше 0,7 мг/дм^3 .

Метод отбора проб:

Отбор проб – по ГОСТ Р 51593-2000. Объем пробы воды для двух параллельных определений должен быть не менее 100 см³. Пробы отбирают в полиэтиленовую посуду и не консервируют. Хранят в холодильнике и анализируют не позднее чем через 3 сут.

Обработка результатов:

За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений.

Концентрацию фторидов в добавке (c), мг/дм³, вычисляют по формуле

$$C = c_2 - c_1 \quad (1.35)$$

где c_1 – концентрация фторидов в анализируемой пробе, мг/дм³;

c_2 – концентрация фторидов в анализируемой пробе с введенной добавкой, мг/дм³.

Погрешность определения (Δ) в процентах вычисляют по формуле

$$\Delta = \frac{\bar{c} - c_0}{c_0} \cdot 100, \quad (1.36)$$

где \bar{c} – среднеарифметическое результатов двух параллельных определений концентрации фторидов в добавке, мг/дм³;

c_0 – действительная концентрация фторидов в введенной добавке, мг/дм³.

Результат считают удовлетворительным, если найденное значение погрешности не превышает 25-30% с $P=0,95$ при массовой концентрации фторидов 0,05-0,15 мг/дм³ и 7% при концентрации 0,2 мг/дм³ и более.

Фотометрическое определение фторидов. Вариант Б. Метод основан на том же принципе, что и вариант А, но для повышения оперативности измерения оптической плотности определение проводят в водно-ацетоновой среде, в которой полнота развития окраски тройного комплекса лантана, ализаринкомплексона и фторида достигается через 15 мин. Определение фторид-иона с

приводимой погрешностью возможно при тех же массовых концентрациях алюминия и железа, что и в варианте А.

Обработка результатов:

За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений.

Погрешность определяют, как указано в предыдущем методе. Результат считают удовлетворительным, если найденное значение погрешности не превышает 10% с $P=0,95$ для всего диапазона концентраций фторид-ионов.

Потенциометрическое определение фторидов. Метод позволяет определять суммарную концентрацию фторидов (всех его форм: иона фтора, его комплексных соединений). Для определения используют электродную систему, состоящую из фторидного ионселективного электрода и вспомогательного хлор-серебряного электрода. Измерение потенциала фторидного электрода проводят высокоомным рН-метром-милливольтметром, заменив стеклянный электрод на фторидный, или прибором иономером.

С указанными погрешностями (при использовании буферного раствора, содержащего этанол) определение возможно при массовой концентрации алюминия не более 40 мг/дм^3 и железа не более 40 мг/дм^3 .

За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений.

Погрешность определяют, как указано в методе А.

Результат считают удовлетворительным, если найденное значение погрешности не превышает 25-30% с $P=0,95$ при массовой концентрации фторидов $0,1-0,15 \text{ мг/дм}^3$; 15% при концентрации $0,2-0,5 \text{ мг/дм}^3$ и 7% при концентрации фторидов более $0,5 \text{ мг/дм}^3$.

Таблица 1.16

pF	мг/дм ³								
5,28	0,10	4,74	0,35	4,30	0,95	3,86	2,62	3,42	7,22
5,24	0,11	4,72	0,36	4,28	1,00	3,84	2,76	3,40	7,56
5,20	0,12	4,70	0,38	4,26	1,05	3,82	2,87	3,38	7,92
5,16	0,13	4,68	0,40	4,24	1,09	3,80	2,90	3,36	8,30
5,13	0,14	4,66	0,42	4,22	1,15	3,78	3,15	3,34	8,68
5,10	0,15	4,64	0,44	4,20	1,20	3,76	3,31	3,32	9,10
5,07	0,16	4,62	0,46	4,18	1,26	3,74	3,46	3,30	9,52
5,04	0,17	4,60	0,48	4,16	1,31	3,72	3,63	3,28	9,975
5,02	0,18	4,58	0,50	4,14	1,38	3,70	3,80	3,26	10,45
5,00	0,19	4,56	0,52	4,12	1,44	3,68	3,97	3,24	10,93
4,98	0,20	4,54	0,55	4,10	1,51	3,66	4,16	3,22	11,46
4,96	0,21	4,52	0,57	4,08	1,58	3,64	4,35	3,20	11,99
4,94	0,22	4,50	0,60	4,06	1,65	3,62	4,56	3,18	12,56
4,92	0,23	4,48	0,63	4,04	1,73	3,60	4,77	3,16	13,15
4,90	0,24	4,46	0,66	4,02	1,81	3,58	4,99	3,14	13,78
4,88	0,25	4,44	0,69	4,00	1,90	3,56	5,23	3,12	14,42
4,86	0,26	4,42	0,72	3,98	2,00	3,54	5,47	3,10	15,09
4,84	0,27	4,40	0,76	3,96	2,09	3,52	5,74	3,08	15,81
4,82	0,28	4,38	0,79	3,94	2,19	3,50	6,00	3,06	16,55
4,80	0,29	4,36	0,83	3,92	2,28	3,48	6,29	3,04	17,33
4,78	0,32	4,34	0,87	3,90	2,39	3,46	6,59	3,02	18,15
4,76	0,33	4,32	0,92	3,88	2,50	3,44	6,89	3,00	19,00

Методы определения содержания *хлоридов (хлор-иона)* приведены в ГОСТ 4245.

Определение содержания хлор-иона в питьевой воде производят:

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

при содержании хлор-иона от 10 мг/дм³ и выше титрованием азотнокислым серебром в присутствии хромовокислого калия в качестве индикатора;

при содержании хлор-иона до 10 мг/дм³ титрованием азотно-кислой ртутью в присутствии индикатора дифенилкарбазона.

Методы отбора проб:

Отбор проб производят по ГОСТ Р 51232-98 и ГОСТ Р 51593-2000.

Объем пробы воды для определения содержания хлоридов должен быть не менее 250 см³.

Пробы воды, предназначенные для определения хлоридов, не консервируют.

Определение содержания хлор-иона титрованием азотнокислым серебром. Метод основан на осаждении хлор-иона в нейтральной или слабощелочной среде азотнокислым серебром в присутствии хромовокислого калия в качестве индикатора. После осаждения хлорида серебра в точке эквивалентности образуется хромовокислое серебро, при этом желтая окраска раствора переходит в оранжево-желтую. Точность метода 1-3 мг/дм³.

Обработка результатов:

Содержание хлор-иона (X), мг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{v \cdot K \cdot g \cdot 1000}{V}, \quad (1.37)$$

где v – количество азотнокислого серебра, израсходованное на титрование, см³;

K – поправочный коэффициент к титру раствора нитрата серебра;

g – количество хлор-иона, соответствующее 1 см³ раствора азотнокислого серебра, мг; V – объем пробы, взятый для определения, см³.

Расхождения между результатами повторных определений при содержании Cl от 20 до 200 мг/дм³ – 2 мг/дм³; при более высоком содержании – 2 отн. %.

Определение содержания хлор-иона в воде титрованием азотнокислой ртутью в присутствии индикатора дифенилкарбазона. Хлориды титруют в кислой среде раствором азотнокислой ртути в присутствии дифенилкарбазона, при этом образуется раствори-

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

мая, почти диссоциирующая хлорная ртуть. В конце титрования избыточные ионы ртути с дифенилкарбазоном образуют окрашенное в фиолетовый цвет комплексное соединение. Изменение окраски в эквивалентной точке выражено четко, в связи с этим конец титрования определяется с большой точностью. Точность метода 0,5 мг/дм³.

Обработка результатов:

Содержание хлор-иона (X), мг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{v \cdot 0,5 \cdot K \cdot 1000}{V}, \quad (1.38)$$

где v – количество азотнокислой ртути, израсходованное на титрование, см³;

K – поправочный коэффициент к титру раствора азотнокислой ртути;

V – объем воды, взятый для определения, см³.

Расхождения между результатами повторных определений при содержании Cl в воде до 10 мг/дм³ – 0,5 мг/дм³.

Методы определения вредных химических веществ, поступающих и образующихся в процессе обработки воды, приведены в табл. 1.17.

Таблица 1.17

Методы определения вредных химических веществ, поступающих и образующихся в процессе обработки воды

Наименование показателя	Метод определения, обозначение НД
Хлор остаточный свободный	Титриметрия (ГОСТ 18190)
Хлор остаточный связанный	Титриметрия (ГОСТ 18190)
Хлороформ (при хлорировании воды)	Газожидкостная хроматография
Озон остаточный	Титриметрия (ГОСТ 18301)
Формальдегид (при озонировании воды)	Фотометрия Флуориметрия
Полиакриламид	Фотометрия (ГОСТ 19355)
Активированная кремнекислота (по Si)	Фотометрия
Полифосфаты (по PO ₄ ³⁻)	Фотометрия (ГОСТ 18309)

Остаточной хлор – хлор, остающийся в воде после хлорирования в виде свободного или связанного хлора или в обоих видах сразу.

Свободный хлор – хлор, присутствующий в воде в виде хлорноватистой кислоты или (и) гипохлорит-иона.

Связанный хлор – хлор, присутствующий в воде в виде хлораминов.

Методы определения содержания остаточного активного хлора

Методы определения содержания остаточного активного хлора основаны на титриметрии по ГОСТ 18190, в котором приведены необходимые аппаратура, материалы и реактивы, описана последовательность подготовки к анализу и его проведения.

Методы отбора проб:

Пробы воды отбирают по ГОСТ Р 51593-2000 и ГОСТ Р 51232-98.

Объем пробы воды для определения содержания активного хлора не должен быть менее 500 см³.

Пробы воды не консервируют. Определение следует проводить немедленно после отбора пробы.

1. Йодометрический метод. Метод основан на окислении йодида активным хлором до йода, который титруют тиосульфатом натрия. Озон, нитриты, окись железа и другие соединения в кислом растворе выделяют йод из йодистого калия, поэтому пробы воды подкисляют буферным раствором с pH 4,5.

Йодометрический метод предназначен для анализа воды с содержанием активного хлора более 0,3 мг/дм³ при объеме пробы 250 см³. Метод может быть рекомендован также для окрашенных и мутных вод.

Обработка результатов:

Содержание суммарного остаточного хлора (X), мг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{v \cdot K \cdot 0,177 \cdot 1000}{V}, \quad (1.39)$$

где v – количество 0,005 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование, см;

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

K – поправочный коэффициент нормальности раствора тиосульфата натрия;

0,177 – содержание активного хлора, соответствующее 1 см³ 0,005 н. раствора тиосульфата натрия;

V – объем пробы воды, взятый для анализа, см³.

Поправочный коэффициент (K) (0,01; 0,005 н. растворов серноватистокислорого натрия) вычисляют по формуле

$$K = \frac{10}{V}, \quad (1.40)$$

где v – количество серноватистокислорого натрия, израсходованное на титрование, см.

2. *Метод определения свободного остаточного хлора титрованием метиловым оранжевым.* Метод основан на окислении свободным хлором метилового оранжевого, в отличие от хлораминов, окислительный потенциал которых недостаточен для разрушения метилового оранжевого.

Обработка результатов:

Содержание свободного остаточного хлора (X_1), мг/дм³, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{0,04 + (v \cdot 0,0217) \cdot 1000}{V}, \quad (1.41)$$

где v – количество 0,005%-го раствора метилового оранжевого, израсходованное на титрование, см;

0,0217 – титр раствора метилового оранжевого;

0,04 – эмпирический коэффициент;

V – объем воды, взятый для анализа, см³.

По разности между содержанием суммарного остаточного хлора, определенного йодометрическим методом, и содержанием свободного остаточного хлора, определенного методом титрования метиловым оранжевым, находят содержание хлораминового хлора (X_2):

$$X_2 = X - X_1, \quad (1.42)$$

3. *Метод раздельного определения свободного хлора, связанного монохлорамина и дихлорамина по методу пейлина.* Метод основан на способности разных видов хлора превращать в определенных условиях восстановленную бесцветную форму диэтилпарафенилендиамина в полуокисленную окрашенную форму, которую восстанавливают опять до бесцветной ионами двухвалентного железа. Используется серия титрований раствором соли Мора для определения свободного хлора, монохлорамина и дихлорамина в присутствии диэтилпарафенилендиамина как индикатора. Свободный хлор образует окраску индикатора в отсутствие йодистого калия, монохлорамин дает окраску в присутствии очень маленьких количеств йодистого калия (2-3 мг), а дихлорамин образует окраску лишь в присутствии больших количеств KI (около 1 г) и при стоянии раствора в течение 2 мин. По количеству раствора соли Мора, израсходованному на титрование, определяют содержание того вида активного хлора, за счет которого образуется окрашенная форма индикатора.

Обработка результатов:

Содержание суммарного остаточного активного хлора (X_3), мг/дм³, вычисляют по формуле

$$X_3 = A + B + C, \quad (1.43)$$

где A – содержание свободного хлора, мг/дм³;
 B – содержание монохлорамина, мг/дм³;
 C – содержание дихлорамина, мг/дм³.

Йодометрический метод определения содержания остаточного озона

Определение основано на окислении озоном йодида до йода, который титруют раствором серноватистокислового натрия. Чувствительность метода 0,05 мг/дм³ О₃.

Метод определения содержания остаточного озона основан на титриметрии по ГОСТ 18301, в котором приведены необходимые аппаратура, материалы и реактивы, описана последовательность подготовки к анализу и его проведения.

Методы отбора проб:

Пробы воды отбирают по ГОСТ Р 51232-98 и ГОСТ Р 51593-2000.

Объем пробы воды для определения содержания остаточного озона не должен быть менее 1 дм³.

Пробы воды, предназначенные для определения остаточного озона, не консервируют. Определение следует проводить сразу же после отбора пробы. Устойчивость растворов остаточного озона падает с повышением температуры и pH.

Обработка результатов:

Содержание озона (X), мг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(a - b)K \cdot H \cdot 24 \cdot 1000}{V}, \quad (1.44)$$

где a – количество раствора серноватистокислового натрия, израсходованное на титрование пробы, см³;

b – количество раствора серноватистокислового натрия, израсходованное на титрование холостой пробы, см³;

K – поправочный коэффициент к нормальности раствора серноватистокислового натрия;

H – нормальность раствора серноватистокислового натрия;

24 – содержание озона, соответствующее 1 см³ 1 н. раствора серноватистокислового натрия, мг;

V – объем пробы, взятый для определения, см³.

Поправочный коэффициент (K) определяют по формуле

$$K = \frac{10}{a}, \quad (1.45)$$

где a – количество серноватистокислового натрия, пошедшее на титрование, см³.

Методы определения

массовой концентрации полиакриламида

Метод определения массовой концентрации полиакриламида основан на фотометрии по ГОСТ 19355, в котором приведены необходимые аппаратура, материалы и реактивы, описана последовательность подготовки к анализу и его проведения.

Адсорбционно-фотометрический метод для определения в диапазоне 0,5–3 мг/дм³ и седиментационный метод – при массовой концентрации полиакриламида 0,02–0,1 мг/дм³. Для опреде-

ления полиакриламида в диапазоне 0,1–0,5 мг/дм³ используется седиментационный метод с предварительным разбавлением пробы.

1. *Адсорбционно-фотометрический метод.* Метод основан на щелочном гидролизе полиакриламида, адсорбции образующейся полиакриловой кислоты карбонатом кальция с последующим ком-плексообразованием полиакриловой кислоты с красителем метиленовым голубым, элюировании сорбированного количества красителя водой и измерении оптической плотности водного раствора при $\lambda=630-670$ нм. Предел обнаружения полиакриламида 0,2 мг/дм³. Диапазон измерения массовой концентрации полиакриламида 0,5–3 мг/дм³. Погрешность определения для всего диапазона $\pm 25\%$ для принятой вероятности $P=0,95$.

Мешающее влияние катионов кальция, магния и тяжелых металлов устраняют добавлением трилона Б (комплексона III).

Обработка результатов:

Массовую концентрацию полиакриламида в воде (C), мг/дм³, вычисляют по формуле

$$C = \frac{m \cdot 100 \cdot K}{V_1 \cdot V_2}, \quad (1.46)$$

где m – количество полиакриламида, найденное по графику, мкг;

100 – вместимость мерной колбы, см³;

K – поправочный коэффициент для приведения концентрации рабочего раствора полиакриламида к массовой концентрации точно 50 мг/дм³; он равен уточненной концентрации основного раствора, деленной на 2500;

V_1 – объем пробы, взятый для анализа, 50 см³;

V_2 – объем аликвотной части, перенесенной в колонку для сорбции, 20 см³.

За окончательный результат анализа принимают средне-арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать допустимого расхождения, равного $\pm 25\%$ при массовой концентрации полиакриламида более 1 мг/дм³ и $\pm 36\%$ при массовой концентрации 1 мг/дм³ и ниже при доверительной вероятности 0,95.

Допускаемое расхождение результатов A , %, вычисляют по формуле

$$A = \frac{2(P_1 - P_2)}{P_1 + P_2} \cdot 100, \quad (1.47)$$

где P_1 – больший результат из двух параллельных определений;
 P_2 – меньший результат из двух параллельных определений.

2. *Седиментационный метод.* Метод основан на ускорении седиментации каолина, который вносят в воду, содержащую полиакриламид. Через 20 мин, после некоторого отстаивания суспензии каолина, фотокolorиметрически измеряют остаточную мутность осветленного слоя анализируемой жидкости. Предел обнаружения полиакриламида 0,01 мг/дм³. Диапазон измерения массовой концентрации полиакриламида 0,02-0,01 мг/дм³. Погрешность определения при массовой концентрации выше 0,03 мг/дм³ не более $\pm 25\%$ при доверительной вероятности 0,95. При массовой концентрации 0,03 мг/дм³ и ниже погрешность определения 60%.

Мешающее влияние солевого фона питьевой воды устраняют использованием фонового (холостого) раствора. Холостой раствор, на фоне которого строят градуировочный график, представляет собой воду, отобранную на водоочистных сооружениях до введения полиакриламида. Содержащиеся в воде взвешенные вещества удаляют фильтрованием через бумажный или мембранный фильтр.

Обработка результатов:

Массовую концентрацию полиакриламида в воде (C), мг/дм³, вычисляют по формуле

$$C = \frac{m \cdot 50 \cdot K}{V}, \quad (1.48)$$

где m – массовая концентрация полиакриламида, найденная по градуировочному графику, мг/дм³;

50 – объем раствора в мерной колбе, см³;

K – поправочный коэффициент для приведения концентрации рабочего раствора полиакриламида к массовой концентрации точно 50 мг/дм³; он равен уточненной концентрации основного раствора, деленной на 2500;

V – объем пробы, взятый для анализа, см³.

Если пробу предварительно не разбавляли, то

$$C = m \cdot K \quad (1.49)$$

Допускаемое расхождение результатов A , %, вычисляют по формуле

$$A = \frac{2(P_1 - P_2)}{P_1 + P_2} \cdot 100, \quad (1.50)$$

где P_1 – больший результат из двух параллельных определений;

P_2 – меньший результат из двух параллельных определений.

Колориметрический метод определения полифосфатов

Метод определения полифосфатов основан на фотометрии по ГОСТ 18309, в котором приведены необходимые аппаратура, материалы и реактивы, описана последовательность подготовки к анализу и его проведения.

Колориметрический метод основан на гидролизе полифосфатов в кислой среде, при котором они переходят в растворенные ортофосфаты, определяемые колориметрическим методом в виде фосфорно-молибденового комплекса, окрашенного в синий цвет. В отдельной пробе определяют ортофосфаты, первоначально бывшие в воде, содержание которых вычитают из результата, полученного при определении полифосфатов. Чувствительность метода составляет 0,01 мг/дм³.

Методы отбора проб:

Пробы воды отбирают по ГОСТ Р 51232-98 и ГОСТ Р 51593-2000.

Объем пробы воды для определения содержания полифосфатов должен быть не менее 500 см³. Пробы воды отбирают в хорошо выщелоченные склянки с притертыми пробками. Если анализ в день отбора проб не проведен, воду консервируют добавлением 2-4 см³ хлороформа на 1 дм³ воды.

Обработка результатов:

Содержание неорганических растворенных ортофосфатов (X), мг/дм³, определяют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50}{V}, \quad (1.51)$$

где C – содержание ортофосфатов, найденное по калибровочному графику, мг/дм³;
 50 – приведение объема исследуемой воды к 50 см³;
 V – объем исследуемой воды, взятый для определения, см³.
 Содержание гидролизующихся полифосфатов (X_1), мг/дм³, определяют по формуле

$$X_1 = \frac{C_1 \cdot 100}{V} - X, \quad (1.52)$$

где C_1 – содержание полифосфатов, найденное по калибровочному графику, мг/дм³;
 100 – приведение объема исследуемой воды к 100 см³;
 V – объем исследуемой воды, взятый для определения, см³.
 Допустимое расхождение между повторными определениями полифосфатов – 0,01 мг/дм³, если их содержание не превышает 0,07 мг/дм³; при более высоком их содержании – 15% отн.

Окислительно-восстановительный потенциал (E_h) – мера химической активности элементов или их соединений в обратимых химических процессах, связанных с изменением заряда ионов в растворах. Значения окислительно-восстановительных потенциалов выражаются в вольтах (милливольтах).

В природной воде значение E_h колеблется от – 400 до + 700 мВ, определяется всей совокупностью происходящих в ней окислительных и восстановительных процессов и в условиях равновесия характеризует среду сразу относительно всех элементов, имеющих переменную валентность.

Изучение редокс-потенциала позволяет выявить природные среды, в которых возможно существование химических элементов переменной валентностью в определенной форме, а также выделить условия, при которых возможна миграция металлов [13, 14].

Различают несколько основных типов геохимических обстановок в природных водах [15]:

окислительную – характеризуемую значениями $E_h > + (100 - 150)$ мВ, присутствием свободного кислорода, а также цело-

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

го ряда элементов в высшей форме своей валентности (Fe^{3+} , Mo^{6+} , As^{5-} , V^{5+} , U^{6+} , Sr^{4+} , Cu^{2+} , Pb^{2+});

переходную окислительно-восстановительную – определяемую величинами $E_h + (100-0)$ мВ, неустойчивым геохимическим режимом и переменным содержанием сероводорода и кислорода. В этих условиях протекает как слабое окисление, так и слабое восстановление целого ряда металлов;

восстановительную – характеризуемую значениями $E_h < 0$. В подземных водах присутствуют металлы низких степеней валентности (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{4+} , V^{4+} , U^{4+}), а также сероводород.

Окислительно-восстановительный потенциал E_h в общем виде выражается следующим уравнением [16]:

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (1.53)$$

где E_0 – стандартный потенциал;

R – газовая постоянная (8,314 Дж/град);

F – число Фарадея (96 500 кулонов);

n – число электронов, участвующих в процессе;

$[Ox]$ – активность вещества в окисленной форме;

$[Red]$ – активность вещества в восстановленной форме.

Окислительно-восстановительную характеристику системы в данных условиях можно получить по соотношению молярных или ионных активностей окисной и заокисной форм любого вещества, содержащегося в среде, так как при установлении подвижного физико-химического равновесия в данной системе имеет место следующее соотношение:

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{[Mn^{4+}]}{[Mn^{2+}]} = \frac{[S]}{[S^{2-}]} = \frac{[X^{3+}]}{[X^{2+}]} = \frac{[H^+]^2}{[H_2]} \quad (1.54)$$

На практике чаще всего пользуются отношением между ионами водорода и молекулярным водородом. Окислительно-восстановительный потенциал (E_h) для этой пары примет следующий вид:

$$E_h = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^2}{[H_2]}, \quad (1.55)$$

E_0 – стандартный потенциал для водорода – равен 0. Показатель степени 2 говорит о том, что в процессе участвуют два электрона.

При подстановке всех констант и замене натуральных логарифмов десятичными ($\ln = \frac{\lg}{0,4343}$) получают для $t=25^\circ\text{C}$ ($T=273+25$) следующее выражение:

$$E_h = 0,029 \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2]} \quad (1.56)$$

Если отрицательный логарифм концентрации водородных ионов обозначить через pH , а отрицательный логарифм давления молекулярного водорода, выраженный в атмосферах, – через rH_2 , тогда приведенная выше формула примет еще более простой вид:

$$E_h = 0,029(rH_2 - 2pH), \quad (1.57)$$

тогда

$$rH_2 = \frac{E_h}{0,029} + 2pH, \quad (1.58)$$

E_h – характеристика свободной энергии окислительно-восстановительной системы; она может быть определена измерением ЭДС, возникающей в цепи, состоящей из каломельного электрода и платиновой пластинки (электрод площадью 1 см^2), погруженной в изучаемую среду, воду или влажные осадки. Для этого можно воспользоваться любым потенциалометром, который позволяет наряду с pH измерять и ЭДС цепи. ЭДС цепи следует выражать в вольтах по отношению к нормальному водородному электроду.

Для определения r_{H_2} не существует методов измерения, и эта величина вычисляется по формуле, указанной выше. «Нейтральным» пунктом в смысле окислительно-восстановительных условий для водных растворов принимается $r_{H_2} = 28$. Эта величина определяется из уравнения диссоциации водяного пара на кислород и водород.

Для $t=18^\circ\text{C}$ молекулярное произведение воды равно $K_m=[H_2]^2[O_2]=10^{-85}$. Логарифмируя это уравнение и подставляя соответствующие значения, получим: $2r_{H_2}+r_{O_2}=85$. При эквимолекулярности водорода и кислорода $r_{H_2}=r_{O_2}$. Подставляя в формулу K_m значение r_{O_2} , получим $3r_{H_2}=85$, тогда $r_{H_2}\approx 28$.

Величина E_h зависит от давления молекулярного водорода и от концентрации его ионов. С помощью E_h можно характеризовать окислительно-восстановительные условия только при постоянном значении pH. В противоположность этому, r_{H_2} зависит только от концентрации восстановителя, поэтому r_{H_2} уже непосредственно характеризует окислительно-восстановительные условия. Например, метиленовая синь восстанавливается на 50% в пределах значения E_h от +0,32 до -0,05 В и при различных значениях pH среды. Во всех случаях $r_{H_2} = 17$.

Если окислительно-восстановительный потенциал E_h экспериментально не определен, то для данных условий его можно вычислить по формуле Нернста, используя значения pH воды и коэффициент насыщения ее растворенным кислородом.

Растворенный в воде кислород является акцептором электронов. Этот процесс протекает по следующему уравнению:



Электродный потенциал E_h этой реакции имеет следующий вид:

$$E_h = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{OH^-}}{\sqrt[4]{P_{O_2}}}, \quad (1.60)$$

где E_0 – нормальный электродный потенциал водорода;

a_{OH^-} – активность ионов гидроксила;

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

P_{O_2} – парциальное давление кислорода, растворенного в воде.

Активность ионов гидроскила связана с активностью ионов водорода ионным произведением воды: $a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}}$ или

$lg a_{OH^-} = pH - pK_w$. Подставив значения $lg a_{OH^-}$ и всех констант в уравнение E_h для $t = 25^\circ C$, получим выражение $E_h = E_0 - 0,058 pH + 0,0145 lg P_{O_2}$, по которому можно рассчитать окислительно-восстановительный потенциал воды.

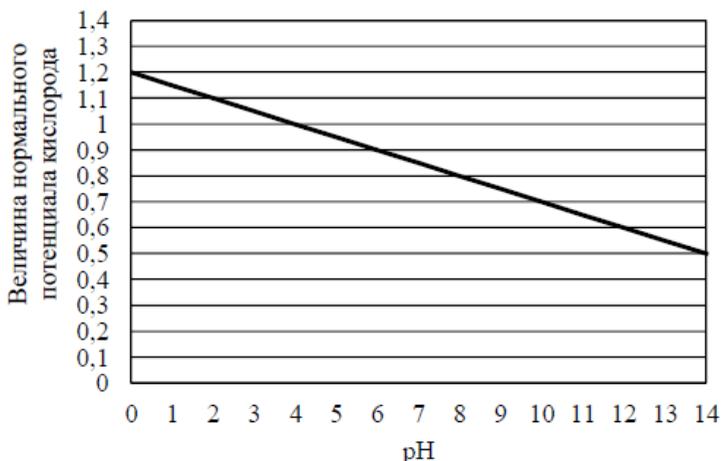


Рис. 1.1. Изменение нормального потенциала кислорода в зависимости от pH среды

Величина E_0 для кислорода является функцией pH среды, поэтому ее определяют непосредственно по графику (рис. 1.1) или по тангенсу угла наклона прямой $E_0 = f(pH)$ к оси абсцисс.

В частности, в сильно кислой среде (при $pH=0$) E_0 имеет самое высокое значение и равно 1,234 В, в нейтральной среде при $pH=7 \rightarrow E_0 = 0,825$ В, а в сильно щелочной – самое низкое значение – $E_0 = 0,407$ В. Для этих систем электродные потенциалы (E_h) соответственно равны:

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

- 1) $E_h = 1,234 - 0,058pH + 0,0145lg P_{O_2}$,
- 2) $E_h = 0,825 - 0,058pH + 0,0145lg P_{O_2}$,
- 3) $E_h = 0,407 - 0,058pH + 0,0145lg P_{O_2}$.

Следовательно, сильные окислительные свойства кислород проявляет только в кислой среде.

Пример. Рассчитать E_h и rH_2 воды реки «Н», если $pH=7,8$, а коэффициент насыщения воды кислородом равен 90% (при расчетах кислород приводится к нормальным условиям).

Решение. 1. Находим концентрацию растворенного кислорода для температуры $25^\circ C$, так как в формуле E_h все коэффициенты приведены к этим условиям:

$$p_{O_2} = 8,28 \cdot 0,9 = 7,45 \text{ мг/л.}$$

2. По графику (рис. 1.1) находим $E_0 = 0,779 B$.
3. Подставим числовые значения в формулу E_h :

$$E_h = E_0 - 0,058pH + 0,0145lg P_{O_2} = 0,779 - 0,058 \cdot 7,8 + 0,0145lg 7,45 = 0,339 B$$

4. Находим

$$rH_2 = \frac{E_h}{0,029} + 2pH = \frac{0,339}{0,029} + 2 \cdot 7,8 = 27,3$$

В этом примере восстановительные процессы преобладают над окислительными, что говорит о загрязнении данного участка водоема легкоразлагающимися веществами (например, хозяйственно-бытовыми сточными водами).

1.2.5. Биологические показатели качества воды

К биологическим показателям воды относится сообщество организмов, состоящее из растений и животных, взвешенных в толще воды и дрейфующих с ее потоками. Необходимыми и принятыми к определению являются следующие показатели:

водоросли. Группа одноили многоклеточных низших водных растений, включая цианобактерии;

общее микробное число (ОМЧ). Общее число мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов, способ-

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

ных образовывать колонии на питательном агаре при температуре 37 °С в течение 24 ч, видимых с увеличением в два раза;

индикаторные микроорганизмы. Условные группы микроорганизмов, присутствие которых свидетельствует о наличии антропогенного загрязнения и (или) недостаточной очистке воды;

санитарно-показательные микроорганизмы. Индикаторные микроорганизмы, свидетельствующие о возможном фекальном загрязнении и потенциальной опасности присутствия в воде возбудителей инфекционных заболеваний. К ним относятся:

общие колиформные бактерии (*ОКБ*). Общие колиформы: грамтрицательные оксидазоотрицательные не образующие спор палочки, способные расти на дифференциальных лактозных средах, ферментирующие лактозу до кислоты, альдегида и газа при температуре 37 °С в течение 24–48 ч. Индикаторная группа бактерий, указывающая на возможность фекального загрязнения воды;

термотолерантные колиформные бактерии (*ТКБ*). Термотолерантные колиформы: бактерии, обладающие признаками общих колиформных бактерий, а также способные ферментировать лактозу до кислоты, альдегида и газа при температуре 44 °С в течение 24 ч. Индикаторная группа бактерий, указывающая на фекальное загрязнение воды;

Escherichia coli. *E. coli*: аэробные и факультативно анаэробные термоустойчивые колиформные бактерии, которые ферментируют лактозу или маннитол при температуре 44 °С в течение 24 ч с образованием кислоты и газа, а также производят индол из триптофана. Индикаторная группа бактерий, включающая в себя преимущественно *E. coli* и указывающая на фекальное загрязнение воды;

сульфитредуцирующие клостридии. Спорообразующие анаэробные палочковидные бактерии, редуцирующие сульфиты до сульфидов. Широко распространены в почве, поверхностных и сточных водах, часто встречаются в фекалиях. Споры сульфитредуцирующих клостридий, являясь более устойчивыми по сравнению с вегетативными формами бактерий к воздействию неблагоприятных физических и химических факторов, используются как индикатор качества обработки при водоподготовке питьевой воды;

фекальные стрептококки. Грамположительные каталазоотрицательные полиморфные кокки, располагающиеся попарно или в

цепочках, способные расти на питательных средах с азидом натрия.

Примечания.

1. Индикаторная группа фекальных стрептококков включает в себя виды энтерококков, имеющих антиген группы Д.

2. Обнаружение фекальных стрептококков в воде, даже в отсутствие *E. coli*, указывает на фекальное загрязнение воды.

колифаги. Бактериальные вирусы, способные лизировать *E. coli* и формировать при температуре 37 °С через 18–24 ч зоны лизиса на питательном агаре.

Примечание. Благодаря сходству с кишечными вирусами человека и большой устойчивости по сравнению с индикаторными группами бактерий их рассматривают как показатели возможного вирусного загрязнения воды.

наиболее вероятное число (НВЧ). Вероятностная оценка числа микроорганизмов в определенном объеме воды, полученная из сочетания положительных и отрицательных результатов в серии объемов пробы, исследованных стандартными методами с использованием жидких питательных сред;

цисты лямблий. Временная форма существования лямблий, обеспечивающая их выживание во внешней среде, переход от одного организма-хозяина к другому.

Санитарно-микробиологическое исследование воды проводится в следующих случаях:

- при выборе источника централизованного хозяйственнопитьевого водоснабжения и периодическом контроле этого источника;

- при контроле эффективности обеззараживания питьевой воды централизованного водоснабжения;

- при наблюдении за подземными источниками централизованного водоснабжения: артезианские скважины, почвенные воды и т. д.;

- при определении состояния и степени пригодности воды источников индивидуального водопользования (колодцев, родников и т.д.);

- при наблюдении за санитарно-эпидемиологическим состоянием воды открытых водоемов: водохранилищ, прудов, озер, рек;

- при контроле эффективности обеззараживания воды плавательных бассейнов;

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

- при определении очага водных вспышек инфекционных болезней.

Все санитарно-микробиологические исследования воды регламентируются соответствующей нормативно-технической документацией (НТД) (табл. 1.18).

Таблица 1.18

Перечень нормативно-технической документации по санитарно-микробиологическому контролю воды

Названия документов	НТД
1	2
Источники централизованного хозяйственнопитьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора	ГОСТ 2761—84
Вода питьевая. Методы санитарнобактериологического анализа	ГОСТ 18963—73
Охрана природы. Гидросфера. Гигиенические требования к зонам рекреации водных объектов	ГОСТ 17.1.5.02— 80
Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества морских вод	ГОСТ 17.1.3.08— 82
Вода питьевая. Полевые методы санитарномикробиологического анализа	ГОСТ 24849-81
Вода питьевая. Отбор проб (Российский государственный стандарт)	ГОСТ Р 51593-2000
Требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников	СанПин 2.1.4.544-96
Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества	СанПин 2.1.4.559-96
Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды (4.2. Методы контроля. Биологические и микробиологические факторы.). М.: Минздрав России	МУК 4.2.1018-01

При санитарно-микробиологическом исследовании воды определяются различные показатели в зависимости от поставленной задачи и характера исследуемого объекта (табл. 1.19).

Таблица 1.19

Микробиологические показатели в зависимости от поставленной задачи и характера исследуемого объекта

Объекты исследования	Обязательные исследования	Дополнительно рекомендуемые
Вода питьевая централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения	Число колоний	E. coli
Вода питьевая при нецентрализованном использовании местных источников	БГКП*	
Вода подземных источников	Число колоний	E. coli
Вода поверхностных источников централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения в черте населенных пунктов	ЛКП**	Число колоний
Вода в водных объектах в рекреации	ЛКП	Число колоний
Вода купально-плавательных и спортивных бассейнов с пресной и морской водой	БГКП	Энтеровирусы E. coli

* – Бактерии группы кишечной палочки

** – Лактозоположительные кишечные палочки

Микробиологические нормативы качества питьевой воды представлены в табл. 1.20. В табл. 1.21 представлены требования к составу водных объектов, используемых для питьевых, хозяйственно-бытовых и рекреационных целей.

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

Таблица 1.20

Микробиологические нормативы качества питьевой воды централизованных систем питьевого водоснабжения

Показатель	Единица измерения/нормируемый объем	Норматив	Примечание
1	2	3	4
Термотолерантные колиформные бактерии (ТКБ)	КОЕ*/100 мл	Отсутствие	Проводится трехкратное исследование отобранных проб воды по 100 мл
Общие колиформные бактерии (ОКБ)	КОЕ*/100 мл	Отсутствие	То же. Превышение норматива не допускается в 95% проб, отбираемых в точках водозабора наружной и внутренней водопроводной сети в течение 12 мес., при количестве проб не менее 100 за год
Общее микробное число (ОМЧ)	КОЕ*/мл	Не более 50	Превышение норматива не допускается в 95% проб, отбираемых в точках водозабора наружной и внутренней водопроводной сети в течение 12 мес., при количестве проб не менее 100 за год
Колифаги	БОЕ*/100 мл	Отсутствие	Определение проводится только в системах водоснабжения из поверхностных источников перед подачей воды в распределительную сеть
Споры сульфитредуцирующих клостридий	Число спор в 20 мл	Отсутствие	Определение проводится при оценке эффективности технологии обработки воды
Цисты лямблий	Число цист в 50 л	Отсутствие	-

КОЕ* – колониеобразующие единицы; БОЕ** – бляшкообразующие единицы

Таблица 1.21

Общие требования к составу и свойствам воды водных объектов в контрольных створах и местах питьевого, хозяйственно-бытового и рекреационного водопользования

Показатель	Требования к воде водных объектов по категориям водопользования		Требования к сточным водам, отводимым в водные объекты
	Для питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения и для водоснабжения пищевых предприятий	Для рекреационного водопользования и в черте населенных мест	
Термотолерантные колиформные бактерии (КОЕ*/100 мл), не более	100	100	100
Общие колиформные бактерии (КОЕ*/100 мл), не более	1000	500	500
Колифаги (БОЕ*/100 мл), не более	10	10	100
Возбудители кишечных инфекций (экз./50 л)	Вода не должна содержать возбудителей кишечных инфекций		
Жизнеспособные яйца гельминтов, цисты патогенных простейших	Не должны содержаться в 25 л воды		

Отбор, хранение и транспортировка проб воды

Достоверность получаемых результатов и выводов зависит от правильности забора проб. Важным правилом является соблюдение стерильности. Вода для санитарно-бактериологического анализа забирается в объеме 0,5 л в стеклянные бутылки или флаконы, закрытые ватно-марлевыми пробками и завязанные

сверху бумажными колпачками. При необходимости исследования воды на присутствие возбудителей кишечных инфекций количество воды увеличивают до 2,5 л. Для взятия проб воды из глубины (открытых водоемов, колодцев, бассейнов и т. д.) используют специальные приборы: батометр, приборы Исаченко, Рутнера и др. Батометр представляет собой металлический каркас длиной 0,5-1,0 м. Каркас изготавливается из металла, не подвергающегося коррозии, и может компактно складываться, так как состоит из отдельных колец. Дно каркаса свинцовое и служит грузилом. Внутри устанавливают стерильную бутылку, закрытую стерильной резиновой или корковой пробкой с кольцом, к которому привязана веревка. При погружении в воду на необходимую глубину, потягивая за веревку, пробку открывают, сосуд заполняется водой, о чем свидетельствует прекращение появления пузырьков воздуха на поверхности воды. Веревку опускают, бутылку автоматически закрывается. После извлечения батометра притертую пробку заменяют стерильной ватной (которая должна быть завернута в бумагу и находиться в комплекте с батометром). Для взятия проб с большой глубины (более 30 м) можно использовать приборы Исаченко, Рутнера, Романенко-Младова. При отсутствии батометров пробу воды можно отбирать с помощью бутылки, в пробку которой монтируют две стеклянные трубки, соединенные резиновым шлангом. Одна трубка длинная и доходит до дна бутылки, другая - короткая. К резиновому шлангу привязывают веревку. Бутылку на тросе опускают в водоем и на заданной глубине, дернув за веревку, снимают резиновую перемычку со стеклянных трубок, вода начинает поступать в длинную трубку, а через короткую выходит воздух. После отбора пробы бутылку вынимают из водоема, тут же закрывают ватными пробками отверстия стеклянных трубок и отправляют на исследование. Для взятия проб питьевой воды используют склянки емкостью 0,5-1,0 л. При взятии проб воды из кранов, их предварительно обжигают пламенем горящего ватного тампона, смоченного спиртом, затем полностью открывают и в течение 10 мин воду спускают. Воду наливают в бутылки с соблюдением стерильности, не смачивая горлышко, чтобы не допустить замачивания пробки. Родниковую воду берут непосредственно из струи или из середины текущего родника, на расстоянии 10-15 см от поверхности и дна. Артезианскую и колодезную воду забирают на глубине 10-15 см от поверхности воды. Из проруби пробы отбирают на глубине 10-15 см от нижнего края льда. Из открытых водоемов, как правило,

берут серию проб на разном удалении от берега на различной глубине с учетом места водозабора и движения воды. Пробы сточных вод также забирают в стерильные бутылки. Однако объем каждой пробы может колебаться от 500 до 10 мл в зависимости от места взятия (при проверке отдельных этапов очистки, после обработки, перед сбросом в водоем) и от задач анализа. Все взятые для исследования пробы воды пронумеровываются, в сопроводительном документе должно быть указано: наименование водоема, водоисточника, его местонахождение, описание места отбора проб (для водоемов – расстояние от берега и глубина), близость источников загрязнения, быстрота течения, метеорологические условия – температура воды, воздуха, наличие осадков, ветра, волн и т. д., дата взятия пробы (час, число, месяц, год), цель исследования. Сопроводительный документ подписывается лицом, бравшим пробу, с указанием его должности.

Транспортировать воду следует в сумках-холодильниках или в ящиках с термоизолирующей прокладкой (температура в которых не более 1-2°C), предохранять от резких толчков (чтобы не замочить пробки), замерзания, действия солнечных лучей. Исследование воды должно быть проведено не позднее 2 ч с момента отбора пробы, лишь в виде исключения допускается хранение пробы до 6 ч при температуре 4-5 °С. При более длительном и неправильном хранении может наступить размножение или гибель микрофлоры.

Определение числа сапрофитных микроорганизмов (ОМЧ)

К сапрофитным микроорганизмам, населяющим водоемы, относятся мезофильные аэробы и факультативные анаэробы, способные на питательной среде образовывать колонии, видимые при увеличении в 2-5 раз. Количество микроорганизмов, вырастающих в виде колоний, соответствует степени загрязнения воды органическими веществами, что характеризует состояние воды. Поэтому общее количество сапрофитных микробов следует рассматривать как существенный косвенный показатель санитарного состояния воды.

Определение общего микробного числа воды можно проводить методом серийных десятикратных разведений с посевом на мясопептонный агар (МПА) и методом прямого микроскопического подсчета микроорганизмов в исследуемой воде.

При определении первым методом посева выращивают в зависимости от цели исследования при температуре 37 °С в течение 24 ч или при 20-22°C – 48 ч, или при обоих температур-

ных режимах параллельно. Объем воды для посева выбирают с таким расчетом, чтобы на чашках выросло не менее 20, но не более 300 колоний. Перед посевом пробы тщательно перемешивают, затем готовят 10-кратные разведения (при сильном загрязнении). Засев каждого разведения производят в количестве 1 мл глубинным способом.

После инкубации (при 20 и 37°C) подсчитывают все колонии, выросшие как на поверхности среды, так и в глубине ее. При прямом подсчете с обратной стороны дна чашки карандашом по стеклу отмечают каждую подсчитанную колонию (чтобы не учесть ее дважды). Конечный результат ОМЧ рассчитывают по формуле

$$\text{ОМЧ} = \text{КР} / V, \quad (1.61)$$

где ОМЧ – общее микробное число колонийобразующих единиц (КОЕ) микроорганизмов в 1 мл исследуемой воды;

К – количество колоний на чашке Петри;

Р – фактор разведения;

V – объем, засеваемый на чашку, мл.

Прямой микроскопический метод определения общего количества микроорганизмов (метод А.С. Разумова). Сущность метода заключается в концентрации бактерий на мембранных фильтрах (при пропускании через них исследуемой воды), последующем окрашивании эритрозином и микроскопировании. Прямой метод удобен тем, что результат, т. е. количество микроорганизмов в 1 мл воды, может быть получен в течение нескольких часов. Для фильтрования воды используют мембранные фильтры, фильтр Зейтца или специальный аппарат Долгова-Разумова. Мембранные фильтры – тонкие (0,1-0,5 мм) круглые пластинки из нитроцеллючатки или ацетилцеллюлозы диаметром 35 мм. Мембранный фильтр с окрашенными микроорганизмами высушивают и помещают на предметное стекло, предварительно капнув каплю иммерсионного масла на стекло и на фильтр, который накрывают тонким покровным стеклом. Микроскопируют с иммерсионным объективом, в окуляр вкладывают сетчатый микрометр, разделенный на мелкие квадраты. Подсчитывают микроорганизмы в 20 полях зрения (в каждом поле зрения в 4 маленьких квадратах, расположенных по диагонали). Расчет общего количества бактерий в 1 мл (X) ведется по формуле

$$X = S \cdot N \cdot 10^6 / S_1 \cdot V, \quad (1.62)$$

где S – фильтрующая площадь прибора (мм^2);
 10^6 – переводной коэффициент квадратных миллиметров в квадратные микрометры;
 N – среднее количество бактерий в одном квадрате;
 S_1 – площадь квадрата окулярного микрометра (мкм^2);
 V – объем профильтрованной воды (мл).

Определение бактерий группы кишечных палочек

Понятие «бактерии группы кишечных палочек» (БГКП) включает различных представителей семейства Enterobacteriaceae: родов *Escherichia*, *Citrobacter*, *Enterobacter*, *Klebsiella* и др. По нормативной документации к БГКП относятся грамтрицательные, не образующие спор палочки, не обладающие оксидазной активностью, ферментирующие лактозу с образованием кислоты и газа при температуре 37°C в течение 5-24 ч. По международной классификации такие микроорганизмы относят к общим колиформным бактериям (ОКБ). Они попадают в окружающую среду, в том числе и в воду, с испражнениями человека и животных, поэтому обнаружение их свидетельствует о фекальном загрязнении и эпидемической опасности в отношении кишечных инфекций. БГКП (ОКБ) можно определять двумя методами: методом мембранных фильтров и титрационным (бродильным) методом [17].

Исследование воды методом мембранных фильтров. Метод основан на фильтрации установленного объема воды через мембранные фильтры, выращивании посевов на дифференциально-диагностической среде и последующей идентификации колоний по культуральным и биохимическим признакам. При наличии в воде БГКП (ОКБ) на фильтрах появляется рост типичных для этих бактерий колоний: темно-красные с металлическим блеском или красные, розовые с красным центром, имеющие четкий отпечаток на обратной стороне фильтра. Бактерии из таких колоний окрашивают по Граму и микроскопируют.

Индекс ОКБ (БГКП) рассчитывают по формуле

$$\text{индекс} = K \cdot 1000 / V, \quad (1.63)$$

где K – количество проверенных на принадлежность к ОКБ (БГКП) колоний на фильтрах;

V – объем профильтрованной воды через фильтры, на которых велся учет.

Определение термотолерантных колиформных бактерий (ТКБ)

Из всех бактерий, входящих в состав БГКП, наибольшее санитарно-показательное значение имеют микроорганизмы рода *Escherichia*. По способности расщеплять лактозу при температуре 37°C из БГКП (ОКБ) принято выделять Гр(-) бактерии, которые способны ферментировать лактозу при температуре 44,5°C. К ним относится *E. coli*, не растущая на цитратной среде. В соответствии с международной классификацией эту группу бактерий называют *термотолерантные колиформные бактерии – ТКБ*. Число ТКБ характеризует степень фекального загрязнения воды водных объектов и косвенно определяет эпидемическую опасность в отношении возбудителей кишечных инфекций. ТКБ определяют теми же методами, как и БГКП (ОКБ), кроме последнего этапа идентификации, который проводится по ферментации лактозы на полужидкой питательной среде при 44,5°C. В случае роста на среде Эндо типичных лактозоположительных колоний, Гр(-), оксидазоотрицательных, способных ферментировать лактозу при 44,5°C, их учитывают как ТКБ.

Определение E. coli

Определение *E. coli* является дополнительным показателем для расшифровки происхождения биологической контаминации, определения свежести фекального загрязнения, при оценке качества воды в случае превышения норматива. Такое исследование проводится при периодических анализах воды, а также при неожиданных изменениях в основных показателях – индекса ОКБ, ТКБ. Группа бактерий, условно обозначаемых как *E. coli*, включает лактозоположительные кишечные палочки, ферментирующие лактозу до кислоты и газа при температуре 43–44,5 °C в присутствии ингибиторов посторонней микрофлоры и образующие индол при той же температуре. В основном это бактерии рода *Escherichia*, но могут быть отнесены в эту группу и представители других родов, обладающие такими же свойствами (например, *Citrobacter* и др.). *E. coli* определяют теми же методами: мембранных фильтров, прямого посева и титрационным. Различие – на этапе исследования свойств микроорганизмов, выросших на среде Эндо. Результат исследования выражают количеством *E. coli* в 1 л (*coli*-индекс). Метод прямого посева применяется при определении *E. coli* в сточных водах и сильно загрязненной воде водоемов.

На чашки со средой Эндо засевают по 0,1–0,5 мл пробы воды (по 4 дозы из каждой пробы), тщательно втирают шпателем и инкубируют в течение 16–18 ч при температуре 37°C. Учитывая рост характерных колоний, определяют биохимические свойства бактерий и коли-индекс [18].

Определение энтерококков

Энтерококки в последние годы привлекают к себе внимание как микроорганизмы – показатели фекального загрязнения. Они обнаруживаются в окружающей среде, куда попадают с испражнениями человека, животных, птиц, насекомых, являясь постоянными обитателями кишечника. В почве и воде они сохраняются до 6 недель, но не размножаются и не изменяют свои основные биологические свойства. Выживаемость энтерококков в воде приближается к выживаемости патогенных энтеробактерий. Они устойчивы к повышению температуры (нагревание до 55–60° С выдерживают в течение 1 ч), хорошо переносят низкую температуру, обладают значительной устойчивостью к хлору. Все это дает право считать энтерококки вторым после кишечной палочки санитарно-показательным микроорганизмом при исследовании воды. Особое значение имеет определение энтерококков в воде плавательных бассейнов как более устойчивых к действию обеззараживающих веществ, чем БГКП. Определение энтерококков проводят методом мембранных фильтров, титрационным, а при большой загрязненности воды (свыше 30 бактерий в 1 мл) – методом прямого посева. Сущность метода мембранных фильтров состоит в концентрации энтерококков из определенного объема воды на мембранных фильтрах с последующим подрачиванием микробов на специальных средах, идентификации и определении индекса энтерококков. Фильтры, через которые пропускают выбранные объемы воды, помещают в чашки Петри на среду Сланеца или желчную среду и инкубируют при температуре 37°C в течение 24 ч. На среде Сланеца вырастают характерные колонии: некрупные, выпуклые, круглые, темно-вишневые или розовые с темно-вишневым центром (окраска колоний зависит от степени восстановления ТТХ). На желчной среде колонии плоские, крупные с ровными краями, белые с кремовым или розовым оттенком, а также малиновые. Малиновый цвет характерен для колоний *S. faecalis*. Принадлежность колоний к энтерококкам подтверждается микроскопией мазков, окрашенных по Граму, и отсутствием каталазной активности. Подсчитывают количество выросших колоний и вычисляют число энтерококков в исследуемой воде исходя

из объемов воды, профильтрованных через мембранные фильтры. Общее количество колоний делят на объем воды и умножают на 1000.

Определение споровых сульфитредуцирующих клостридий

Сульфитредуцирующие клостридии (представитель этой группы микроорганизмов – *Clostridium perfringens*) спорообразующие анаэробные палочковидные микроорганизмы, редуцирующие сульфит натрия на железосульфитном агаре при температуре 44°C в течение 16–18 ч. Метод основан на выращивании посевов в железосульфитном агаре в условиях, приближенных к анаэробным, и подсчете числа черных колоний. Количественно эти микроорганизмы в воде можно определить методом мембранной фильтрации или прямым посевом. В качестве питательной среды для выделения и подсчета сульфитредуцирующих клостридий обычно используют среду Вильсона-Блера (железосульфитный агар). Применяя метод мембранной фильтрации, пробу воды определенного объема пропускают через фильтр, который затем помещается в пробирку с подготовленной расплавленной питательной средой верхней стороной внутрь (пробирка с питательной средой после посева должна быть немедленно охлаждена в холодной воде во избежание попадания воздуха) или в чашку Петри на поверхность питательной среды, которая затем заливается той же питательной средой толстым слоем. Метод прямого посева предполагает посев в стерильные пробирки 20 мл воды. Сверху посевы воды заливают горячим (75–80°C) железосульфитным агаром в количестве, превышающем объем воды в 2 раза. Среду заливают по стенке пробирки, стараясь не допустить образования пузырьков воздуха. Пробирки с посевами быстро охлаждают в стакане с холодной водой, инкубируют при 44°C в течение 24 ч. Количественному учету подлежат только те посевы, где получены изолированные колонии. Подсчитывают черные колонии, выросшие как на фильтре, так и в толще питательной среды. Результат анализа выражают числом колониеобразующих единиц (КОЕ) спор сульфит-редуцирующих клостридий в определенном объеме воды (подвергнутой анализу).

Определение бактериофагов

Присутствие бактериофагов в воде говорит о фекальном загрязнении и является индикатором или сигналом о возможном присутствии энтеровирусов. Поэтому методы определения бакте-

риофагов (в том числе и колифагов) включены в методические указания Минздрава России (2001 г.) и регламентированы Международными стандартами (ИСО 10705-1:1995; 10705-2:2000; 10705-3; 10705-4). Существует несколько методов количественного и качественного определения бактериофагов в воде. Все методы основаны на чувствительности музейных культур микроорганизмов и предполагают использование следующих тест-организмов (по международным стандартам). Соматические бактериофаги являются непатогенными для человека, однако являются устойчивыми к внешним факторам, особенно к высушиванию.

Прямой метод выявления бактериофагов. Данный метод представлен в методических указаниях МЗ РФ-МУК 4.2.671-97 и применяется при определении исследований по эпидпоказаниям или в случае необходимости получения результатов в короткие сроки. Учет результатов проводят путем подсчета и суммирования бляшек, выросших на 5-ти чашках Петри. Результаты выражают в бляшкообразующих единицах (БОЕ) на 100 мл воды. В контрольной пробе бляшки должны отсутствовать.

Санитарно-микробиологическая оценка воды

Оценка качества воды производится комплексно: по санитарно-микробиологическим показателям с учетом органолептических, гельминтологических и химических данных и регламентируется соответствующими ГОСТами, санитарными правилами и методическими указаниями. Безусловным показателем загрязненности воды является обнаружение патогенных микроорганизмов. В этом случае вода считается непригодной для любых целей. Критерии оценки качества воды разработаны дифференциально в зависимости от категории воды. При оценке питьевой воды руководствуются основным требованием: она не должна содержать патогенные бактерии и вирусы. При санитарно-бактериологической оценке воды колодцев исходят из того, чтобы в 1 л содержалось не более 10 БГКП. Показателем фекального загрязнения воды колодцев является обнаружение энтерококков. Отсутствие обеззараживания колодезной воды, возможность биологической контаминации (осадки, просачивание загрязненных ливневых и грунтовых вод и т.д.) делают ее эпидемически опасной, и поэтому требуется постоянный контроль. При обнаружении в воде энтерококков вода считается непригодной к употреблению, и колодец подлежит очистке. Если при выборе нового

источника водопользования коли – индекс воды водоема превышает 10000 в 1 л, то проводится дополнительное исследование на присутствие *E. coli* и энтерококков как показателей свежего фекального загрязнения и непосредственное обнаружение патогенных бактерий сальмонелл и шигелл. При индексе *E.coli* энтерококков более 1000 в 1 л вода водоема расценивается как загрязненная, причем контаминация считается свежей, а вода – опасной в эпидемическом отношении. В последние годы разработаны и предложены [19] дополнительные критерии оценки санитарного состояния водоемов, в которые включены показатели титра энтерококков, перфрингенс-титр и индекс бактериофагов.

2. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

2.1. Основные понятия и определения

Сточные воды – это природные воды, бывшие в употреблении и в результате этого получившие загрязнение, изменившие их химический состав и физико-химические свойства. К сточным водам относят бытовые и производственные.

Нормативно-очищенные сточные воды – сточные воды, отведение которых после очистки в водные объекты не приводит к нарушению норм качества воды в контролируемом створе или пункте водопользования.

Обработка сточных вод – воздействие на сточные воды с целью обеспечения их необходимых свойств и состава.

Очистка сточных вод – обработка сточных вод с целью разрушения или удаления из них определенных веществ.

Обеззараживание сточных вод – обработка сточных вод с целью удаления из них патогенных и санитарно-показательных микроорганизмов.

Предельно допустимый сброс вещества в водный объект ПДС – масса веществ в сточных водах, максимально допустимая к отведению с установленным режимом в данном пункте водного объекта в единицу времени с целью обеспечения норм качества воды в контрольном пункте.

Примечание. ПДС устанавливается с учетом ПДК веществ в местах водопользования, ассимилирующей способности водного объекта и оптимального распределения массы сбрасываемых веществ между водопользователями, сбрасывающими сточные воды.

Загрязняющее вещество – вещество в воде, вызывающее нарушение норм качества воды. Государственный стандарт СССР ГОСТ 25150-82 «Канализация. Термины и определения» (утв. и введен в действие постановлением Госстандарта СССР от 24 февраля 1982 г. N 805) устанавливает применяемые в науке, технике и производстве термины и определения в области канализации, которые являются обязательными для применения в документации всех видов, научно-технической, учебной и справочной литературе. Для каждого понятия установлен один стандартизованный термин. Применение терминов-синонимов стандартизованного термина запрещается [20]. Определение наиболее часто встреча-

ющихся терминов представлено в табл. 2.1 (согласно государственному стандарту).

Таблица 2.1

Термины и определения в области канализации [20]

Термин	Определение
1	2
Канализация	Отведение бытовых, промышленных и ливневых сточных вод (ГОСТ 19185-73)
Сточные воды	Воды, отводимые после использования в бытовой и производственной деятельности человека (ГОСТ 17.1.1.01-77)
Городские сточные воды	Смесь бытовых и промышленных сточных вод, допущенная к приему в городскую канализацию
Водный объект	Сосредоточение природных вод из поверхности суши либо в горных породах, имеющее характерные формы распространения и черты режима (по ГОСТ 19179-73)
Приемник сточных вод	Водный объект, в который сбрасываются сточные воды
Расход сточных вод	Объем сточных вод, протекающий в интервал времени для расчета сетей и сооружений канализации
Коэффициент неравномерности расходов сточных вод	Отношение максимального или минимального расхода к среднему расходу сточных вод за определенный интервал времени
Норма водоотведения сточных вод	Объем сточных вод в интервал времени от одного потребителя или на единицу вырабатываемой продукции
Залповый сброс сточных вод	Кратковременное поступление в канализацию сточных вод с резко увеличенным расходом и/или концентрацией загрязняющих веществ
Канализационная сеть	Система трубопроводов, каналов или лотков и сооружений на них для сбора и отведения сточных вод
Канализационный коллектор	Трубопровод наружной канализационной сети для сбора и отвода сточных вод
Выпуск сточных вод	Трубопровод, отводящий очищенные сточные воды в водный объект

Продолжение табл. 2.1

1	2
Экологическое благополучие водного объекта	Нормальное воспроизведение основных звеньев экологической системы водного объекта (к основным звеньям относятся пелагические и придонные ракообразные и рыбы) (ГОСТ 17.1.01-77)
Очистка сточных вод	Обработка сточных вод с целью разрушения или удаления из них определенных веществ (ГОСТ 17.1.01-77)
Нормативно-очищенные сточные воды	Сточные воды, отведение которых после очистки в водные объекты не приводит к нарушению норм качества воды в контролируемом створе или пункте водопользования (ГОСТ 17.1.01-77)
Загрязняющее воду вещество	Вещество в воде, вызывающее нарушение норм качества воды (ГОСТ 17.1.01-77)
Микробное загрязнение	Загрязнение вод в результате поступления патогенных и санитарно-показательных микроорганизмов (ГОСТ 17.1.01-77)
Механическая очистка сточных вод	Технологический процесс очистки сточных вод механическими и физическими методами
Биологическая очистка сточных вод	Технологические процессы очистки сточных вод, основанные на способности биологических организмов разлагать загрязняющие вещества
Химическая очистка сточных вод	Технологические процессы очистки сточных вод с применением реагентов
Глубокая очистка сточных вод	Дополнительная очистка очищенных сточных вод, обеспечивающая дальнейшее снижение содержащихся в них некоторых остаточных загрязняющих веществ
Обеззараживание сточных вод	Обработка сточных вод с целью удаления из них патогенных и санитарно-показательных микроорганизмов (ГОСТ 17.1.1.01-77)
Биохимическое потребление кислорода в сточных водах	Количество кислорода, потребляемое на биохимическое окисление содержащихся в сточных водах загрязняющих веществ в определенный интервал времени

Продолжение табл. 2.1

1	2
Аэробный процесс очистки сточных вод	Процесс разрушения органических веществ микроорганизмами в присутствии кислорода воздуха
Анаэробный процесс очистки сточных вод	Процесс разрушения органических веществ микроорганизмами при отсутствии кислорода воздуха
Осадок сточных вод	Совокупность твердых частиц с заполняющими их поры сточными водами, полученная в процессе разделения суспензии
Минерализация загрязняющих веществ в сточных водах	Превращение органических соединений, содержащихся в сточных водах, в неорганические вещества
Нагрузка по загрязняющему веществу сточных вод	Масса загрязняющих веществ сточных вод в интервал времени, отнесенная к единице поверхности или объема сооружения
Окислительная мощность очистного сооружения	Производительность очистного сооружения при биологической очистке сточных вод, выраженная в снижении загрязняющих веществ по биологическому потреблению кислорода на 1 м ³ объема сооружения в сутки
Скорость окисления загрязняющих веществ активным илом	Масса органических веществ, окисляемых 1 г беззольного вещества активного ила за 1 ч
Остаточная загрязненность сточных вод	Масса загрязняющих веществ, оставшихся в сточных водах после их очистки
Станция очистки сточных вод	Комплекс зданий, сооружений, устройств для очистки сточных вод и обработки осадка
Усреднитель сточных вод	Сооружение для выравнивания колебаний расхода, концентрации загрязняющих веществ или температуры сточных вод
Отстойник сточных вод	Сооружение для осаждения в сточных водах взвешенных веществ
Двухъярусный отстойник	Отстойник, в котором процессы отстаивания сточных вод и сбрасывания выпавшего осадка совмещены и протекают в конструктивно отдельных объемах

Продолжение табл. 2.1

1	2
Септик для очистки сточных вод	Сооружение для механической очистки сточных вод отстаиванием с анаэробным сбраживанием их осадка
Сырой осадок сточных вод	Осадок из первичных отстойников
Фильтр для очистки сточных вод	Сооружение, предназначенное для удаления из сточных вод взвешенных загрязняющих веществ, пропускаемых через фильтрующий материал
Биологическая пленка	Пленка из бактерий и других организмов на поверхности загрузки биологического фильтра, окисляющих и минерализующих загрязняющие вещества
Биологический фильтр	Сооружение для очистки сточных вод, работающее по принципу пропуска их через загрузку с биологической пленкой
Аэротенк для очистки сточных вод	Сооружение для биологической очистки сточных вод с аэрацией воздухом
Окситенк для очистки сточных вод	Сооружение для биологической очистки сточных вод с применением аэрации чистым кислородом или воздухом, обогащенным кислородом
Биологический пруд	Водоем для биологической очистки сточных вод в естественных условиях
Преаэратор	Сооружение предварительной аэрации
Активный ил	Ил, содержащий микроорганизмы, которые сорбируют и разлагают загрязняющие вещества в сточных водах
Возраст активного ила	Интервал времени, за который происходит полное обновление активного ила в сооружениях для очистки сточных вод
Прирост активного ила	Увеличение массы активного ила, образующейся в результате жизнедеятельности микроорганизмов в аэротенке
Доза активного ила	Концентрация активного ила в аэротенке
Индекс активного ила	Объем активного ила, содержащий один грамм сухого вещества после тридцатиминутного отстаивания
Нагрузка на активный ил	Масса загрязняющих веществ, приходящаяся на один килограмм сухого остатка активного ила в сутки

Окончание табл. 2.1

1	2
Рециркуляция активного ила	Возвращение активного ила из вторичного отстойника в аэротенк
Коэффициент рециркуляции активного ила	Отношение объема возвратного активного ила к среднему расходу сточных вод в аэротенке
Регенерация активного ила	Восстановление сорбционной и окислительной способности возвратного активного ила посредством аэрации
Вспухание активного ила	Всплывание активного ила на поверхность сточных вод в результате его брожения
Иловое хозяйство	Комплекс сооружений и устройств для сбора, обработки, обезвреживания, удаления и использования осадка, образующегося в процессе очистки сточных вод
Аэробная стабилизация ила	Минерализация активного ила окислением
Уплотнение осадка сточных вод	Технологический процесс снижения содержания воды в осадке сточных вод для увеличения его плотности
Сбраживание осадка сточных вод	Технологический процесс распада органических веществ осадка сточных вод в анаэробных условиях
Кондиционирование осадка	Обработка осадка перед обезвоживанием с целью улучшения его водоотдающих свойств
Метантенк для осадка сточных вод	Сооружение для анаэробного сбраживания осадка сточных вод, а также высококонцентрированных сточных вод при повышенных температурах
Иловая вода	Загрязненная вода, отделяющаяся при брожении, уплотнении и обезвоживании ила и осадка сточных вод
Термическая обработка осадка сточных вод	Обработка осадка сточных вод при высоких температурах для его обеззараживания и обезвоживания
Кек	Осадок или активный ил, обезвоженный до 60 – 85% влажности

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

В зависимости от условий образования сточные воды делятся на производственные, хозяйственно-бытовые и атмосферные (или поверхностные). Загрязняющие вещества *по физическому состоянию* можно разделить:

- на нерастворимые;
- на растворимые;
- на коллоидные примеси.

По *биохимическому составу* загрязнения делятся на минеральные, органические и биологические.

К *минеральным* относятся – песок, глина (глинистые частицы), частицы руды, шлака, минеральных солей и другие.

Органические подразделяются по своему происхождению на растительные и животные. Растительные – это остатки растений, плодов, овощей, злаков, растительного масла и т.п. Органические загрязнения животного происхождения – это физиологические выделения людей и животных, остатки тканей животных, клеевые вещества и другие.

Бактериальные и биологические вносятся главным образом бытовыми сточными водами и стоками некоторых промышленных предприятий (кожевенные заводы, фабрики первичной обработки шерсти, предприятия микробиологической промышленности и т.п.). По степени агрессивности производственные сточные воды разделяют на слабоагрессивные (слабокислые и слабощелочные), сильноагрессивные (сильнокислые и сильнощелочные) и неагрессивные.

Хозяйственно-бытовые – это сточные воды столовых, бань, прачечных, туалетов и другие. В бытовых сточных водах органические вещества в загрязнении составляют примерно 58 % и минеральные – 42 %.

Атмосферные сточные воды образуются в результате выпадения атмосферных осадков и стекания с территорий предприятий. Они загрязняются органическими и минеральными веществами. *Производственные сточные воды* образуются в результате использования воды в технологических процессах. Их количество и состав определяются типом предприятия, его мощностью, видами используемых технологических процессов, составом исходной свежей воды и местными условиями, схемой водообеспечения водоотведения промышленных предприятий.

На территории промышленных предприятий образуются сточные воды трех видов: бытовые, поверхностные и производственные.

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

Например, машиностроительные предприятия используют воду:

- охлаждение (подогрев) исходных материалов и продукции, деталей и узлов технологического оборудования;
- приготовление различных технологических растворов;
- промывка, обогащение, очистка исходных материалов или продукции;
- хозяйственно-бытовое обслуживание.

Бытовые сточные воды предприятий образуются при эксплуатации на их территории душевых, туалетов, прачечных и столовых.

Поверхностные сточные воды промышленных предприятий образуются в результате смывания дождевой, талой и поливочной водой примесей, скапливающихся на крышах и стенах производственных зданий и на территории предприятия. Основными примесями этих вод являются твердые частицы (песок, камень, стружки и опилки, пыль, сажа, остатки растений и деревьев и т.п.), нефтепродукты (масла, бензин, керосин), используемые в двигателях транспортных средств, а также органические и минеральные удобрения, используемые в заводских скверах, цветниках и теплицах.

Производственные сточные воды содержат различные примеси и подразделяются на три группы:

1. Загрязненные преимущественно минеральными примесями (металлургическая, машиностроительная, рудной угледобывающая промышленность, заводы по производству минеральных удобрений, кислот, строительных материалов).

2. Загрязненные преимущественно органическими примесями (предприятия мясной, рыбной, молочной, пищевой, целлюлознобумажной, химической, микробиологической промышленности, заводы по производству пластмасс, каучука).

3. Загрязненные минеральными и органическими примесями (предприятия нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, текстильной, легкой, фармацевтической промышленности, заводы по производству сахара, продуктов органического синтеза, витаминов, консервов).

Большое количество забираемой для обеспечения промышленных предприятий воды возвращается в водоемы с различной степенью загрязнения.

2.2. Основные показатели качества сточных вод

Определять состав сточных вод необходимо как исходных, так и очищенных. Ход очистки сточных вод контролируют, определяя показатели сточных вод.

Хозяйственно-бытовые сточные воды при поступлении на очистные сооружения контролируют по показателям.

Выбор способа очистки обычно определяется видом и концентрацией преобладающих примесей сточных вод: механических (взвешенных), растворенных и органических, именно поэтому состав исходных сточных вод следует изучить до определения методов очистки и расчета параметров сооружений очистки сточных вод.

Анализ сточных вод следует выполнять в аккредитованной лаборатории. В части метрологического обеспечения лаборатории должны удовлетворять следующим условиям:

- применение поверенных средств измерений;
- использование государственных и межгосударственных стандартных образцов (ГСО);
- использование стандартизованных и (или) аттестованных методик определений, а также методик, утвержденных Минздравом России;
- наличие актуализированных документов по показателям
- контроля и методам анализа;
- постоянно действующий внутрилабораторный контроль качества результатов определений;
- система повышения квалификации персонала лаборатории [21].

2.3. Отбор проб для анализа сточных вод

На основании данных многолетней международной статистики травматизма, сооружения очистки сточных вод относятся к опасному производству.

Главные опасности:

- дефицит кислорода, который может возникнуть в местах отбора проб;
- высокая вероятность получения физических повреждений;
- воздействие токсических газов и испарений;

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

- инфицирование и высокая вероятность возможности заражения паразитарными заболеваниями при непосредственном контакте со сточными водами и активным илом;
- возгорания;
- взрывы;
- смерти от электрошока при работе с электрооборудованием и электротехникой.

Причины травматизма:

- сложная система очистки сточных вод, с которой не всегда досконально знаком персонал;
- сменная работа персонала;
- текучесть кадров: всегда есть новички, не полностью знакомые с опасностями в работе на очистных сооружениях;
- отсутствие безопасной практики работы и программ без-
- опасности.

При отборе проб из канализационных систем, отстойников, на насосных станциях и на очистных сооружениях необходимо помнить следующее:

а) в канализационных системах существует опасность взрывов образующейся в них газовой смеси. Взрывоопасные смеси газов присутствуют в колодцах, камерах, метантенках;

б) существует опасность отравления ядовитыми газами, например сероводородом (H_2S), угарным газом (CO), метаном, парами эфира, бензина, попадающими в канализацию со сточными водами;

в) можно задохнуться от недостатка кислорода;

г) можно заразиться из-за присутствия в сточных водах патогенных организмов (возбудителей инфекционных и паразитарных заболеваний), а также яиц гельминтов;

д) зоны отбора проб могут быть повышено запылены пылеобразующими реагентами (сернистый алюминий, хлорное железо, негашеная известь, едкий натр);

ж) существует опасность получения травм в результате падения на скользкой поверхности;

и) можно утонуть. В этом отношении особенно опасно падение в аэротенк, так как вода в нем насыщена кислородом и существуют турбулентные потоки;

к) можно получить ушибы от падающих предметов. На очистных сооружениях отбор проб осуществляется бригадой из

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

двух человек, прошедших инструктаж по технике безопасности и методологии отбора проб.

Персонал, отбирающий пробы активного ила, осадки, сточные воды, должен быть одет и обут в специальную одежду, для защиты рук от контакта со сточной водой необходимо использовать резиновые перчатки (Нормы бесплатной выдачи работникам теплой специальной одежды, специальной обуви по климатическим поясам, единым для всех отраслей экономики. Утверждены постановлением Минтруда России 31.12.97 г. № 70).

Отбор проб осуществляется с огражденных и маркированных площадок. Места отбора проб должны быть достаточно освещены, на площадках отбора проб необходимо регулярно проводить мероприятия по ликвидации скользких участков. У опасных мест в ночное время должны гореть красные сигнальные лампы.

Пробоотборщик должен иметь аптечку оказания первой помощи при отравлениях, попадании химических веществ в глаза и на кожу, запас кипяченой воды для промывания глаз.

Персонал, работающий в условиях, где есть вероятность контакта со сточными водами, должен строжайшим образом соблюдать правила личной гигиены. При отборе проб следует избегать попадания пены (присутствующей в аэротенках и на поверхности отстойников и разносящейся ветром) на одежду, руки, в глаза, так как в пене концентрируются яйца паразитов, гельминтов. Профилактически пробоотборщик и персонал, работающий с активным илом, должны принимать антигельминтные препараты.

После отбора проб следует тщательно мыть руки водой с моющим средством; протирать руки 96 %-м раствором этилового спирта.

Работа с активным илом в лаборатории имеет следующие особенности: соприкосновение с потенциально загрязненными материалами (сточные воды, активный ил); возможность получения ожогов при работе с щелочами и кислотами, возможность порезов, заражения крови через раны; возможность ожогов и повреждений при работе с оборудованием (сушильный шкаф, центрифуги и прочее).

Поэтому при работе с активным илом следует соблюдать дополнительные меры предосторожности:

- работать в спецодежде;
- следить за состоянием кожи на лице и руках, раны и ссадины смазывать йодом;

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

- не допускать разбрызгивания или попадания сточных вод на руки, поверхность стола, оборудование, одежду;
- пользоваться резиновыми перчатками, тщательно убирать и вытирать рабочее место, дезинфицировать руки спиртом после работы;
- мыть руки дезинфицирующим мылом перед каждым приемом воды и пищи;
- принимать пищу только в специально отведенном для этой цели помещении;
- не трогать руками во время работы с активным илом губы, нос, глаза;
- не брать пипетки и микропипетки в рот, при отборе пипеткой сточных вод или активного ила использовать груши;
- своевременно мыть бывшие в употреблении стеклянные предметы горячей водой с мылом.

Меры против рассеивания потенциально заразного материала из лаборатории в окружающую среду: фильтровальная бумага и вата, употребляющиеся в лаборатории при работе со сточными водами, активным илом должны храниться перед утилизацией в специальной герметичной посуде, стерилизоваться в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение часа. Электробезопасность при работе с электроустановками обеспечивается по ГОСТ 12.1.019. Организация обучения работающих безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

Результаты анализа сточных вод определяются, прежде всего, выполнением правил отбора сточных вод (НВН 33-5.3.01-85 Инструкция по отбору проб для анализа сточных вод [22]). Инструкция устанавливает требования к методам отбора сточных вод, предназначенных для анализа, и развивает основные положения (ИСО 5667/1. Качество воды) и является обязательной для всех предприятий, учреждений и организаций независимо от их ведомственной подчиненности.

Действие инструкции распространяется на сточные воды предприятий, отдельных производств, цехов, установок, очистных сооружений, оборотных систем водоснабжения и канализации, льяльных вод, содержащих загрязняющие примеси в растворенном и взвешенном состоянии.

Отобранная проба должна с наиболее возможной полнотой представлять основные показатели химического состава сточных

вод в данный момент или за определенный промежуток времени. Способы отбора, консервирования и хранения проб должны гарантировать неизменность химического состава в интервале между отбором проб и их анализом.

Место отбора пробы выбирается в зависимости от цели контроля, характера выпуска сточных вод, а также в соответствии с технологической схемой канализации.

К местам отбора проб должен быть свободный доступ. При отборе проб сточных вод с помощью автоматических пробоотборников доступ к ним посторонних лиц должен быть исключен. Пробу следует отбирать в турбулентных, хорошо перемешанных потоках на прямолинейных участках водоотводящих устройств вне зон действия подпора.

Отбор проб для определения взвешенных веществ производят только после перемешивания потока, а если это невозможно, то отбирают серию проб по всему сечению потока. Если нет возможности обеспечить турбулентное перемешивание жидкости, следует производить отбор в нескольких местах по сечению потока и составлять среднюю пробу.

При сбросе сточных вод в водные объекты через глубинные выпуски, отбор проб следует проводить в последнем колодце вне зон действия подпора. Если сточные воды поступают в водоем через водосливное устройство, то проба отбирается непосредственно из падающей струи. Место отбора сточных вод, отводимых в водный объект, выбирается у выпуска сточных вод в водный объект.

Различают простую и смешанную пробы. Вид отбираемой пробы определяется целями исследования:

- *простая проба* характеризует состав воды в данный момент времени в данном месте. Ее получают однократным отбором требуемого количества воды;

- *смешанная проба* характеризует средний состав воды за определенный промежуток времени в определенном объеме. Ее получают смешением простых проб, взятых одновременно в различных местах (усреднение по объему) или в одном и том же месте через определенные промежутки (усреднение по времени).

При проведении массовых анализов различают среднесменную, среднесуточную и среднепропорциональную смешанные пробы.

Среднесменная или *среднесуточная* проба готовится смешением равных по объему проб, отобранных через равные промежутки времени. *Среднепропорциональная* проба готовится

смешением объемов воды, пропорциональных величине расхода, отобранных через равные промежутки времени.

Частота отбора проб определяется целью исследования и с учетом изменения химического состава сточных вод во времени. Химический состав сточных вод подвергается как случайным, так и систематическим изменениям. Если преобладают случайные изменения – сроки отбора проб не очень важны, за исключением особых случаев. При циклических колебаниях сроки отбора проб выбирают таким образом, чтобы охватить весь цикл или определить максимальные и минимальные величины. При направленных изменениях состава отбор проб производится регулярно через равные промежутки.

Установленная частота отбора проб регулярно пересматривается с учетом получаемых данных. На время возникновения необычных условий: запуск и ремонт очистных сооружений, опорожнение накопителей, аварийные ситуации и др., частоту отбора необходимо увеличить. При вычислении средних долгосрочных величин показателей эти результаты могут быть использованы с поправкой на увеличенную частоту отбора.

Для отбора сточных вод применяют устройства различного типа, которые должны обеспечивать сохранение химического состава исследуемой воды и гарантировать исключение элементов случайности при отборе пробы (попадание механических примесей, недостаточное опорожнение в пробоотборнике), а также исключать загрязнение за счет коррозии и сорбции на стенках пробоотборного устройства. В процессе отбора проб, легко подвергающихся изменениям, например содержащих растворенные газы, закисное железо и т.д., необходимо избегать перемешивания отбираемой воды с воздухом. В этом случае следует применять бутылку с насадкой. Насадка представляет собой резиновую пробку, в которую вставлены две стеклянные трубки: одна из них оканчивается у дна бутылки, а другая – у пробки. Наполнение емкости производится через первую трубку с переливом, равным трехкратному объему бутылки.

В качестве пробоотборных сосудов следует использовать химически стойкие к исследуемой сточной воде стеклянные, фарфоровые и пластмассовые сосуды вместимостью, обеспечивающей определение всех запланированных компонентов.

Для хранения проб следует применять сосуды из стекла или полиэтилена с притертыми или плотно навинчивающимися крышками. Допускается также применение корковых и резиновых про-

бок, если исследуемая проба не содержит ртуть, серебро, озон, органические вещества и не требуется определение БПК и ХПК.

Стеклянную посуду моют и обезжиривают хромовой смесью, тщательно отмывают от кислоты и пропаривают. Полиэтиленовую посуду споласкивают ацетоном, соляной кислотой (1:1), несколько раз водопроводной, а затем дистиллированной водой.

Новую стеклянную посуду ополаскивают раствором моющего средства для удаления пыли и следов упаковочного материала с последующей промывкой дистиллированной или деионизованной водой. Посуду заполняют 1 моль/дм³ раствором азотной или соляной кислоты и выдерживают не менее суток, затем тщательно ополаскивают дистиллированной или деионизованной водой. При определении фосфатов, кремния, бора и поверхностно-активных веществ для промывки емкостей не допускается использовать растворы моющих средств. Пластмассовые емкости ополаскивают ацетоном, разбавленной соляной кислотой, тщательно промывают водой, ополаскивают дистиллированной или деионизованной водой и сушат струей воздуха.

Отбор проб для определения БПК и ХПК и нефтепродуктов производится только в стеклянную посуду.

Посуда, в которую производится отбор проб, должна быть промаркирована способом, исключающим возможность ее нарушения. *Подготовка емкостей для отбора проб, предназначенных для определения органических веществ*

Для отбора проб применяют только стеклянные емкости, предпочтительно из коричневого стекла.

Емкости моют раствором моющего средства, тщательно ополаскивают дистиллированной или деионизованной водой, сушат в сушильном шкафу при 105 °С в течение 2 ч и охлаждают, затем ополаскивают дистиллированной или деионизованной водой и окончательно сушат струей очищенного воздуха или азота.

Подготовка емкостей для отбора проб, предназначенных для определения микроорганизмов

Емкости промывают раствором нейтрального моющего средства и тщательно ополаскивают дистиллированной водой до полного удаления моющих средств и других посторонних примесей и высушивают.

Емкости для отбора проб закрывают силиконовыми или другими пробками, кроме ватно-марлевых, а также колпачками, изготовленными из фольги, плотной бумаги и др.

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

В емкостях с притертой пробкой между стенкой горлышка и пробкой перед стерилизацией прокладывают полоску тонкой бумаги.

Новые пробки кипятят 30 мин в 2 %-м растворе двууглекислого натрия и пять раз промывают водопроводной водой (кипячение и промывание повторяют дважды), затем кипятят 30 мин в дистиллированной воде, высушивают, заворачивают в бумагу или фольгу и стерилизуют в паровом стерилизаторе.

Пробки, использованные ранее, обеззараживают, кипятят 30 мин в водопроводной воде с нейтральным моющим средством, промывают в водопроводной воде, высушивают, монтируют и стерилизуют.

Стерилизацию емкостей для отбора проб проводят в сушильном шкафу при температуре 160-170 °С в течение 1 ч с момента достижения указанной температуры. Простерилизованные емкости вынимают из сушильного шкафа только после его охлаждения ниже 60 °С.

Емкости, имеющие элементы материалов, разрушающихся при температуре 160 °С, стерилизуют в паровом стерилизаторе при температуре (121 +/2) °С (10⁵ Па) в течение 20 мин [10, 23].

К каждой пробе составляется сопроводительный документ, в котором должно быть указано:

- а) номер бутылки (тары);
- б) наименование вида сточных вод;
- в) место отбора пробы;
- г) время и дата отбора пробы;
- д) способ отбора пробы (тип пробоотборника, приспособления);
- е) вид пробы (простая, смешанная);
- ж) периодичность отбора пробы;
- з) сведения о консервировании пробы и обеспечении ее сохранности;
- и) должность, фамилия и подпись ответственного лица и специально уполномоченного представителя водопользователя, участвующих в отборе проб и их подготовке.

Хранение проб сточных вод допускается лишь в том случае, если анализ не может быть произведен сразу после их отбора. При этом необходимо строго соблюдать допустимые сроки хранения. Для продления срока сохранности воды в том состоянии, в котором она находилась в момент взятия пробы, ее необходимо законсервировать. Если определяемые в пробе вещества

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

не могут быть законсервированы одним и тем же способом, то такие пробы отбирают в отдельные бутылки и проводят соответствующую для каждого из определений консервацию. Способы консервации проб сточных вод по основным показателям представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Способы консервации проб сточных вод

Определяемый компонент (показатель)	Указания о консервации, отборе проб и сроках анализа после отбора
1	2
Аммиак и ионы аммония	Не консервируют: а) к анализу приступают после отбора пробы; б) пробу хранят при 3 – 4 °С. Консервируют: а) прибавляют 1 мл концентрированной серной кислоты по ГОСТ 4204-77 на 1 л пробы; б) прибавляют 2 – 4 мл хлороформа по ГОСТ 3160-51 на 1 л пробы
Анионные СПАВ	Консервируют: а) прибавляют 2 – 4 мл хлороформа по ГОСТ 3160-51 на 1 л пробы; б) пробу хранят при 3 – 4°С
БПК (биохимическое потребление кислорода)	Не консервируют: а) пробу хранят при 3 – 4°С; б) к анализу фильтрата (или отстоянной в течение 2-х часов пробы) приступают не позднее чем через 24 часа после отбора пробы
Взвешенные вещества ¹	Не консервируют
Водородные ионы (рН) ²	Не консервируют. К анализу приступают сразу после отбора пробы
ГДП (грубо-дисперсные примеси)	Не консервируют. К анализу приступают не позднее чем через 24 часа после отбора пробы
Общее содержание железа	Консервируют: прибавляют 25 мл концентрированной азотной кислоты по ГОСТ 4161-77 на 1 л пробы
Запах	Не консервируют. К определению приступают сразу на месте отбора пробы или не позднее чем через 2 часа после отбора пробы

Продолжение табл. 2.2

1	2
Кислород	Не консервируют. Фиксируется в момент отбора пробы
Нефтепродукты	Не консервируют. Экстрагируют четыреххлористым углеродом. Консервируют добавлением 2 – 4 мл четыреххлористого углерода на 1 л воды. Проба для анализа должна быть использована полностью: не фильтроваться, сорбированные на стенках сосуда нефтепродукты должны быть смыты четыреххлористым углеродом и объединены с основной пробой
Нитраты	Не консервируют: определение проводят в день отбора пробы
Нитриты	Не консервируют: а) определение проводят сразу же после отбора пробы; б) пробу хранят при 3 – 4°С. Консервируют: прибавляют 2 – 4 мл хлороформа по ГОСТ 3160-51 на 1 л пробы
Сульфаты	Не консервируют
Сульфиды	Пробу отбирают в отдельную бутылку, отстаивают в течение двух часов и отбирают требуемое для анализа количество из осветленной части. Не консервируют. К анализу приступают в день отбора пробы. Консервируют: прибавляют 10 мл 10-процентного раствора уксуснокислого кадмия по ГОСТ 5824-71 или уксуснокислого цинка по ГОСТ 5823-69 на 1 л пробы
Температура	Определение проводят одновременно с отбором пробы
Органический углерод	Не консервируют. К анализу приступают в день отбора пробы. Консервируют: прибавляют 1 мл концентрированной серной кислоты по ГОСТ 4204-77 на 1 л пробы
Общий азот	То же
Общий фосфор	Не консервируют

Окончание табл. 2.2

1	2
Прозрачность	Консервировать нельзя. К определению приступают сразу после отбора пробы или, в крайнем случае, не позднее чем через 24 часа после отбора пробы
Растворенные вещества	К определению приступают сразу после отбора пробы или не позднее чем через 24 часа после отбора пробы
СПАВ – синтетические поверхностноактивные вещества	Консервируют: прибавляют 2 – 4 мл хлороформа по ГОСТ 3160-51 на 1 л пробы
Фенолы	Не консервируют: а) если содержание фенола не превышает 0,05 мг на 1 л, то к анализу приступают сразу после отбора пробы; б) если содержание фенола превышает 100 мг на 1 л, то к анализу приступают не позднее чем через 5 суток. Консервируют, если содержание фенола не превышает 100 мг на 1 л, добавляя 4 г едкого натра по ГОСТ 4328-77 на 1 л пробы. К анализу приступают не позднее чем через 24 часа после отбора пробы
Фосфаты	Консервируют. Прибавляют 2 – 4 мл хлороформа по ГОСТ 3160-51 на 1 л пробы
Хлор активный	Нельзя консервировать. Пробу отбирают в отдельные бутылки из темного стекла, предохраняя от действия солнечных лучей и сотрясений. К анализу приступают сразу же после отбора пробы
Хлориды	Не консервируют. Консервируют в исключительных случаях, прибавляя 2–4 мл хлороформа по ГОСТ 3160-61 на 1 л пробы
ХПК – химическое потребление кислорода	Не консервируют: Пробу хранят при 3–4°С. К анализу пробы приступают не позднее чем через 24 часа после отбора пробы. Консервируют: прибавляют 1 мл концентрированной серной кислоты по ГОСТ 4204-77 на 1 л пробы и проводят определение бихроматным методом

Примечания:

1. Определение следует проводить как можно скорее. Предпочтительно выполнение определений на месте отбора проб.

2. Транспортирование при температуре ниже температуры отбора проб. Определение проводить в лаборатории. Определение следует проводить как можно скорее и предпочтительнее на месте отбора пробы.

Транспортирование проб сточных вод осуществляется любым разрешенным видом транспорта, обеспечивающим сохранность проб и их быструю доставку. Транспортировка должна быть организована таким путем, чтобы исключить перегрев и переохлаждение пробы.

К работе по отбору проб для химического анализа допускаются лица не моложе 18 лет, усвоившие правила техники безопасности и производственной санитарии и успешно сдавшие экзамены квалификационной комиссии.

Сточные воды могут содержать токсичные или воспламеняющиеся вещества и могут представлять опасность микробиологического или вирусного характера, при их отборе необходимо соблюдать особую осторожность. Порядок работы, выбор места и эксплуатация оборудования планируется таким образом, чтобы свести к минимуму опасности. Отбор проб радиоактивных и горячих сточных вод и проб из систем, находящихся под давлением, требует специального оборудования и спецодежды. При взятии проб из больших емкостей (отстойники, накопители, усреднители) необходимо надевать спасательные жилеты и использовать страховочные канаты. Ответственность за отбор проб и подготовку их для химического анализа и технику безопасности несет работник, ответственный за производство химического анализа.

2.4. Определение температуры хозяйственно-бытовых сточных вод

От температуры зависит скорость осаждения взвешены веществ. Температура сточных вод также является важным технологическим параметром биологических процессов очистки, так как от нее зависят скорость биохимических реакций и растворимость в воде кислорода, необходимого для жизнедеятельности микроорганизмов. Оптимальной температурой для аэробных процессов, происходящих в очистных сооружениях, считается 20–30 °С, при этом биоценоз при прочих благоприятных условиях представлен наиболее разнообразными и хорошо развитыми микроорганизмами. В то же время температурный оптимум бактерий различных групп варьирует в широких пределах: для психрофилов

10–15 °С, мезофилов 25–37 °С, термофилов 50–60 °С. Микроорганизмы хорошо развиваются при оптимальных температурах и сохраняют свою жизнеспособность при колебаниях температур в значительных диапазонах. Так, психофилы могут существовать в пределах температур от –8 до +30 °С, мезофилы – от –5 до +50 °С, термофилы – от +30 до +85 °С. Если температурный режим не соответствует оптимальному, то рост культуры, а также скорость обменных процессов в клетке заметно ниже максимальных значений. Очень чувствительны к температуре бактерии нитрификаторы, их наибольшая активность наблюдается при температуре не ниже +25 С.

Средства измерения и посуда:

Термометр ртутный с ценой деления 0,1–0,5 °С и диапазоном измерений от 0 до 100 °С по ГОСТ 13646-68 или термоэлектрический термометр по ГОСТ 6616-94.

Бутыли для отбора и хранения проб.

Выполнение измерений:

Температуру сточных вод измеряют там, где позволяют условия, погружая термометр в воду (прямой солнечный свет необходимо затемнить) [24]. Если измерение в выпускном устройстве выполнить невозможно, то 1 дм³ воды наливают в бутылку, температура которой предварительно доведена погружением в воду до температуры испытуемой воды. Погружают нижнюю часть термометра в воду и температуру отсчитывают после установления неизменного показания термометра, не вынимая его из воды. Стенки бутылки должны быть защищены от нагревания (лучей солнца, других источников тепла) обертыванием в белую бумагу, ткань или фольгу и от охлаждения.

Если температура проб и окружающей среды значительно отличается (некоторые сточные воды), не ожидают установления столбика ртути на постоянном уровне. Записывают наивысшее показание термометра, когда температура измеряемой воды выше температуры окружающей среды, или самое низкое показание термометра, когда температура воды ниже температуры окружающей среды.

Температуру воздуха и воды указывают в градусах Цельсия с округлением до 0,1 или 0,5 °С (в зависимости от цены деления термометра). Знак ставится только при температурах ниже нуля.

2.5. Определение запаха сточных вод

Запах воды обусловлен наличием в ней летучих пахнущих веществ. Определение основано на органолептическом исследовании характера и интенсивности запаха воды при 20 и 60 °С [24].

Во всех случаях сначала устанавливают характер запаха (фекальный, рыбный и т.п.), затем определяют его интенсивность, что выполняют, выражая интенсивность запаха по пятибалльной шкале или же проводя пороговое испытание – разбавляя анализируемую пробу водой, лишенной запаха, до тех пор, пока запах не исчезнет. Разведение, при котором запах еще обнаруживается, считается пороговым. Кратность разведения служит мерой интенсивности запаха.

Определению мешают сероводород и свободный хлор, если не являются предметом определения.

Сероводород удаляют прибавлением нескольких капель 10 %-го раствора ацетата кадмия, а свободный хлор – добавлением нескольких капель 10 %-го раствора тиосульфата натрия.

Запах воды, подвергаемый хлорированию, определяют спустя 30 минут после введения хлора. Пробу воды для определения запаха переливают из пробоотборного устройства в бутылки вместимостью не менее 500 см³, заполняя ее до краев, и герметически закрывают. Определение должно быть выполнено не позднее 6 часов после отбора проб.

Средства измерений, материалы, посуда, реактивы принимают по ПНД Ф 12.16.1-10.

Перед определением запаха сточной воды готовят воду для разбавления без запаха. Для этого водопроводную воду пропускают через колонку с гранулированным активированным углем при небольшой скорости. Дистиллированную воду применять не следует, поскольку она часто имеет своеобразный запах. Характер запаха исследуют при температурах 20 и 60 °С. Для этого 100–200 см³ исследуемой воды при 20 °С наливают в колбу с широким горлом, накрывают часовым стеклом или притертой пробкой, встряхивают вращательным движением, открывают пробку или сдвигают в сторону часовое стекло и быстро определяют органолептически характер и интенсивность запаха или его отсутствие. Затем колбу нагревают до 60 °С на водяной бане и также оценивают запах.

Характер запаха определяется в соответствии с табл. 2.3.

Таблица 2.3

Определение характера запаха

Характер запаха	Пример описания рода запаха
Ароматический	Огуречный, цветочный
Болотный	Илистый, тинистый
Гнилостный	Фекальный, сточный
Древесный	Запах мокроты щепы, древесины
Землистый	Прелый, свежевспаханной земли
Рыбный	Рыбьего жира, рыбы
Сероводорода	Тухлых яиц
Травянистый	Сена, скошенной травы
Неопределенный	Запах, не подходящий под предыдущие определения

Интенсивность запаха в баллах или словесно определяют в соответствии с табл. 2.4.

Таблица 2.4

Определение интенсивности запаха

Баллы	Характеристика интенсивности запаха
0	Запах не ощущается
1	Очень слабый
2	Слабый
3	Заметный
4	Отчетливый
5	Очень сильный

2.6. Определение окраски (цвета) сточных вод

Окраска (цвет) сточных вод определяется путем описания цвета и оттенков окраски пробы воды, а также путем разведения с помощью цилиндра.

Определение окраски (цвета) воды имеет значение при расчетах степени разбавления сточных вод.

Окраска (цвет) определяется после отстаивания взвешенных веществ или в профильтрованной пробе, так как взвешенные вещества сами по себе могут быть окрашены и могут вызвать наблюдаемую окраску воды.

Средства измерений, материалы, посуда, реактивы принимают по ПНД Ф 12.16.1-10 [24].

Отбор проб производят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

Окраску (цвет) сточной воды определяют качественно путем описания цвета и оттенков окраски пробы: светло-желтый, бурый, темно-коричневый, желто-зеленый, желтый, оранжевый, красный, пурпурный, фиолетовый, синий, сине-зеленый и т.п.

Для определения степени разведения на лист белой бумаги помещают цилиндры из бесцветного стекла диаметром 20-25 мм. В первый наливают профильтрованную сточную воду (высота слоя 10 см), во второй – такое же количество дистиллированной воды, в другие – разбавленную сточную воду в соотношении 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 и т.д. Находят такое разбавление, чтобы при просмотривании сверху через воду бумага во втором и последнем цилиндрах выглядела одинаково белой. Затем дается описание цвета или оттенка окраски пробы воды в первом цилиндре и указывается разведение, при котором окраска исчезнет (в последнем цилиндре). Например, зеленоватая окраска исчезает при разведении 1:10.

2.7. Определение прозрачности сточных вод по шрифту

Прозрачность — показатель степени общей загрязненности воды. Прозрачность воды по шрифту измеряют в стеклянном цилиндре, на котором нанесена шкала измерений в сантиметрах. При этом определяют толщину слоя воды, через который можно прочитать текст, отпечатанный типографским шрифтом (Снеллена № 1). Отбор проб производят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору

проб». Для определения прозрачности воды в лаборатории пользуются специальным цилиндром с краном в нижней части или снабженным сифоном, доходящим до дна. На стенке цилиндра должны быть нанесены деления в сантиметрах, начиная со дна. Высота градуированной части составляет не менее 30 см. Дно цилиндра должно быть не цельнолитое, как у обычных измерительных цилиндров, а из плотно притертого (пришлифованного) стекла. Цилиндр должен иметь подставку высотой не менее 2 см. Исследуемую воду перед определением взбалтывают и наливают в цилиндр. Под дно цилиндра подкладывают лист белой бумаги с печатным шрифтом с высотой букв 3,5 мм (шрифт Снеллена № 1). Лист со шрифтом должен находиться на расстоянии 4 см от дна цилиндра.

Читают шрифт, глядя на него через столб воды сверху. Избыток воды спускают через кран или сифоном, доходящим до дна, при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой. Находят предельную высоту столба воды, при которой чтение шрифта становится возможным.

Результат выражают в сантиметрах как среднее арифметическое двух определений.

Прозрачность городских сточных вод обычно не превышает 3-5 см. Сточные воды после биологической очистки имеют прозрачность более 15 см.

2.8. Определение реакции среды сточных вод

Сточные воды, сбрасываемые в систему водоотведения города, должны иметь значение рН в пределах 6,5–8,5. Требование обусловлено тем, что кислые и щелочные сточные воды разрушающе действуют на материал коллекторов и могут нарушать биохимические процессы очистки сточных вод. Выполнение измерений рН в водах потенциометрическим методом проводится в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 [25]. Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб вод (природных, сточных, питьевых, подземных и т.д.) для определения величины рН в диапазоне от 1 до 14 потенциометрическим методом. Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

Пробы отбирают в полиэтиленовые бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем пробы должен быть не менее 100 см³. Пробу анализируют в день отбора проб, не кон-

сервируют. При отборе проб составляют сопроводительный документ, в котором указывают: цель анализа, предполагаемые загрязнители; место, время отбора; номер пробы; должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

Метод определения величины рН проб воды основан на измерении ЭДС электродной системы, состоящей из стеклянного электрода, потенциал которого определяется активностью водородных ионов, и вспомогательного электрода сравнения с известным потенциалом. Диапазон измерений – от 1 до 14 включительно. Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm D - 0,2$. Для измерений используют, например, универсальный иономер ЭВ-74 в комплекте с автоматическим термокомпенсатором ТКА-4 (ТКА-5) или рН-метр со стеклянным электродом измерения и электродом сравнения. Подготовку ионо-мера или рН-метра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. Настройку прибора проводят по буферным растворам (ежедневно прибор проверяют по двум буферным растворам и один раз в неделю по всем буферным растворам). После настройки прибора электроды промывают дистиллированной водой, удаляют избыток влаги фильтровальной бумагой или обтирают тонкой мягкой тканью. В нерабочее время электроды хранят в дистиллированной воде.

Анализируемую пробу объемом 30 см³ помещают в химический стакан вместимостью 50 см³. Электроды промывают дистиллированной водой, обмывают исследуемой водой, погружают в стакан с анализируемой пробой. При этом шарик стеклянного измерительного электрода необходимо полностью погрузить в раствор, а солевой контакт вспомогательного электрода должен быть погружен на глубину 5–6 мм. Одновременно в стакан погружают термокомпенсатор. Отсчет величины рН по шкале прибора проводят, когда показания прибора не будут изменяться более чем на 0,2 единицы рН в течение одной минуты, через минуту измерение повторяют. Если значения рН отличаются не более чем на 0,2, то за результат анализа принимают среднее арифметическое значение. После измерений электроды ополаскивают дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой или мягкой тканью.

За результат измерения принимают значение рН, которое определяют по шкале прибора.

За результат анализа X_{cp} принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2 :

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad (2.1).$$

2.9. Определение массовой концентрации сухого и прокаленного остатка сточных вод

Измерения массовой концентрации сухого и прокаленного остатка в пробах сточных вод выполняются гравиметрическим методом. Методика распространяется на производственные, хозяйственно-бытовые, ливневые и очищенные сточные воды. Анализ выполняется согласно указаниям ПНД Ф 14.1:2:4.261-2010 [26].

Диапазон измерений массовых концентраций сухого и прокаленного остатков составляет от 1,0 до 35000 мг/дм³.

Сухой остаток сточных вод характеризует общую загрязненность сточных вод органическими и минеральными примесями в различных агрегативных состояниях (в мг/л). Определяется этот показатель после выпаривания и дальнейшего высушивания при $t = 105$ °С пробы сточной воды. После прокаливания (при $t = 600$ °С) определяется зольность сухого остатка. По этим двум показателям можно судить о соотношении органической и минеральной частей загрязнений в сухом остатке.

Плотный остаток – это суммарное количество органических и минеральных веществ в профильтрованной пробе сточных вод (в мг/л). Определяется при таких же условиях, что и сухой остаток. Прокаленный остаток дает представление о содержании в пробе воды минеральных веществ.

Разность между величинами сухого остатка и прокаленного остатка равна величине потерь при прокаливании, по которой можно судить о содержании органических веществ.

При сравнении прокаленного сухого и плотного остатков городских сточных вод определено, что большая часть органических загрязнений находится в нерастворенном состоянии. При этом минеральные примеси в большей степени находятся в растворенном виде. В сточных водах, поступающих на сооружение биологической очистки, плотный остаток не должен превышать 10 г/л, так как жизнедеятельность микроорганизмов в более минерализованной среде нарушается. Блок-схема проведения анализа приведена на рис. 2.1 [26].

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

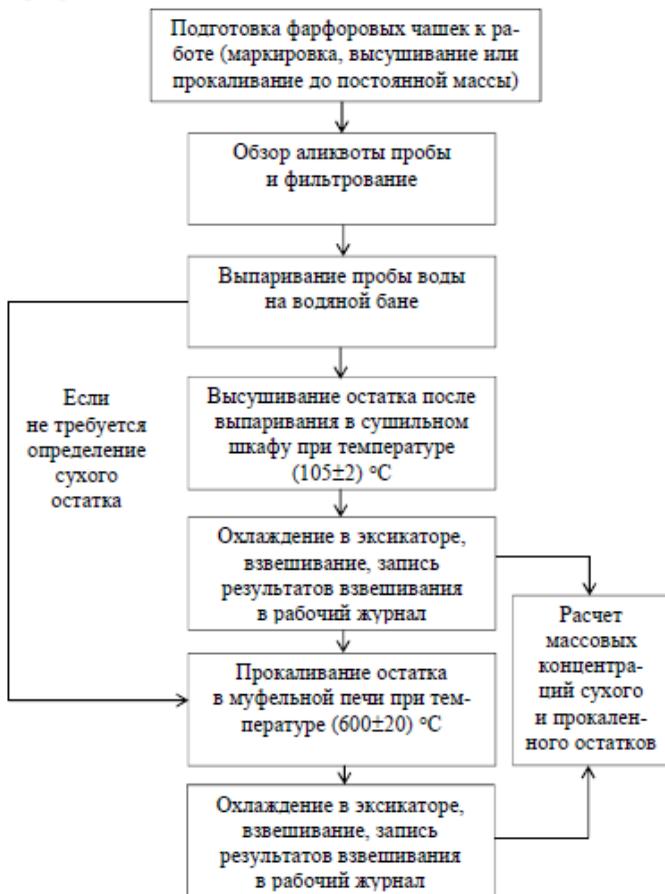


Рис. 2.1. Блок-схема выполнения анализа по определению сухого и прокаленного остатков

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы приведены в соответствующем разделе методики [26].

Отбор проб осуществляют в соответствии с ГОСТ 31861 и ГОСТ Р 56237-2014. Отбор проб воды осуществляют в емкости из стекла или полимерного материала. Объем отбираемой пробы воды составляет 500 см³ воды.

Пробу анализируют в день отбора, не консервируют. Допускается хранение пробы не более 24 часов при охлаждении до (2–10) °С.

При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа;
- место, дата и время отбора;
- шифр пробы;
- должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу.

Гравиметрический метод определения сухого остатка основан на выпаривании аликвотной части профильтрованной анализируемой пробы воды, высушивании полученного остатка при температуре (105 ± 2) °С и его взвешивании.

Гравиметрический метод определения прокаленного остатка основан на выпаривании аликвотной части профильтрованной анализируемой пробы воды, прокаливании полученного остатка при температуре (600 ± 20) °С и его взвешивании.

Обработку результатов измерений проводят по следующим формулам.

Сухой остаток

Массовую концентрацию сухого остатка X_C (мг/дм³) вычисляют по формуле

$$X_C = \frac{(M_1 - M_2)}{V} \cdot 10^6, \quad (2.2)$$

где M_1 – масса чашки с высушенным остатком, г;

M_2 – масса пустой чашки, г;

V – аликвотная часть пробы воды, см³;

10^6 – коэффициент пересчета единиц измерения г/см³ в мг/дм³.

Прокаленный остаток

Массовую концентрацию прокаленного остатка X_{II} (мг/дм³) вычисляют по формуле

$$X_{II} = \frac{(M_3 - M_2)}{V} \cdot 10^6, \quad (2.3)$$

где M_3 – масса чашки с прокаленным остатком, г;

M_2 – масса пустой чашки, г;

V – аликвотная часть пробы воды, см³;

10^6 – коэффициент пересчета единиц измерения г/см³ в мг/дм³.

Зольность взвеси городских сточных вод обычно находится в пределах 25–35%.

2.10. Определение массовой концентрации взвешенных веществ сточных вод

Взвешенные вещества – одна из важнейших характеристик состава сточных вод. Этот показатель используется для расчета первичных отстойников и для определения количества образующихся осадков. Концентрация взвешенных веществ в городских сточных водах составляет 100–500 мг/л.

Измерение массовых концентраций взвешенных веществ и прокаленных взвешенных веществ в пробах сточных вод рекомендуется осуществлять гравиметрическим методом согласно указаниям ПНД Ф 14.1:2:4.254-2009 [27].

Методика распространяется на воды сточные производственные, хозяйственно-бытовые, ливневые и очищенные. Диапазон измерений содержания взвешенных и прокаленных взвешенных веществ от 0,5 до 5000 мг/дм³.

Блок-схема проведения анализа приведена на рис. 2.2.

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

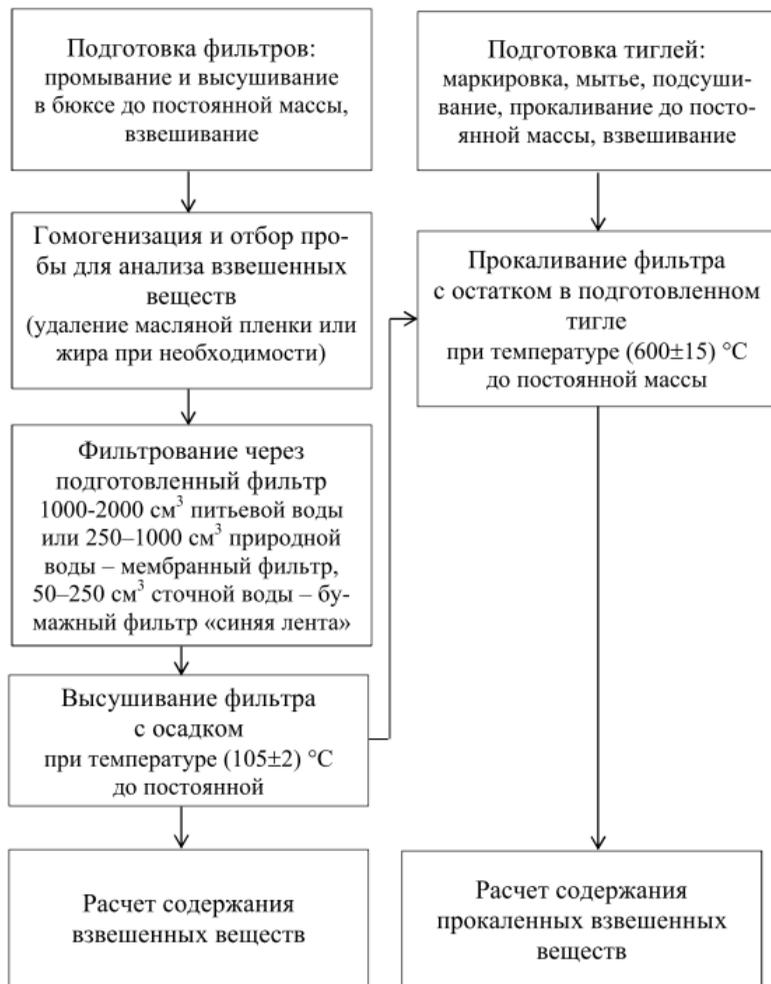


Рис. 2.2. Блок-схема проведения анализа по определению в сточной воде концентрации взвешенных веществ

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ Р 51592 и ГОСТ Р 51593. Отбор проб воды осуществляют в стеклянные или пластиковые флаконы. Срок хранения пробы 24 часа при температуре 2–10 °С. При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывают: цель анализа;

место, дату и время отбора;
шифр пробы;
должность, фамилию сотрудника, отбирающего пробу.
Перед проведением анализа пробу тщательно гомогенизируют.

Определению мешают значительные количества масел и жиров, поэтому при отборе пробы должно быть исключено попадание в нее поверхностной пленки или кусочков жира. Если все-таки в пробе, доставленной в лабораторию, на поверхности присутствуют видимые жир или масло, то перед проведением анализа их удаляют. Жир с поверхности отобранной пробы снимают ложкой или шпателем, а масло кусочком фильтровальной бумаги. Удаляют также загрязнения в виде единичных включений, например мелкие палочки, траву и т.п. Содержание прокаленных взвешенных веществ дает ориентировочное представление о минеральном составе взвеси в воде, а потери при прокаливании, т.е. разность между массой взвешенных и прокаленных взвешенных веществ – о количестве органических соединений во взвеси.

Методика определения взвешенных веществ основана на выделении их из пробы путем фильтрования воды через предварительно взвешенный бумажный или мембранный фильтр и определении веса осадка на фильтре, высушенного до постоянной массы при $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

Методика определения прокаленных взвешенных веществ основана на выделении их из пробы путем фильтрования воды через предварительно взвешенный бумажный или мембранный фильтр, высушивании до постоянной массы при $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Далее определяется вес осадка на фильтре, прокаленного до постоянной массы в муфельной печи при $(600 \pm 15) ^\circ\text{C}$.

Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы представлены в ПНДФ 14.1:2:4.2542009 [27].

Для определения концентрации взвешенных веществ анализируемую воду пропускают через подготовленный фильтр. При использовании мембранного фильтра частицы, приставшие к стенке воронки для фильтрования, смывают на фильтр дважды порциями фильтрата по 10 см^3 . При работе с бумажным фильтром фильтр с осадком трижды промывают дистиллированной водой порциями по 10 см^3 .

Фильтр подсушивают на воздухе 2–3 часа и помещают в тот же бюкс, где проводилось предварительное взвешивание.

Мембранный фильтр высушивают в течение 1 часа, а бумажный в течение 4 часов в сушильном шкафу при (105 ± 2) °С. Фильтр с бюксом охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Повторяют процедуру сушки до тех пор, пока разница между двумя последними результатами взвешивания не будет превышать 0,5 мг. Значения каждого взвешивания записывают в рабочий журнал.

Для определения концентрации прокаленных взвешенных веществ высушенный фильтр с взвешенными веществами помещают в подготовленный фарфоровый тигель, который затем устанавливают в муфельную печь и прокаливают при температуре (600 ± 15) °С в течение 1 часа. Тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Повторные прокаливания проводят в течение 1 часа до тех пор, пока разница между результатами двух последних взвешиваний не будет превышать 0,5 мг. Значения каждого взвешивания записывают в рабочий журнал.

Содержание взвешенных веществ в анализируемой пробе воды (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$X_1 = \frac{(m_2 - m_1)}{V} \cdot 1000, \quad (2.4)$$

где m_2 – масса бюкса с мембранным или бумажным фильтром со взвешенными веществами, г;

m_1 – масса бюкса с подготовленным мембранным или бумажным фильтром, г;

V – объём пробы воды, взятой для анализа, дм³.

Содержание прокаленных взвешенных веществ в анализируемой пробе воды (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$X_1 = \frac{(m_4 - m_3 - m)}{V} \cdot 1000, \quad (2.5)$$

где m_4 – масса тигля с остатком после прокаливания, г;

m_3 – масса прокаленного тигля, г;

m – масса золы бумажного фильтра (указана на упаковке фильтра), г; в случае использования мембранного фильтра масса золы не учитывается;

V – объём пробы воды, взятой для анализа, дм³.

Результаты количественного анализа в протоколах анализов представляют в виде

$$X \pm \Delta; \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (2.6)$$

где $\Delta = \delta \cdot 0,01 \cdot X$ – значение характеристики погрешности.

Результат анализа округляют с точностью: при содержании взвешенных и/или прокаленных взвешенных веществ:

от 0,5 до 1,0 мг/дм³ – до 0,01 мг/дм³;

от 1,0 до 10,0 мг/дм³ – до 0,1 мг/дм³;

от 10 до 100 мг/дм³ – до 1 мг/дм³;

от 100 до 5000 мг/дм³ – до 10 мг/дм³.

Полезно помнить, что оседающие вещества — часть взвешенных веществ, которые оседают на дно отстойного цилиндра за 2 ч отстаивания в покое. Длительность отстаивания, равная 2 ч, определена на основании экспериментальных наблюдений, которые показали, что дальнейшее увеличение продолжительности процесса практически не изменяет результата, достигнутого за это время. В городских сточных водах оседающие вещества составляют 65–75% взвешенных веществ по массе. В повседневной контрольной практике для определения оседающих веществ используют цилиндры Лисенко объемом 0,5 или 1 л. Нижняя часть цилиндра представляет собой пробирку с тонкой градуировкой до 0,1 мл. Количество оседающих веществ в городских сточных водах обычно не превышает 6-7 мг/л. После 2 ч отстаивания верхнюю часть отстоявшейся жидкости декантируют, а нижнюю с осевшими веществами переносят в стакан и определяют оседающие вещества по массе так же, как и взвешенные вещества. Таким образом, концентрацию оседающих веществ выражают по объему (мл/л) и по массе (мг/л).

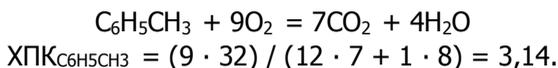
2.11. Метод определения химического потребления кислорода (ХПК)

ХПК – количество кислорода, потребляемое при химическом окислении содержащихся в воде органических и неорганических веществ под действием различных окислителей (ГОСТ 27065 – 86, статья 29). В сточных водах преобладают органические восстановители, поэтому, как правило, всю величину окисляемости относят к органическим примесям воды.

Химическую окисляемость определяют с использованием в качестве окислителей бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ (бихроматная окисляемость) или иодата калия KIO_3 (йодатная окисляемость). ХПК точно отражает сущность определения окисляемости, так как оценивается количество кислорода, необходимое для окисления

примесей воды, т.е. для перевода С в CO_2 , Н в H_2O , N в NH_3 и т.д. Различают ХПК теоретическую, вычисляемую по стехиометрическому уравнению окисления (для чего должен быть известен химический состав примесей), и экспериментальную, определяемую с использованием бихромата или йодата калия. Теоретическая или расчетная ХПК органического вещества $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}$ подсчитывается следующим образом: составляется уравнение окисления и затем рассчитывается количество кислорода, требуемое для окисления 1 мг вещества (мг $\text{O}_2/\text{мг}$).

Экспериментальная ХПК часто меньше теоретической, поскольку ряд органических веществ (красители, СПАВ, сложные углеводороды и др.) либо вовсе не окисляются бихроматом и йодатом в условиях определения, либо окисляются не до конца. Например, расчетная ХПК толуола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (мг $\text{O}_2/\text{мг}$):



Экспериментальная ХПК толуола составляет 1,86 мг $\text{O}_2/\text{мг}$. Расхождение объясняется тем, что в условиях определения бензольное кольцо не разрушается до конца.

Метод определения химического потребления кислорода (ХПК) в данном учебном пособии приведен по ГОСТ 31859–2012 [28]. Настоящий стандарт устанавливает метод ХПК в воде с использованием фотометрии. Метод распространяется на все типы сточной воды в диапазоне значений ХПК от 10 до 800 мгО/дм³. Метод может быть использован для анализа проб воды с более высокими значениями ХПК при условии их разбавления, но не более чем в 100 раз. К мешающим факторам при проведении определения относят наличие в пробе воды хлоридов, при их содержании свыше 1000 мг/дм³, и марганца (II), при его содержании свыше 50 мг/дм³. Мешающие факторы устраняют разбавлением пробы воды.

Сущность метода заключается в обработке пробы воды серной кислотой и бихроматом калия при заданной температуре в присутствии сульфата серебра – катализатора окисления, и сульфата ртути (II), используемого для снижения влияния хлоридов, и определении значений ХПК в заданном диапазоне концентраций путем измерения оптической плотности исследуемого раствора при заданном значении длины волны с использованием градуировочной зависимости оптической плотности раствора

от значения ХПК. Значения ХПК в диапазоне от 10 до 160 мгО/дм³ включительно определяют путем измерения оптической плотности раствора при длине волны (440 ± 20) нм. Значения ХПК в диапазоне от 80 до 800 мгО/дм³ включительно определяют путем измерения оптической плотности раствора при длине волны (600 ± 20) нм. Значения ХПК в диапазоне от 80 до 160 мгО/дм³ включительно допускается определять как при длине волны (440 ± 20) нм, так и при длине волны (600 ± 20) нм.

Измерение оптической плотности пробы воды осуществляют на фотометре, спектрофотометре или фотометрическом анализаторе, снабженном, адаптером для измерений оптической плотности воды и водных растворов, непосредственно находящихся в реакционных сосудах, в диапазоне длин волн от 400 до 700 нм.

Вспомогательное оборудование, реактивы, материалы, используемые для определения ХПК, принимаются согласно ГОСТ 31859–2012.

Пробы воды отбирают по ГОСТ 31861, ГОСТ 31862, ГОСТ 17.1.5.05. Для отбора, транспортирования и хранения проб воды используют емкости из стекла или полимерных материалов с навинчивающейся или пришлифованной пробкой. Емкости из полимерных материалов используют только для хранения замороженных проб воды при температуре –20 °С. Объем отбираемой пробы воды – не менее 100 см³.

Отбор проб проводят в день выполнения анализа. Если пробы воды хранят до проведения анализа, то их подкисляют до pH меньше 2 разбавленной серной кислотой, добавляя 10 см³ кислоты в расчете на 1000 см³ пробы. При этом пробы воды хранят при температуре от 2 °С до 8 °С не более 5 сут в защищенном от света месте. Срок хранения замороженных до –20 °С проб воды – не более 1 мес. Если проба содержит осадок, видимый невооруженным глазом, взвесь или нерастворенные органические вещества, например жиры, то перед отбором аликвотной порции пробы воды, для обеспечения однородности, пробу интенсивно перемешивают, используя любое перемешивающее устройство (например, магнитную мешалку, экстрактор или ультразвуковую ванну).

Спецификой этого метода является использование приготовляемых в соответствии с методикой (ГОСТ 31859–2012) градуировочных растворов для диапазонов значений ХПК.

Одновременно анализируют не менее двух аликвотных порций пробы воды (параллельные пробы). Объем отбираемой аликвотной порции пробы воды – 2 см³. Заполняют реакционные сосуды реагентом. Включают нагревательный блок, нагревают его до 150 °С и выдерживают при этой температуре не менее 10 мин. Снимают крышку с реакционного сосуда и сразу же вносят в него дозатором или мерной пипеткой пробу воды, при необходимости предварительно тщательно перемешанной. Рекомендуется отбирать аликвотную порцию пробы воды, содержащей взвешенные вещества, после перемешивания, градуированной пипеткой вместимостью 5 см³ с расширенным носиком или дозатором. На реакционный сосуд плотно навинчивают крышку и перемешивают его содержимое, осторожно переворачивая несколько раз. Вытирают внешнюю поверхность реакционного сосуда фильтровальной бумагой. Помещают реакционный сосуд в нагревательный блок и выдерживают в течение (120 ± 10) мин. Осторожно, например специальными захватами, вынимают реакционные сосуды из нагревательного блока и охлаждают при комнатной температуре до температуры не выше 60 °С. Перемешивают содержимое, переворачивая реакционные сосуды. Затем охлаждают реакционные сосуды до комнатной температуры. Если раствор после охлаждения прозрачен, то измеряют оптическую плотность пробы воды при рабочей длине волны 440 нм или при 600 нм, в зависимости от используемого реагента. Если раствор мутный, то ему дают отстояться, затем измеряют его оптическую плотность, как описано выше. Если после отстаивания раствор остается мутным, то анализ пробы воды повторяют, предварительно разбавив ее дистиллированной водой.

По значению оптической плотности раствора, используя градуировочную зависимость, определяют значение ХПК. Если значение ХПК выходит за пределы диапазона построения градуировочной зависимости, то испытания повторяют либо разбавив пробу дистиллированной водой, либо используя реагент для работы с другим диапазоном значений ХПК. Если проба воды подвергалась в процессе измерений разбавлению, то полученное значение ХПК умножают на коэффициент разбавления пробы воды К_р, который вычисляют по формуле

$$K_p = V_p / V_a, \quad (2.7)$$

где V_p – объем пробы воды после разбавления, см³;

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

V_a – объем аликвотной порции пробы воды до разбавления, см^3 .

За результат измерения принимают среднеарифметическое значение не менее двух параллельных определений ХПК пробы воды.

На практике используются более упрощенные методы анализа, однако они не дают точных результатов. Также необходимо учитывать характер загрязнения сточных вод: зная основные загрязнители, можно внести корректировки в соответствующий метод анализа.

Особенности ускоренного метода определения ХПК – введение в пробу серной кислоты высокой концентрации, чтобы не применять источник тепла извне, так как при смешивании кислоты с водой происходит выделение тепла.

Если ХПК определяемой воды ниже 60 мгО/дм^3 , этот метод неприменим.

В зависимости от величины ХПК, для анализа необходим аликвотный объем пробы (для $400\text{-}500 \text{ мгО/дм}^3$ – 1 см^3 пробы, $50\text{-}500 \text{ мгО/дм}^3$ – 5 см^3 пробы, 4000 мгО/дм^3 – разбавляют).

Выполняют анализ в следующей последовательности.

1. В пробу вводят 0.2 г сульфата ртути, 2.8 см^3 0.25N бихромата калия и, при непрерывном помешивании, тонкой струйкой вливают серную кислоту из расчета 7.5 см^3 на 1 см^3 пробы.

2. При добавлении кислоты раствор достаточно нагревается, и уже через несколько минут нужно его охладить до комнатной температуры, далее путем титрования определяют ХПК.

2.12. Метод определения биохимического потребления кислорода (БПК)

Биохимическая окисляемость определяет содержание в воде органических и минеральных веществ, которые могут быть окислены биохимическим путем. Окисление осуществляют аэробные гетеротрофные бактерии. По аналогии с ХПК окисляемость с использованием окислительной способности бактерий называют биохимической потребностью в кислороде, или БПК. Величина БПК_5 для водных объектов рыбохозяйственного назначения нормируется (не более $2 \text{ мг/дм}^3 \text{ O}_2$).

Находящиеся в воде микроорганизмы в процессе своей жизнедеятельности используют растворенный в воде кислород для биохимического окисления органических соединений, в том числе загрязняющих веществ. Количество кислорода, израсходо-

ванное в определенный промежуток времени в процессе биохимического окисления органических веществ, содержащихся в анализируемой воде, называется биохимическим потреблением кислорода (далее – БПК). Этот показатель является некоторой условной мерой загрязнения вод органическими соединениями, в особенности достаточно легко поддающимся биохимической деградации.

Скорость биodeградации органических загрязняющих веществ зависит от множества факторов. В среднем можно полагать, что при 20 °С за 5 сут. окисляется около 70 % соединений, за 10 и 20 сут. – соответственно 90 % и 99 %. Однако для практических целей полное окисление слишком длительно и его, как правило, не используют. При неполном окислении органических веществ для сопоставимости величин БПК его определение должно проводиться в некоторых стандартных условиях. В качестве таковых приняты следующие: продолжительность инкубации 5 сут., температура (20 ± 1) °С, отсутствие доступа света и воздуха. Потребление кислорода, определенное при этих условиях, называется пятисуточным биохимическим потреблением кислорода (БПК₅). Его находят как разность между содержанием кислорода в анализируемой пробе воды до и после инкубации.

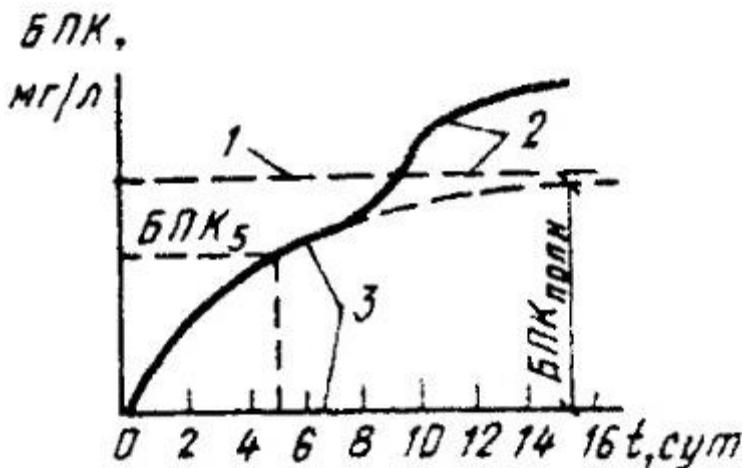


Рис. 2.3. График определения БПК_{полн}:

- 1 – БПК_{полн}; 2 – потребление кислорода на N-окисление;
3 – потребление кислорода на C-окисление

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

Величину $BPK_{полн}$, т.е. суммарное потребление кислорода бактериями на получение энергии и синтез клеточного вещества можно определить с помощью графика (рис. 2.3).

Величина $BPK_{полн}$ замечательна тем, что она практически точно совпадает с истинным расходом кислорода на процесс очистки в действующих сооружениях. В склянках процесс длится несколько суток, в сооружениях – несколько часов, что объясняется различной концентрацией микроорганизмов в этих системах. В склянках она составляет микроколичества, а в сооружениях – макроколичества. Разница в концентрациях бывает в несколько миллионов раз.

Таким образом, величина $BPK_{полн}$ – важнейшая технологическая характеристика процесса биологической очистки воды в любых биоокислителях.

Математическое описание процесса потребления кислорода при определении BPK. Кривые зависимости BPK от времени инкубации имеют сложный характер. Для удобства проведения технологического контроля используется наиболее простое математическое описание этой кривой (до начала нитрификации) по уравнению:

$$BPK_t = BPK_{полн} (1 - 10^{-kt}), \quad (2.8)$$

где k – константа скорости реакции, сут⁻¹;

t – длительность инкубации, сут.

Уравнение можно переписать относительно t :

$$t = 1/k \lg (BPK_{полн} / BPK_{полн} - BPK_t). \quad (2.9)$$

Определим из уравнения время достижения $BPK_{полн}$ при условии $BPK_t = BPK_{полн}$:

$$t = 1/k \lg (BPK_{полн} / 0) \rightarrow \infty. \quad (2.10)$$

Таким образом, исходя из формулы невозможно получить $BPK_{полн}$ за какое-то определенное время, а это противоречит экспериментальным наблюдениям и является результатом недостаточного точного математического описания процесса.

Для практического использования уравнений вводят ограничение, по которому за $BPK_{полн}$ принимают 90% ее величины.

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

За время достижения $BPK_{полн}$ принимается время, в течение которого процесс закончился на 99%:

$$BPK_t = 0,99BPK_{полн};$$

$$t = 1 / k BPK_{полн} (BPK_{полн} - 0,99BPK_{полн}) = 2/k.$$

Время достижения $BPK_{полн}$ есть функция константы скорости процесса окисления; зависимость обратно пропорциональная и имеет вид гиперболы. Экспериментальные наблюдения показали, что k зависит от характера окисляемых веществ: для городских сточных вод она, как правило, изменяется от 0,15 до 0,25 сут⁻¹, а для биологически очищенных — от 0,08 до 0,12 сут⁻¹ (табл. 2.5).

Таблица 2.5
Время достижения $BPK_{полн}$ в зависимости от величины k

$k, \text{сут}^{-1}$	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,4
Время достижения $BPK_{полн}, \text{сут}$	40	20	13,3	10	8	6,7	5

В практике очистки сточных вод весьма прочно укоренилось неверное представление о том, что $BPK_{полн}$ всегда равна BPK_{20} . Это справедливо лишь в одном частном случае при $k = 0,1 \text{ сут}^{-1}$. Такое значение константы может иметь уже очищенная вода.

Если характер сточной воды изучен подробно и величина k известна из экспериментальных наблюдений, то можно вычислить коэффициент пересчета BPK_5 в $BPK_{полн}$:

$$K = BPK_{полн} / BPK_5 = 1 / (1 - 10^{-5k}). \quad (2.11)$$

Если принять для городских сточных вод k , равной 0,17, а для очищенных сточных вод — 0,08, то коэффициент пересчета будет: для городских сточных вод: $K = 1 / (1 - 10^{-5 \cdot 0,17}) = 1,16$; для очищенных сточных вод: $K = 1 / (1 - 10^{-5 \cdot 0,08}) = 1,67$.

Важным показателем, характеризующим способность загрязнений сточных вод к биохимическому окислению, является отношение $BPK_{полн}/ХПК$. Чем выше это отношение, тем большая часть органических примесей сточной воды может быть изъята в процессе биологической очистки. Считается, что применение биологических методов целесообразно при $BPK_{полн}/ХПК \geq 0,5$.

При определении БПК₅ необходимо также соблюдать условия, при которых количество кислорода в пробе в течение инкубационного периода соответствовало бы его потреблению. Это зависит от таких факторов, как степень разбавления проб с большим биохимическим потреблением кислорода, применение одной и той же разбавляющей воды и способ обработки пробы воды. Содержание кислорода в анализируемой исходной или разбавленной пробе должно оставаться в течение всего времени инкубации таким, чтобы были обеспечены хорошие условия для протекания аэробных биохимических процессов. Это будет соблюдено, если анализируемая проба или смесь пробы с разбавляющей водой перед определением будет содержать равновесную с воздухом концентрацию кислорода (около 9 мг/дм³ при 20 °С), если минимальное потребление кислорода будет не менее 2 мг/дм³, а оставшаяся спустя 5 сут. Концентрация кислорода – не менее 3 мг/дм³.

Определение БПК проводят в соответствии с РД 52.24.420-2006 Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерения скляночным методом (дата актуализации: 12.02.2016). Определение основано на измерении массовой концентрации растворенного кислорода скляночным методом путем йодометрического титрования в первоначальной или разбавленной пробе воды до и после ее инкубации в течение 5 сут. при стандартных условиях (20 °С, отсутствие доступа воздуха и света).

При значении БПК₅ более 6,0 мг/дм³ определение следует проводить при соответствующем разбавлении пробы.

Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы применяют в соответствии с РД 52.24.420-2006.

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22 ± 5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С; напряжение в сети (220 ± 10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50 ± 1) Гц.

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Определяемое значение БПК₅ в значительной степени зависит от особенностей химических и биохимических процессов, про-

текающих в пробе в промежутке времени между ее отбором и началом анализа. Пробы для определения БПК₅ консервировать не допускается. Поэтому пробу необходимо обрабатывать сразу же после отбора. Если это невозможно, то отбирают пробу воды в посуду темного стекла, заполняя склянку под горло и хранят при температуре не выше 4 °С не более 4 ч.

Выполнение измерений:

Если проба не содержит визуально заметного количества взвешенных веществ, (1,0–1,4 дм³), ее помещают в достаточно большую (2 дм³) колбу, устанавливают рН в пределах 6–8 по универсальной индикаторной бумаге добавлением раствора соляной кислоты или гидроксида натрия 1 моль/дм³. Доводят температуру пробы до (20±1) °С, нагревая (при помощи водяной бани) или охлаждая ее (под струей водопроводной воды). Затем энергично взбалтывают пробу не менее 10 мин, чтобы насытить ее кислородом. Насыщение пробы кислородом можно также осуществить, пропуская через нее воздух с помощью аквариумного микрокомпрессора. После завершения процедуры насыщения пробу следует оставить на 3 – 5 мин для удаления избытка воздуха (до отсутствия поднимающихся к поверхности мелких пузырьков).

Если проба содержит грубую взвесь, ее наливают в склянку (лучше, цилиндр) вместимостью не менее 1 дм³ и отстаивают 0,5–1 ч. После отстаивания отбирают сифоном осветлившийся средний слой воды в колбу для насыщения кислородом. Если пробуютстаиванием в течение часа осветлить не удастся, ее фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». Всегда в результатах анализа следует указывать принятый способ предварительной обработки воды.

Подготовленную пробу наливают в 3 сухие кислородные склянки, заполняя их до края так, чтобы внутри склянки не образовывалось пузырьков. В одной из 3-х склянок сразу же фиксируют и определяют концентрацию растворенного кислорода. Время между аэрацией пробы и фиксированием кислорода при определении его концентрации не должно быть более 15 мин.

Две другие склянки закрывают, помещают пробками вниз в наполненную дистиллированной водой фотографическую кювету или кристаллизатор (гидрозатвор) и устанавливают в термостат. При использовании склянок БПК колпачок заполняется той же пробой. Склянки выдерживают при отсутствии доступа света в термостате при (20 ± 1) °С в течение 5 сут. По истечении этого

срока в инкубированных склянках определяют концентрацию неизрасходованного растворенного кислорода.

Разбавление проб

Если предполагается, что значение БПК₅ будет больше 5 мг/дм³, то растворенного кислорода может не хватить для окисления органического вещества пробы. В этом случае исходную пробу разбавляют. Для разбавления используют специально подготовленную разбавляющую воду в соответствии с РД 52.24.420-2006. Разбавляющая вода представляет среду, в которой обеспечены условия жизнедеятельности микроорганизмов, осуществляющих биохимическое окисление органических веществ, идущее с потреблением кислорода, растворенного в водной среде. В разбавляющую воду добавляют фосфорные и аммонийные соли, гексагидрат хлорида железа, хлорид кальция и сульфат магния для создания устойчивой буферной системы, которая позволяет поддерживать постоянное значение pH в течение любого времени инкубации, не изменяющееся при выделении CO₂ (продукт метаболизма бактерий).

Реакция среды разбавляющего раствора должна быть близка к нейтральной, т. е. находиться в диапазоне от 7 до 8, так как при ее отклонении от этих значений наблюдается угнетение жизнедеятельности бактерий и микроорганизмов. То есть количество биохимически потребленного кислорода будет значительно ниже, чем реальный уровень БПК. Занижение этого показателя может быть зафиксировано в тех случаях, когда для приготовления пробы используется холодная сточная вода, без доведения ее температуры до комнатной. В таких случаях может наблюдаться перенасыщение пробы кислородом, на что указывают пузырьки воздуха, появляющиеся на стенках склянки, используемой для инкубации. При измерении начального уровня растворенного кислорода в пробе, количество газа, находящегося в этих пузырьках, не поддается регистрации. Поэтому, при дальнейших измерениях после инкубации, в пробе может быть не только обнаружено отсутствие потребления растворенного кислорода, в сравнении с начальным уровнем, но также и быть увеличено его содержание. В разбавляющей воде, в соответствии с методикой, не должно быть растворено кислорода больше, чем 9 мг/л. Это связано с тем, что при концентрации менее 8 мг/л, его будет недостаточно для жизнедеятельности аэробных бактерий. А при превышении этого показателя более чем на 9,09 мг/л, может произойти пере-

сыщение кислородом водной среды, ведущее к занижению показателей БПК. Поэтому важно следить за временем, в течение которого производится аэрирование изготавливаемой разбавляющей воды и контролировать в ней содержание растворенного O_2 . Так как без использования разбавляющих растворов измерение БПК проводится только для чистых речных и очищенных сточных вод, в которых его содержание не превышает 4 мг/л, основная часть определений требует их применения. А это, в свою очередь, ведет к возникновению возможных ошибок в расчетной части и при разбавлении проб. Неправильный расчет разбавлений, особенно первого, может привести к «проскоку» правильного диапазона измерений БПК.

Наличие нитрификации в поверхностных пресных, биологически очищенных и слабо загрязненных сточных водах может существенно исказить результат определения БПК. Для подавления нитрификации в день анализа в разбавляющую воду добавляют ингибитор – раствор тиомочевины или аллилтиомочевины – так, чтобы концентрация его в разбавляющей воде составляла 0,5 мг/дм³, для чего 1 см³ раствора тиомочевины добавляют на каждый 1 дм³ разбавляющей воды.

Для расчета необходимых разбавлений пробы следует ожидаемое содержание БПК в пробе разделить на 4–5 (поскольку в воде после инкубации при правильном разбавлении должно остаться 4 – 5 мг/дм³ кислорода). Если нельзя предположить ожидаемое БПК, необходимое разбавление рассчитывается по результатам определения бихроматной окисляемости (ХПК). Условно принимают биохимическое потребление кислорода 50 % ХПК, хотя для многих исследуемых сточных вод оно далеко не всегда является таковым. Для сточных вод многих пищевых производств, в основном стоков мясопереработки, содержащих большое количество легко окисляемой органики, в том числе кровавого белка, оно находится в пределах 70–80%. Поэтому для расчета разбавления следует по возможности воспользоваться результатами измерения ХПК и БПК₅ или БПК_{полн}, полученных ранее для этой исследуемой воды. Используя эти данные, следует измеренное значение ХПК разделить на наименьшее из соотношений ХПК/БПК и на 4 или 5 (поскольку в воде после инкубации должно остаться 4–5 мг/дм³ кислорода, вычисленное значение (ХПК: 2) делят на 4 или 5. Полученный результат показывает, во сколько раз надо разбавить анализируемую воду). Пробы, для которых нельзя примерно рассчитать величину БПК, берут в двух и

более разбавлениях. Результаты, полученные при анализе проб с различным разбавлением, не должны быть одинаковыми. Наиболее достоверным является результат определения, при котором израсходовано около 50 % первоначально содержащегося кислорода.

При определении БПК в воде, содержащей большое количество промышленных сточных вод, могут возрасти значения БПК с увеличением степени разведения. В этих случаях берут максимальное значение БПК, которое получено при наибольшем разведении.

В зависимости от предполагаемого значения БПК₅ при разбавлении для выбора объема пробы анализируемой воды руководствуются табл. 2.6 (табл. 2 РД 52.24.420-2006).

Для ориентировочной оценки степени разбавления пробы можно использовать значение перманганатной окисляемости, бихроматной окисляемости (ХПК), органолептические (характер и интенсивность запаха пробы) или визуальные показатели (наличие, а также возможный состав взвешенного вещества).

Если значение БПК₅ совершенно неизвестно, следует делать несколько последовательных разбавлений, например, 1:1, 1:4, 1:9, т. е. в 2, 5, 10 раз соответственно.

Таблица 2.6

Рекомендуемое разбавление проб анализируемой воды при определении БПК₅

Предполагаемое значение БПК ₅ , мг/дм ³	Объем пробы воды в 1 дм ³ смеси, см ³	Степень разбавления
5 – 12	500	2
10 – 30	200	5
20 – 60	100	10
40 – 120	50	20

Разбавление пробы следует проводить в мерной колбе вместимостью 1000 см³ и доливать до метки разбавляющей водой. Точный объем пробы отмеривают пипеткой (до 50 см³) или цилиндром (более 50 см³).

Затем в склянке определяют растворенный кислород. Подготовленные при разбавлении пробы должны иметь температуру (20 ± 1) °С и значение рН 6-8.

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

Если при определении БПК₅ проводили разбавление проб, следует одновременно заполнить 4 кислородные склянки водой для разбавления проб. В двух из них сразу же определяют концентрацию растворенного кислорода, а две другие помещают в термостат вместе с партией анализируемых проб и определяют в них концентрацию растворенного кислорода после инкубации. Разница средней концентрации кислорода в исходных и инкубированных пробах разбавляющей воды не должна превышать 0,5 мг/дм³.

Полученную поправку учитывают при расчете значения БПК₅. При более высоком значении БПК₅ разбавляющей воды результаты определения будут недостоверны, и следует заменить воду для разбавления более чистой, повторить отбор проб и определение БПК₅.

Если в пробе начался процесс нитрификации (что определяют по образованию нитритов в концентрации, превышающей 0,1 мг/дм³), определение БПК полное считают законченным. При появлении на пятые сутки следов нитритов следующее определение проводят через 5–8 суток. При отсутствии в лаборатории колб с пришлифованными стеклянными колпачками для контроля процесса нитрификации в термостат можно ставить дополнительно наполненные испытуемой и разбавляющей водой 12 неградуированных склянок объемом 25 см³ и в них определять содержание нитритов по истечении установленного срока инкубации. Наиболее точным считается определение БПК в пробах, где нитрификация только началась.

Массовую концентрацию растворенного в воде кислорода X , мг/дм³, находят по формуле

$$X = \frac{M \cdot C_m \cdot V_m \cdot V \cdot 1000}{50 \cdot (V - V_1)}, \quad (2.12)$$

где M – молярная масса КВЭ кислорода, равная 8 мг/ммоль;
 C_T – концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³ КВЭ;
 V_T – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см³;
 V – вместимость кислородной склянки, см³;

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

V_1 – суммарный объем растворов хлорида марганца и йодида калия, добавленных в склянку при фиксации растворенного кислорода, см³.

БПК₅, мг/дм³, для неразбавленных проб (или биохимическое потребление кислорода разбавляющей воды (БПК_p⁵, мг/дм³), находят по формуле

$$\text{БПК}_5 = X_n - X_k, \quad (2.13)$$

где X_n – массовая концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды (или разбавляющей воды) до инкубации, мг/дм³;

X_k – массовая концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды (или разбавляющей воды) после 5 сут. инкубации, мг/дм³.

Биохимическое потребление кислорода БПК₅, мг/дм³, для подвергавшихся разбавлению проб находят по формуле

$$\text{БПК} = (X_n - X_k)P - \text{БПК}_5 (P - 1), \quad (2.14)$$

где X_n – концентрация растворенного кислорода в проб анализируемой воды до инкубации, мг/дм³;

X_k – концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды после 5 сут. инкубации, мг/дм³;

БПК_p⁵ – биохимическое потребление кислорода в пробах разбавляющей воды, мг/дм³

P – степень разбавления пробы, равная $1000/V$;

V – объем анализируемой воды в 1 дм³ смеси после разбавления пробы.

За результат БПК₅ принимают среднее арифметическое результатов измерения в двух склянках \bar{X} , мг/дм³, подвергавшихся инкубации, если расхождение между ними не превышает величины предела повторяемости. В противном случае проводят повторное титрование аликвоты пробы. Если и в этом случае расхождение превышает допустимое, результат определения признают недостоверным.

Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta(P = 0,95), \quad (2.15)$$

где Δ – границы характеристик погрешности измерения для данной величины БПК₅, мг/дм³.

Допустимо представлять результат в виде

$$\bar{X} \pm \Delta_{\gamma}(P = 0,95) \text{ при условии } \Delta_{\text{л}} < \Delta, \quad (2.16)$$

где $\pm \Delta_{\text{л}}$ – границы характеристик погрешности результатов анализа, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм³.

Автоматический контроль БПК

Традиционные методы определения БПК остаются трудоемкими главным образом из-за необходимости приготовления множества разбавлений. Для сокращения сроков проведения анализов на БПК в настоящее время используются автоматические анализаторы (например, анализатор BODTrak для определения биологического потребления кислорода в сточных водах), которые обеспечивают простую и быструю подготовку образцов без титрований и разбавлений, пробы помещают в специальные емкости, в которых над жидкостью находится слой воздуха [29].

Потребление кислорода в этом случае может быть определено двумя методами:

- по понижению давления, которое вызывается снижением концентрации кислорода при биохимическом окислении,
- по количеству кислорода, которое подается туда для поддержания давления на постоянном уровне.

В анализаторе BODTrak используются высокочувствительные электронные датчики давления. Эти датчики обнаруживают очень малые изменения в давлении, вызванные потреблением кислорода в образце. Изменения давления переводятся прибором непосредственно в мг/л БПК.

Проведение исследований:

В исследуемые образцы в бутылках для анализа вводят расфасованный порошок реагента, подсоединяют бутылки к датчикам давления, выбирают диапазоны измерения (предлагается четыре диапазона: 0–35; 0–70; 0–350 или 0–700 мгО₂/дм³), устанавливают пробы в инкубатор и отмечают продолжительность проведения анализа: 5, 7 или 10 суток. В любое время в ходе анализа возможно осуществление проверки скорости биологиче-

ского потребления кислорода с помощью графического ЖК-дисплея. На дисплее отражаются время, дата начала анализа, кривая изменения БПК и текущее значение БПК в $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$. Чтобы получить детальные данные по изменению БПК, нужно перемещать курсор по ходу графика. При этом под графиком появляются время и значение БПК в точке, отмеченной курсором. Управляемый микропроцессором анализатор BODTrak выдает результаты каждые 15 минут и хранит данные в памяти. По завершении или в ходе анализа хранящуюся в приборе информацию можно перенести в компьютер через интерфейс RS 232. В комплект анализаторов входят аппарат BODTrak, 6 стеклянных бутылей по 475 мл для определения БПК, сетевой адаптер, шланги, 6 магнитов, герметик, полипропиленовая аналитическая воронка, расфасованные порошки реагентов на 50 анализов и иллюстрированная инструкция по эксплуатации. Существенный недостаток автоматического анализа БПК сточных вод состоит в том, что результаты автоматического контроля БПК могут довольно сильно отличаться от полученных традиционными методами, так как при этом не учитывается влияние токсинов, подавляющих жизнедеятельность аэробных микроорганизмов, особенно в неразбавленной пробе сточной воды.

2.13. Определение растворенного кислорода

Определение растворенного кислорода традиционным методом выполняют в соответствии с методикой ПНД Ф 14.1:2.101-97, который устанавливает методику количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения в них массовой концентрации растворенного кислорода в диапазоне от 1,0 до 15,0 мг/дм^3 титриметрическим методом без разбавления и концентрирования пробы [30].

Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы принимают в соответствии с п. 4 ПНД Ф 14.1:2.101-97.

На определение кислорода оказывают влияние окислители, восстановители, окрашенные и взвешенные вещества. Устранение мешающих влияний осуществляется в соответствии с п. 10 ПНД Ф 14.1:2.101-97:

влияние взвешенных и окрашенных веществ устраняют предварительным соосаждением их с гидроксидом алюминия. Для этого воду из пробоотборника сифоном переносят в склянку с притертой пробкой вместимостью около 500 см^3 , опуская сифон

до дна склянки. После заполнения склянки продолжают ее наполнение до тех пор, пока не вытиснится вода, соприкасавшаяся с находившимся в склянке воздухом. Склянка должна быть заполнена пробой воды до краев и не иметь внутри на стенках пузырьков воздуха.

Добавляют в пробу 4 см³ раствора сульфата алюминия, 2 см³ раствора аммиака, закрывают склянку и перемешивают содержимое. После отстаивания жидкость над осадком переливают сифоном в кислородную склянку, производят фиксацию и определение кислорода в соответствии с п. 11 ПНД Ф 14.1:2.101-97. Если вода содержит трудно осаждаемые взвешенные вещества, которые могут вызвать снижение концентрации кислорода вследствие деятельности микроорганизмов, к ней перед добавлением растворов сульфата алюминия и аммиака добавляют 2 см³ смешанного раствора сульфаминовой кислоты и сульфата меди (п. 9.1.7 ПНД Ф 14.1:2.101-97);

при содержании в воде более 0,05 мг/дм³ нитритов перед растворением осадка гидроксида марганца в пробу следует внести несколько капель 40 % раствора сульфаминовой кислоты (п. 9.1.12). Эта операция не выполняется, если в ходе осаждения взвесей в пробу уже добавляли смешанный раствор, содержащий сульфаминовую кислоту;

в присутствии восстановителей последовательность анализа изменяется. В этом случае после заполнения кислородной склянки пробой воды в нее добавляют 0,5 см³ раствора соляной кислоты и 0,5 см³ смешанного раствора гипохлорита и сульфата натрия (п. 9.1.9 ПНД Ф 14.1:2.101-97). Склянку закрывают пробкой, перемешивают и оставляют в темном месте. Через 30 мин для удаления избытка не прореагировавшего гипохлорита добавляют 1 см³ смешанного раствора роданида калия и сульфата натрия. Пробу перемешивают и через 10 мин выполняют фиксацию и определение кислорода в соответствии с п. 11 ПНД Ф 14.1:2.101-97.

При содержании в анализируемой воде более 1 мг/дм³ железа в пробу перед добавлением раствора кислоты следует внести 1 см³ раствора фторида калия. Добавление всех растворов в склянку с пробой осуществляют, погружая пипетку примерно до половины склянки и поднимая ее вверх по мере выливания раствора.

Выполнение измерений:

При отсутствии в анализируемой воде мешающих определению веществ (либо после устранения) сразу же после заполнения кислородной склянки фиксируют растворенный кислород. Для этого в склянку с пробой воды вводят отдельными пипетками 1 см³ (при вместимости склянки до 150 см³) или 2 см³ (при вместимости более 150 см³) раствора хлорида (сульфата) марганца и 1 или 2 см³ щелочного раствора йодида калия (при вместимости склянки до 150 см³ и более 150 см³ соответственно). Пипетку погружают каждый раз до половины склянки и по мере выливания раствора поднимают вверх. Затем быстро закрывают склянку стеклянной пробкой таким образом, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха, и содержимое тщательно перемешивают 15–20-кратным переворачиванием склянки до равномерного распределения осадка в воде. Склянки с зафиксированными пробами помещают в темное место для отстаивания (не менее 10 мин и не более 24 ч).

После того, как отстоявшийся осадок будет занимать менее половины высоты склянки, к пробе приливают 5 см³ или 10 см³ (в зависимости от вместимости склянки) раствора соляной кислоты, погружая при этом пипетку до осадка (не взмучивать!) и медленно поднимая ее вверх по мере опорожнения. Вытеснение из склянки части прозрачной жидкости для анализа значения не имеет.

Склянку закрывают пробкой и содержимое тщательно перемешивают. Отбирают 50 см³ раствора (пипетку предварительно ополаскивают этим раствором), переносят его в колбу для титрования и титруют стандартным раствором тиосульфата натрия (если предполагается, что содержание кислорода менее 3 мг/дм³ – из микробюретки) до тех пор, пока он не станет светло-желтым. Затем прибавляют 1 см³ свежеприготовленного раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Обработка результатов измерений:

Массовую концентрацию растворенного кислорода в анализируемой пробе воды (мг/дм³) находят по формуле

$$X = \frac{8,0 \cdot C_T \cdot V_T \cdot V \cdot 1000}{50 \cdot (V - V_1)}, \quad (2.17)$$

где C_T – концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³ эквивалента;

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

V_1 – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см^3 ;

V – вместимость кислородной склянки, см^3 ;

V_2 – суммарный объем растворов хлорида марганца и йодида калия, добавленных в склянку при фиксации растворенного кислорода, см^3 ;

$8,0$ – масса миллиграмм-эквивалента кислорода, мг.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение.

Значение предела воспроизводимости R при $P = 0,95$ для всего регламентированного диапазона массовой концентрации растворенного кислорода составляет 14 %.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Оформление результатов анализа:

Результат анализа X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде

$$X \pm D, \text{ мг/дм}^3, P = 0,95, \quad (2.18)$$

где D – показатель точности методики.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде

$$X \pm D_n, \text{ мг/дм}^3, P = 0,95, \text{ при условии } D_n < D, \quad (2.19)$$

где X – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm D_n$ – значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

Определение содержания растворенного кислорода в диапазоне от 0,1 мг/дм³ до 10,0 мг/дм³ амперометрическим методом.

Принцип метода. Действие преобразователя концентрации кислорода основано на электрохимическом восстановлении кислорода, диффундирующего на его катод через селективно пропускающую мембрану (мембрана непроницаема для воды и растворенных веществ, но пропускает кислород, а также некоторое количество других газов).

Генерируемый при этом электрический ток пропорционален концентрации кислорода в анализируемой воде. Показания стрелки прибора соответствуют массовой концентрации кислорода в анализируемой воде.

Изменения растворимости кислорода при различных температурах и атмосферном давлении пересчитываются по таблицам ПНДФ 14.1:2:3:4.123–97. Некоторые приборы компенсируют изменения растворимости кислорода в зависимости от температуры и атмосферного давления автоматически.

2.14. Методы определения биогенных веществ

При очистке сточных вод под биогенными веществами подразумевают азот и фосфор.

При анализе сточных вод определяют азот общий, аммонийный, нитритный, нитратный, фосфор общий, фосфор ортофосфатов и фосфор полифосфатов.

Как известно, одним из основных способов очистки сточных вод является биологический, осуществляемый микроорганизмами (бактериями, простейшими, водорослями и т.п.), которым создаются оптимальные условия для их существования и развития: по количеству подаваемого питания, температуре, кислородному режиму, степени смешения и др. Достаточность элементов питания для бактерий в биологических сооружениях определяется отношением основных показателей анализа БПК_{полн}:N:P. Здесь буквой N обозначен азот в аммонийной форме, а буквой P – фосфор в виде растворенных фосфатов. В каждом конкретном случае это соотношение индивидуально, так как оно определяется составом продуцируемых клеток, который, в свою очередь, зависит от состава очищаемой воды.

Если азота и фосфора меньше, чем требуется для очистки воды определенного состава, то их добавляют в виде фосфатов и хлористого аммония. Добавление солей для биологической очистки может быть необходимо только при обработке производствен-

ных сточных вод. В бытовых же водах, доступных бактериям, азота и фосфора всегда достаточно.

Азот в хозяйственно-бытовых сточных водах представлен аммонийным азотом и органическим. Если органический азот не представлен в анализах сточных вод, то он может быть определен не только аналитически, но и путем расчета, исходя из содержания в сточных водах азотсодержащих веществ (преимущественно белков) и содержания азота в белках. В процессе биологической очистки сточных вод азот подвергается трансформации (рис. 2.4). Первый процесс в трансформации соединений азота – образование азота аммонийного из органических соединений. Этот процесс называется аммонификацией и осуществляется ферментами, продуцируемыми микроорганизмами. Азот используется для роста микроорганизмов, и таким образом часть неорганического азота переходит во вновь образующиеся бактериальные клетки. При высоком возрасте ила и температуре не менее 8 °С происходит устойчивое накопление нитрифицирующих бактерий, и аммонийный азот окисляется сначала до нитритного, а затем до нитратного. Процесс называется нитрификацией и протекает только в присутствии кислорода. Образовавшийся азот нитратный может использоваться для окисления органических соединений, восстанавливаясь до свободного азота, который отдувается при аэрировании в атмосферу, этот процесс называется денитрификацией и протекает в отсутствие кислорода, но при наличии легко окисляемых органических соединений. Уравнение баланса азота в процессе его трансформации в биореакторах может быть представлено уравнением:

$$C_{N-NO_3} = C_{N-NH_4}^{II+} + C_{N-NH_4}^{Э+} - C_{N-NH_4}^{a+} - C_{N-NH_4}^0, \text{ мг/дм}^3$$

где $C_{N-NO_3}^-$ – концентрация азота нитратов, образовавшегося в процессе нитрификации, мг/дм³ ;

$C_{N-NH_4}^{II+}$ = 38 – общая концентрация азота (органического и аммонийного) в исходных сточных водах, мг/л;

$C_{N-NH_4}^{Э+}$ – концентрация азота аммонийного, поступающего в очищаемые сточные воды в процессе эндогенного дыхания, мг/л (определяется расчетом и зависит от возраста ила и температуры обрабатываемой воды).

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

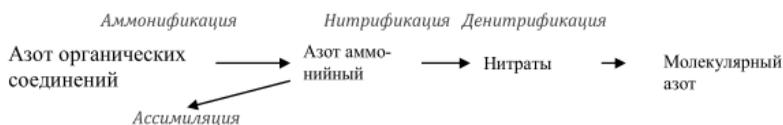


Рис. 2.4. Трансформация азотсодержащих соединений

В аэротенке, работающем в режиме продленной аэрации, концентрация гетеротрофных микроорганизмов значительно превышает концентрацию автотрофов, поэтому основное количество азота аммонийного, поступающего в систему в процессе эндогенного дыхания, связано в основном с самоокислением именно гетеротрофных микроорганизмов, скорость отмирания которых составляет $0,08 \text{ сут}^{-1}$.

$$C_{N-NH_4}^{\Sigma+} = (a_i V K_1 K_2 K_3) / Q \text{ мг/л,}$$

где $C_{N-NH_4}^{\Sigma+}$ – концентрация азота аммонийного в сточной жидкости после КС (если в проекте предусмотрены сооружения доочистки, этот показатель можно принимать около 2 мг/дм^3);

$a_i = 3,5(1-0,35)$ – доза ила по беззольному веществу, г/дм^3 ;

V – объем аэрационной зоны аэротенка, м^3 ;

K_1 – константа скорости отмирания гетеротрофного ила, сут^{-1} ;

K_2 – степень распада беззольного вещества ила (принимается в зависимости от величины произведения температуры жидкости и возраста ила (ТΘ, определяется расчетом, зависит от возраста ила, рН, температуры сточной жидкости)).

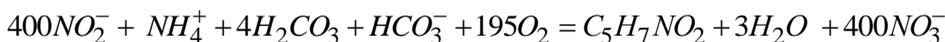
Расчет процессов трансформации азота целесообразен в том случае, если соблюдается неравенство

$$C_{N-NH_4}^a+ = C_{N-NH_4}^{II+} + C_{N-NH_4}^{\Sigma+} - C_{N-NH_4}^{O+}, \text{ мг/дм}^3.$$

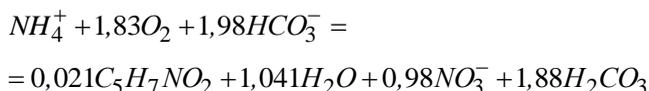
Концентрация азота, ассимилированного в процессе метаболизма микроорганизмов ($C_{N-NH_4}^a+$), можно определить исходя из соотношения: на 100 мг окисленной органики по БПК полн приходится 5 мг азота аммонийного.

Нитрификация осуществляется микроорганизмами-нитрификаторами преимущественно двух родов: *Nitrosomonas* и *Nitrobacter*. Метаболизм этих микроорганизмов аэробов хемолитоавтотрофов очень чувствителен к факторам окружающей среды. Прежде всего, оптимальный режим нитрификации зависит от концентрации растворенного кислорода, значения pH, температуры очищаемой воды, концентрации субстрата – ионов аммония. Данные микроорганизмы используют неорганический углерод как единственный источник углерода. Активный ил содержит только 1–2% нитрифицирующих бактерий.

Растворенный кислород в реакциях биохимического окисления азота аммонийного является акцептором электронов, при переносе которых и выделяется энергия, затрачиваемая на построение клеточного вещества (эмпирическая формула – $C_5H_7NO_2$) и поддержание функций микроорганизмов. Необходимое количество кислорода можно определить, используя стехиометрические соотношения в окислительно-восстановительных уравнениях трансформации азота аммонийного в нитритный азот и нитритного азота в нитратный:



Общее уравнение потребности кислорода для окисления азота аммонийного в азот нитратов и увеличения клеточного вещества будет иметь вид



Таким образом, потребность в кислороде для окисления 1 мг азота аммония в азот нитратов составляет 4,2 мг.

Зависимость удельной скорости роста нитрификаторов от концентрации растворенного кислорода определяют соответствующим коэффициентом $K_{ос}$:

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

$$K_{OC} = C_0 / (K_0 + C_0),$$

где C_0 – концентрация растворенного кислорода в очищаемой воде (в данном случае принимаем 1,5 мг/л, так как минимальная концентрация кислорода для протекания процесса нитрификации 1,5 мг/дм³, однако увеличение концентрации кислорода более чем 2 мг/дм³ технологического эффекта не дает, но увеличивает эксплуатационные расходы); K_0 – константа насыщения, равная 2 мгО₂/дм³.

Интенсивность реализации процесса нитрификации, скорость роста микроорганизмов μ_N зависит от значения рН. Так как величина рН в свою очередь связана с гидрокарбонатной щелочностью, по уравнению реакции можно видеть, что в процессе нитрификации щелочность понижается, нейтрализуя азотную кислоту, являющуюся продуктом процесса и образующуюся в количестве 2 эквивалента на 14 г азота, или приблизительно 0,14 эквивалента/г N. Уменьшение рН приводит к ингибированию процесса нитрификации, так как нитрификаторы хоть и продуцируют кислоты, но не проявляют к ним толерантности. Лучшие результаты по нитрификации получают при рН 7–9, оптимальным считается значение рН 8,4. Связь значения рН с концентрацией гидрокарбонатной щелочности может быть определена выражением

$$pH = pK_1 - \lg[H_2CO_3]/[HCO_3^-].$$

Исследования, проведенные американскими учеными, позволили определить вид зависимости удельной скорости роста нитрификаторов от рН при значении рН менее 7,2: $\mu_N = \mu_{Nmax} [1 - 0,833(7,2 - pH)]$, при рН больше 7,2, выражение в скобках равно 1;

μ_{Nmax} – максимальная скорость роста нитрификаторов.

В справочном пособии к СНиП 2.03.04-85 приведены значения коэффициента K_{pH} при различных величинах рН (табл. 2.7).

Таблица 2.7

Значения коэффициента K_{pH} в зависимости от рН жидкости

рН	6	6,5	7	7,5	8	8,4	9
K_{pH}	0,15	0,31	0,5	0,6	0,87	1	1,23

Скорость роста нитрификаторов зависит также от температуры среды. В справочном пособии к СНиП 2.04.03–85 представлены значения K_t – коэффициента, учитывающего влияние температуры жидкости (табл. 2.8).

Таблица 2.8
Значения коэффициента K_t в зависимости от температуры жидкости

°С	10	15	20	25	30
K_t	0,32	0,56	1,0	1,79	3,2

Удельная скорость роста зависит также от концентрации лимитирующего субстрата, эта зависимость имеет вид

$$\mu_N = \mu_{N_{\max}} N/N + K_s, \quad (2.20)$$

где N – концентрация лимитирующего субстрата, мг/л;
 K_s – константа Моно.

Константа Моно, называемая также константой сродства к субстрату или константой насыщения, определяет концентрацию субстрата, при которой скорость роста микроорганизмов равна половине максимальной. Константа насыщения зависит от температуры. Американскими учеными определена эта зависимость экспериментально и представлена в виде уравнения

$$K_s = 10^{0,051T - 1,158} \text{ мг/дм}^3. \quad (2.21)$$

Таким образом, с учетом всех значений констант, удельная скорость роста нитрификаторов в зависимости от данных условий проведения процесса может быть определена по уравнению

$$\mu_N = 0,47 [e^{0,098(T-15)}] [(1 - 0,833(7,2 - \text{pH}))] \times \\ \times [N / (N + 10^{0,051T - 1,158})] [C_o / C_o + K_o], \text{ сут}^{-1}. \quad (2.22)$$

Соотношение между температурой и необходимым возрастом аэробного ила для процесса нитрификации в системе с активным илом представлено на графике (рис.2.5). В соответствии с

данными графика можно установить, что при возрасте ила 9 сут в системе развивается устойчивая нитрификация.

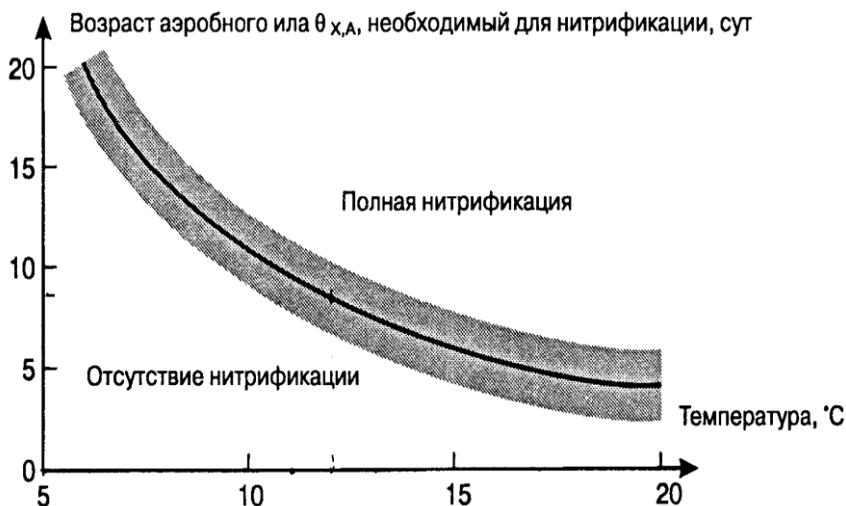


Рис. 2.5. Соотношение между температурой и необходимым возрастом аэробного ила для процесса нитрификации в системе с активным илом (Концентрация кислорода 2 г/м³).

При более высоких концентрациях растворенного кислорода кривая располагается ниже)

Если известен возраст ила, то для определения концентрации аммония в аэротенке ($S_{NH_4,2}$), можно использовать следующее уравнение:

$$\mu_{набл, A, расп} = 1/\theta_{X, A}$$

$$\mu_{макс, A} \frac{S_{NH_4, 2}}{S_{NH_4, 2} + K_{S, NH_4, A}} \frac{S_{O_2, 2}}{K_{S, O_2, A} + S_{O_2, 2}} - b_A = \frac{1}{\theta_{X, A}} \quad (2.23)$$

Значения $\mu_{макс, A}$, K_{S, NH_4} ($= K_s$), $K_{S, O_2, A}$ И b_A определяются по табл. 2.9 [31].

Таблица 2.9

Кинетические константы нитрификации

Константа	Символ	Размерность	Окисление		Суммарный процесс
			аммония	нитрита	
Максимальная удельная скорость роста	$\mu_{\text{макс},A}$	сут ⁻¹	0,6–0,8	0,6–1,0	0,6–0,8
Константа насыщения	$K_{S,\text{NH}_4,A}$	г NH ₄ -N/м ³	0,3–0,7	0,8–1,2	0,3–0,7
	$K_{S,\text{O}_2,A}$	г O ₂ /м ³	0,5–1,0	0,5–1,5	0,5–1,0
Максимальный коэффициент прироста биомассы	$Y_{\text{макс},A}$	г БВБ/г N ^а	0,10–0,12	0,05–0,07	0,15–0,20
Константа распада	b_A	сут ⁻¹	0,03–0,06	0,03–0,06	0,03–0,06
Температурная константа для $\mu_{\text{макс},A}$ и b_A	α	град ⁻¹	0,08–0,12	0,07–0,10	0,08–0,12

При проектировании процесса нитрификации принимают во внимание параметр «нагрузка на ил». Установлено, что при значениях больше некоторого критического нитрификация не протекает, так как нитрифицирующие микроорганизмы, являясь автотрофами, растут медленно и их концентрация в иле не превышает 2%, следовательно, при высокой концентрации органических загрязнений, утилизируемых хемоорганогетеротрофами, нитрифицирующие автотрофы не выдерживают конкуренции за растворенный кислород. Если нагрузка на ил оказывается относительно невысокой (0,15 кг БПК/(кг БВ-сут)), то нитрификация в такой системе происходит.

Аналитически определение азота аммонийного проводят согласно ГОСТ 33045-2014 Вода. Методы определения азотсодержащих веществ.

Пробы воды отбирают по ГОСТ 31861, ГОСТ 31862 и ГОСТ 17.1.5.05 объемом не менее 500 см³ в емкости из полимерных материалов. Пробы воды, если они не могут быть проанализированы сразу, хранят при температуре от 2 до 8°C не более 1 сут. Пробы консервируют добавлением серной кислоты из расчета 1 см³ концентрированной серной кислоты на 1000 см³ воды или добавлением хлороформа из расчета 2–4 см³ хлороформа на 1000 см³ воды и проводят определение не позднее чем через 2 сут.

Фотометрический метод определения содержания аммиака и ионов аммония (суммарно) с использованием реактива Несслера (метод А) основан на способности аммиака и ионов аммония взаимодействовать с реактивом Несслера с образованием окрашенного в желто-коричневый цвет соединения с последующим

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

фотометрическим определением и расчетом массовой концентрации определяемых компонентов в пробе исследуемой воды. Мешающее влияние остаточного активного хлора устраняют добавлением эквивалентного количества серноватистокислового натрия; жесткости – добавлением раствора виннокислового калия-натрия и большого количества железа; цветности и мутности – осветлением гидроокисью алюминия, сульфатом алюминия, сульфатом цинка или сульфатом меди с последующей фильтрацией осветленных растворов.

Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы принимают согласно ГОСТ 33045-2014.

Для определения отмеряют цилиндром 50 см^3 отфильтрованной анализируемой воды, помещают ее в сухую колбу вместимостью 100 см^3 , приливают 1 см^3 раствора сегнетовой соли, перемешивают, затем добавляют 1 см^3 реактива Несслера и опять хорошо перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность проб на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром или спектрофотометре ($\lambda = 440 \text{ нм}$) в кюветках с длиной поглощающего слоя 2 см.

Одновременно с серией проб анализируемой воды проводят определение в холостой пробе, в качестве которой берут 50 см^3 безаммиачной воды. Оптическую плотность холостой пробы вычитают из оптической плотности анализируемых проб.

Если массовая концентрация аммонийного азота в анализируемой воде превышает $4,0 \text{ мг/дм}^3$, то для определения берут аликвоту меньшего объема и доводят объем до 50 см^3 безаммиачной водой.

Если анализируемая вода была законсервирована серной кислотой, после добавления раствора сегнетовой соли следует добавить 2 капли раствора NaOH 6 моль/дм³.

Массовую концентрацию аммонийного азота в анализируемой пробе воды C_x находят по градуировочной зависимости с учетом разбавления.

Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$C_x \pm D, \text{ мг/дм}^3 (P = 0,95), \quad (2.24)$$

где D – характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации аммонийного азота.

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

Концентрацию свободного аммиака находят, исходя из суммарного содержания аммонийного азота, температуры и pH воды по табл. 2.10.

Таблица 2.10

Относительное содержание азота аммиака в воде (в процентах от общего содержания аммонийного азота)

Температура, °С	pH								
	6,0	7,0	8,0	9,5	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0
25	0,05	0,49	4,7	13,4	32,9	60,7	83,1	93,9	98,0
15	0,02	0,23	2,3	6,7	19,0	42,6	70,1	88,1	96,0
5	0,01	0,11	0,90	3,3	9,7	25,3	51,7	77,0	91,5

Показатель «азот общий» определяет содержание в воде органического и неорганического азота. Окисленные формы азота в неочищенных городских водах отсутствуют и появляются только в случае глубокой биологической очистки сточных вод.

Что касается соединений фосфора, то следует заметить, что в физиологических выделениях человека его достаточно много. В последние годы количество фосфатов в сточных водах резко возросло в связи с тем, что в составе многих синтетических поверхностноактивных веществ (СПАВ) до 40% их массы составляют полифосфаты.

Определение азота общего титриметрическим методом в природных и сточных водах (ПНД Ф 14.1:2.206-04)

Диапазон измеряемых концентраций от 1,0 до 200 мг/дм³. Если массовая концентрация в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация азота общего соответствовала регламентированному диапазону.

Принцип метода. Метод основан на восстановлении водородом (в момент выделения) нитратов и нитритов в кислой среде до аммиака и последующей минерализации азотосодержащих орга-

нических соединений серной кислотой с сульфатом калия при каталитическом действии сульфата ртути. Этим способом все азото-содержащие соединения переводят в гидросульфат аммония. Минерализованную пробу подщелачивают, отгоняют аммиак и определяют его титрованием. Концентрацию азота общего определяют расчетным путем.

Отбор проб, их консервирование и хранение

Отбор проб осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб.

Пробы воды отбирают в стеклянные бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть 0,5-1,0 дм³ в зависимости от концентрации азота общего.

Если пробу нельзя проанализировать в день отбора, то ее консервируют, прибавляя 1 см³ концентрированной серной кислоты на 1,0 дм³ пробы.

При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа;
- место и время отбора;
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

Обработка результатов измерений

Концентрацию азота общего (С) в мг/дм³ вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot N \cdot 18,04 \cdot 1000 \cdot 0,78}{V} \quad (2.25)$$

где V_1 – объем раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование 25 см³ раствора серной кислоты, см³;

V_2 – объем раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование дистиллята, см³;

K – поправочный коэффициент к концентрации раствора гидроксида натрия;

N – концентрация раствора гидроксида натрия;

18,04 – эквивалент иона аммония;

0,78 – коэффициент пересчета аммиака на азот;

V – объем пробы, взятой для анализа, см³.

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

За результат анализа $X_{\text{ср}}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2 :

$$\frac{X_1 + X_2}{2} \quad (2.26)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq r(X_1 + X_2)/200, \quad (2.27)$$

где r – предел повторяемости, значение которого принимается 28% при диапазоне измерений от 1,0 до 200 мг/дм³ ($P=95\%$).

При невыполнении условия (2.27) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значение предела воспроизводимости R принимают равным 39% при диапазоне измерений от 1,0 до 200 мг/дм³ ($P=95\%$).

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Оформление результатов анализа:

Результат анализа $X_{\text{ср}}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде

$$X_{\text{ср}} \pm D, P = 0,95, \quad (2.28)$$

где D – показатель точности методики.
Значение D рассчитывают по формуле:

$$D = 0,01 \cdot d \cdot X_{\text{ср}}. \quad (2.29)$$

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде

$$X_{\text{ср}} \pm D_{\text{л}}, P = 0,95, \text{ при условии } D_{\text{л}} < D, \quad (2.30)$$

где $X_{\text{ср}}$ – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm D_{\text{л}}$ – значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Примечание. При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;
- способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

Анализы на нитриты, нитраты и фосфаты проводятся для сточных вод так же, как и для природных.

2.15. Методы определения сероводорода

В соответствии с правилами приема производственных сточных вод в системы канализации населенных пунктов предельно допустимая концентрация сероводорода в сточных водах, направляемых на биологическую очистку, не должна превышать 1 мг/дм³. Сероводород – это одна из форм восстановленных соединений серы, которые в зависимости от pH среды представлены сероводородом, гидросульфидами и сульфидами. При pH < 10 содержанием ионов сульфида можно пренебречь, при pH=7 содержание H₂S и HS примерно одинаково, при pH=4 сероводород почти полностью (99,8%) находится в виде H₂S. Ограничение концентрации восстановленных соединений серы в сточных водах, направляемых на биологическую очистку в аэробных условиях, связано не только с их токсичным действием на микроорганизмы, но и с тем, что восстановленные соединения серы являются энергетическими донорами для аэробных бактерий рода Thiobacillus. Большинство Thiobacillus может окислять различные соединения серы, образуя в качестве конечного продукта сульфат. Многие тиобациллы – облигатные хемолитоавтотрофы, фиксирующие CO₂, но некоторые способны также использовать в качестве источников энергии и углерода органические соединения. В среде, в которой присутствует сероводород, активно развиваются и нитчатые серобактерии. Таким образом, в присутствии восстановлен-

ных соединений серы в сооружениях биологической очистки хозяйственно-бытовых сточных вод развиваются конкурентноспособные в борьбе за поглощение растворенного кислорода микроорганизмы, что нарушает сбалансированный ход очистки, в частности может прекратиться процесс нитрификации и произойдет ухудшение качества очищенных сточных вод в целом. В настоящее время все чаще можно наблюдать превышение концентраций сероводорода в сточной воде, поступающей на очистные сооружения от населенного пункта. Как правило, это связано с высокой продолжительностью пребывания сточных вод в коллекторах, а также с поступлением на очистные сооружения сточных вод от выгребов, которые имеются в неканализованных районах. Так, при биодеградации белка в анаэробных условиях коллекторов происходит поступление в очищаемую сточную воду серосодержащих соединений. В сооружениях механической очистки сточных вод в отсутствие кислорода процесс сульфатредукции продолжается, и непосредственно на биологическую очистку сточные воды попадают с концентрацией восстановленных соединений серы от 4 до 70 мг/дм³. При поступлении высоких концентраций восстановленных соединений серы в аэротенки, можно наблюдать ухудшение состояния активного ила, он может приобрести черный цвет (за счет снижения концентрации растворенного кислорода), индикаторные простейшие, более чем бактерии чувствительные к недостатку аэрации, практически исчезают. Изменяются седиментационные свойства активного ила. В аэротенке можно наблюдать явление вспенивания иловой массы, измельчение хлопьев ила, увеличение выноса взвешенных веществ с очищенной водой. Активно развиваются брюхожесничные инфузории *Aspidisca costata*, устойчивые к низкому содержанию кислорода. Микроскопирование пены показывает наличие в ней серобактерий. При резком дефиците кислорода сера не окисляется и остается в клетках. Серобактерии имеют специфический вид и хорошо микроскопируются.

Мероприятия по предотвращению негативных влияний на процесс водоочистки повышенных концентраций сероводорода можно условно разделить на методы борьбы с сероводородом в канализационных коллекторах и непосредственно на очистных сооружениях. Существуют различные стратегии предотвращения образования сероводорода в канализационных сетях:

– удаление биопленки (может осуществляться при механической чистке внутренней поверхности трубопроводов);

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

- подавление активности анаэробных микроорганизмов;
- осаждение из жидкой фазы в виде сульфидов уже образовавшегося сероводорода;
- инъекция кислорода или воздуха (для предотвращения создания анаэробных условий и окисления сульфидов до сульфатов);
- дозирование нитратов (увеличивается окислительно-восстановительный потенциал и подавляется процесс восстановления сульфатов и образования сероводорода. Также при добавлении нитратов несколько возрастает щелочность, что препятствует выделению сероводорода в атмосферу);
- введение реагентов (хлориды Fe(II) и Fe(III), а также сульфаты Fe(II). Ионы Fe(II) образуют малорастворимый сульфид FeS. Ионы Fe(III) окисляют сероводород до элементарной серы, восстанавливаясь до Fe(II), что приводит к осаждению FeS) – регулирование величины pH. Среди методов, устраняющих негативные последствия наличия восстановленных соединений серы в сточных водах, непосредственно на очистных сооружениях можно выделить следующие: физические, реагентные и биологические.

Один из методов определения восстановленных соединений серы в сточных водах изложен в «ПНД Ф 14.1:2:4.178-02. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций сероводорода, сульфидов и гидросульфидов в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом» [32].

Данный нормативный документ устанавливает методику суммарного определения массовой концентрации сероводорода, гидросульфидов и сульфидов (далее – сульфиды) в питьевых, природных и сточных водах в диапазоне массовых концентраций от 0,002 мг/дм³ до 10 мг/дм³ в расчете на сульфид-ион. Методика позволяет определять сумму растворенных и взвешенных сульфидов, за исключением сульфидов, труднорастворимых в растворе серной кислоты, а именно сульфидов меди, серебра, висмута и ртути. Методика может быть использована для определения в пробе только растворенных сульфидов, но при условии освобождения от взвешенных веществ на месте отбора проб. В зависимости от количества и природы взвешенных веществ, для этих целей используют фильтрование или коагулирование. Высокое содержание сульфидов (в концентрациях более 10 мг/дм³) может частично или полностью подавлять реакцию образования

окрашенного соединения. Сульфиты и тиосульфаты в концентрациях свыше 10 мг/дм^3 мешают определению сероводорода и сульфидов, занижая результаты анализа. При анализе проб с высоким содержанием сульфитов и тио-сульфатов необходимо увеличить время выдержки при проведении реакции с ДМФА до 4–5 часов. Белки мешают определению, так как затрудняют экстракцию окрашенного соединения хлороформом. В некоторых случаях, при содержании сульфидов более $0,1 \text{ мг/дм}^3$, мешающее влияние белков можно устранить разбавлением пробы перед экстракцией.

Метод основан на взаимодействии сероводорода и сульфидов с продуктами окисления N,N-диметил-п-фенилендиамина солью железа (III) с образованием метиленовой сини, экстракции полученного красителя хлороформом в присутствии додецилсульфата натрия и измерении оптической плотности окрашенного раствора при длине волны 656 нм.

Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы принимаются в соответствии с указаниями ПНД Ф 14.1:2:4.178-02 [32].

При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.019. Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

Пробы для анализа отбирают пробоотборниками, рекомендованными для каждого типа воды соответствующими нормативными документами. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 500 см^3 . Вследствие неустойчивости сероводорода и сульфидов на месте отбора пробы проводят их консервацию раствором уксуснокислого цинка с концентрацией 1 моль/дм^3 из расчета 4 см^3 на 1000 см^3 пробы воды. При внесении консерванта в отобранную пробу пипетку с раствором ацетата цинка погружают до середины флакона и выливают содержимое, поднимая пипетку. Допускается предварительное внесение консерванта во флакон перед отбором пробы с последующим заполнением флакона пробой воды доверху. Флакон закрывают пробкой так, чтобы под пробкой не оставалось воздушных пузырьков. Содержимое флакона перемешивают пере-вращиванием. Если в дальнейшем требуется раздельное определение концентрации форм сероводорода (сероводород, гидросульфидион, сульфид-ион), то на месте отбора пробы необходимо измерить рН с точностью $\pm 0,3$ ед. рН

и температуру с точностью $\pm 0,5$ °С. Консервированную раствором ацетата цинка пробу воды можно хранить до анализа не более 6 часов при температуре 2 – 10 °С. При необходимости более длительного хранения пробы, на месте отбора или по доставке в лабораторию законсервированной пробы добавляют реактивы для получения окрашенного соединения. В этом случае проба может храниться до 3 суток в темноте при комнатной температуре и до 5 суток при температуре 2–10 °С.

Для определения концентрации сероводорода строят градуировочные графики согласно рекомендациям ПНД Ф 14.1:2:4.178-02.

Анализ осуществляют следующим образом: во флакон с приблизительно 500 см³ законсервированной пробы воды прибавляют 6 см³ раствора ДМФДА и 10 см³ раствора железо-аммонийных квасцов, опуская пипетки до середины флакона и поднимая вверх по мере вытекания раствора. Флакон быстро закрывают, содержимое перемешивают и оставляют в темном месте не менее чем на 1 час. После добавления реактивов допускается более длительная выдержка и/или хранение пробы (см. п. 7.5 ПНД Ф 14.1:2:4.178-02).

Если окраска пробы визуально не заметна, то отбирают цилиндром 500 см³ пробы, переносят ее в делительную воронку вместимостью 1000 см³, прибавляют 3,0 см³ раствора додецилсульфата натрия и проводят экстракцию хлороформом (п. 8.3 ПНД Ф 14.1:2:4.178-02). Если проба окрашена в синий или синезеленый цвет, то в зависимости от интенсивности окраски отбирают цилиндром 250 см³ пробы или меньший ее объем, доведенный до 250 см³ дистиллированной водой, переносят в делительную воронку вместимостью 500 см³, добавляют 1,5 см³ раствора додецилсульфата натрия. Далее проводят экстракцию хлороформом (п. 8.3 ПНД Ф 14.1:2:4.178-02).

Измеряют оптическую плотность полученного экстракта относительно хлороформа с помощью фотометра при длине волны 656 нм. При экстракции из 500 см³ пробы измерения проводят в кюветах с толщиной оптического слоя 5 см или 1 см, в зависимости от интенсивности окраски хлороформного экстракта. При экстракции из 250 см³ пробы (или меньшего объема) – в кювете 1 см. Концентрацию сульфидов в анализируемом образце находят по соответствующей градуировочной зависимости. Если пробу предварительно разбавляли, то в расчетах учитывают разбавления.

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

При необходимости выдачи результата анализа в виде содержания растворенного сероводорода, гидросульфиды сульфидионов разделяют, в анализируемой пробе воды используют приведенную ниже методику расчета форм сероводорода.

Для количественного расчета соотношения форм сероводорода пользуются табл. 2.11, 2.12 (1 и 2 приложения ПНД Ф 14.1:2:4.178-02). Таблицы включают значения относительного содержания форм сероводорода (%), рассчитанные по константам диссоциации сероводорода, и учитывают влияние двух параметров: pH и температуры раствора.

Таблица 2.11

 Относительное содержание сероводорода H_2S , %

pH	Температура, °C						
	5	15	20	25	30	35	40
5,40	98,5	98,1	97,8	97,4	97,0	96,6	96,1
5,80	96,4	95,3	94,7	93,8	92,8	91,8	90,7
6,20	91,5	89,0	87,6	85,8	83,7	81,7	79,6
6,60	81,0	76,4	73,8	70,6	67,1	64,0	60,8
6,80	72,9	67,1	64,0	60,2	56,3	52,9	49,4
7,00	62,9	56,3	52,9	48,8	44,8	41,5	38,1
7,20	51,7	44,8	41,5	37,6	33,9	30,9	28,0
7,60	29,9	24,4	22,0	19,3	17,0	15,1	13,4
8,00	14,5	11,4	10,1	8,7	7,5	6,6	5,8
8,40	6,3	4,9	4,3	3,7	3,1	2,7	2,4
8,80	2,6	2,0	1,7	1,5	1,3	1,1	1,0
9,20	1,1	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,4
10,00	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Таблица 2.12

Относительное содержание сульфид-ионов при pH > 10

Значение pH	Относительное содержание сульфида A, % S
10	0
11	1
12	9
12,5	24
13	50

2.16. Методы определения нефтепродуктов в сточных водах

Основными методами количественного химического анализа, применяемыми в настоящее время при определении нефтепродуктов в водах, являются гравиметрический, ИК-спектроскопический, газохроматографический и флуориметрический.

1. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных и сточных вод *методом колоночной хроматографии с гравиметрическим окончанием* (ПНД Ф 14.1:2.116-97) при массовых концентрациях нефтепродуктов от 0,30 до 50,0 мг/дм³.

Погрешность методики при $P=0,95$ ($\pm\delta$, %): 10 – 35% (для сточных вод).

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе органических веществ других классов, устраняются в ходе анализа.

Примечание. Допускается использование данной методики при аварийных ситуациях для определения массовых концентраций нефтепродуктов свыше 50 мг/дм³.

Метод измерений:

Метод определения массовой концентрации нефтепродуктов основан на извлечении нефтепродуктов из анализируемых вод органическим растворителем, отделении от полярных соединений других классов колоночной хроматографией на оксиде алюминия и количественном определении гравиметрическим методом.

Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

Пробы воды для параллельных определений отбирают в отдельные стеклянные емкости с притертыми пробками. Пробу для одного определения используют полностью. Если определение нефтепродуктов в день отбора невозможно, то пробы консервируют 2–4 см³ экстрагента (четырёххлористый углерод, хлороформ) на 1 дм³ воды. Законсервированные пробы могут храниться в течение двух недель.

При определении нефтепродуктов методом колоночной хроматографии с гравиметрическим окончанием объем пробы (при концентрации нефтепродуктов 0,3–3,0 мг/дм³) должен составлять не менее 3–3,5 дм³.

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа, предполагаемые загрязнители;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

Обработка результатов измерений:

Содержание массовой концентрации нефтепродуктов X (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 1000}{V} \quad (2.31)$$

где m_1 – масса бюкса с остатком после удаления гексана, мг,
 m_2 – масса пустого бюкса, мг;
 V – объем пробы, взятой для анализа, см³.

За результат анализа X_{cp} принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2 :

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (2.32)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq r(X_1 + X_2) / 200, \quad (2.33)$$

где r – предел повторяемости.

2. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах *методом ИК-спектроскопии* (ПНД Ф 14.1:2.5-95) на приборах АН-1 и КН-1.

Диапазон измеряемых концентраций нефтепродуктов от 0,05 до 50 мг/дм³. Если концентрация нефтепродуктов в анализируемой пробе превышает 50 мг/дм³, то допускается разбавление элюата.

Метод анализа. Метод заключается в экстракции эмульгированных и растворенных нефтепродуктов из воды четыреххлористым углеродом, отделении нефтепродуктов от сопутствующих органических соединений других классов на колонке, заполнен-

ной оксидом алюминия, и измерении массовой концентрации нефтепродуктов методом ИК-спектрометрии.

Отбор и хранение проб

Отбор проб поверхностных и сточных вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.1.4.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах», ПНД Ф 12.15.1-08 «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод».

Объем отобранной пробы, в зависимости от содержания нефтепродуктов в воде, должен соответствовать значениям, указанным в табл. 2.13.

Таблица 2.15

Объем отобранной пробы в зависимости от содержания нефтепродуктов

Содержание н/п, мг/дм ³	Объем пробы, дм ³	Посуда
от 0,05 до 1,0	2,0 ± 0,2	Бутыли из стекла с притертыми пробками или винтовыми пробками с одноразовыми прокладками из фольги
от 1,0 до 5,0	1,0 ± 0,1	
от 5,0 до 10	0,5 ± 0,005	

Экстракцию нефтепродуктов из воды проводят в день отбора пробы (при невозможности проведения экстракции в течение этого срока пробу консервируют добавлением смеси серной кислоты и четыреххлористого углерода из расчета 2 см³ концентрированной кислоты и 10 ± 0,05 см³ четыреххлористого углерода на 1 дм³ пробы). При экстракции этот объем следует учитывать.

При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в которой указывается:

- цель анализа, предполагаемые загрязнители;
- место, время отбора;
- объем пробы;
- номер пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

Обработка результатов измерений:

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

Массовую концентрацию нефтепродуктов X (мг/дм³) вычисляют по формуле

$$X = \frac{C_{изм} \cdot B \cdot K}{V} \quad (2.34)$$

где $C_{изм}$ – содержание нефтепродуктов в элюате, измеренное на приборе, мг/дм³;

B – объем элюата, дм³;

K – коэффициент разбавления элюата;

V – объем пробы воды, взятой для определения, дм³.

При необходимости за результат измерения X_{cp} принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2 :

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (2.35)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{cp}, \quad (2.36)$$

где r – предел повторяемости.

3. Методика предназначена для выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов (НП) в пробах природных (включая морские), питьевых и сточных вод *флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «ФЛЮОРАТ® -02»* (ПНД Ф 14.1:2:4.128-98).

Флуориметрический метод измерений массовой концентрации НП основан на их экстракции из пробы гексаном и измерении интенсивности флуоресценции полученного экстракта на анализаторе жидкости «ФЛЮОРАТ® -02» с последующим автоматическим вычислением концентрации НП при помощи градуировочной зависимости, заложенной в память анализатора. Определению НП в воде не мешают гуминовые кислоты, жиры и другие природные компоненты. В методике не применяется высокотоксичный четыреххлористый углерод.

Диапазон измерений

Диапазон измеряемых массовых концентраций НП в пробах природных, питьевых и сточных вод составляет 0,005–50,0 мг/л.

Характеристика погрешности: от 0,005 до 0,010 мг/дм³ ±50%, св. 0,010 до 0,50 мг/дм³ ±35%, св. 0,50 до 50 мг/дм³ ±25%.

Отбор и подготовка пробы

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592-2000, отбор проб сточных вод – согласно ПНД Ф 12.15.1-08. Объем отбираемой пробы составляет 100 мл. Пробы хранят в плотно закрытой емкости более 8 часов, при температуре не выше 4°C – не более 4 суток. Для хранения и транспортировки проб используют сосуды из стекла.

4. *Метод газовой хроматографии* (ГОСТ 31953-2012) основан на разделении углеводородов нефти на неполярной фазе в режиме программирования температуры. Нефтепродукты экстрагируют из пробы органическим растворителем (четырёххлористый углерод или гексан), полученный экстракт очищают методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия и очищенный экстракт анализируют. Аналитическим сигналом является суммарная площадь пиков на хроматограмме, начиная с пика *n*-декана (C₁₀H₂₂) и кончая пиком *n*-тетраконтана (C₄₀H₈₂). Градуировка проводится с использованием смеси дизельного топлива и смазочного масла.

Нижняя граница диапазона измерений согласно стандарту ИСО 9377-2:2000 составляет 0,1 мг/дм³. Таким образом, метод газовой хроматографии пригоден для анализа проб, содержащих нефтепродукты на уровне ПДК. Продолжительность регистрации хроматограммы составляет 20–30 мин.

Отбор проб:

Общие требования к отбору проб – ГОСТ 31861, ГОСТ 31862 и ГОСТ 17.1.5.05.

Для отбора, хранения и транспортирования проб используют стеклянные емкости вместимостью от 0,25 до 1,0 дм³. Емкости до отбора и после отбора проб взвешивают и по разности масс определяют массу отобранной пробы *m_n*, г. Не следует заполнять емкость для отбора водой до горла бутылки.

Пробы хранят в плотно закрытой стеклянной емкости не более 8 ч, при температуре не выше 10 °C – не более 1 сут, при температуре не выше 5 °C – не более 4 сут. При невозможности проведения анализа в течение этого времени пробу консервиру-

ют добавлением концентрированной соляной или разбавленной 1:1 серной кислоты до $pH \leq 2$ (контроль по универсальной индикаторной бумаге), ориентировочно 1 см^3 кислоты на каждые $0,5 \text{ дм}^3$ пробы. При высоком содержании в пробе нефтепродуктов (сильный запах нефтепродуктов, появление пленки после отстаивания пробы) и необходимости хранения ее более 4 сут, пробу дополнительно консервируют добавлением при интенсивном перемешивании 10 см^3 применяемого при анализе экстрагента.

Законсервированные пробы можно хранить в плотно закрытой стеклянной емкости при температуре не выше $5 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 мес. Объем добавленного экстрагента учитывают при дальнейшем анализе пробы.

При высоком содержании нефтепродуктов и (или) жиров, что характеризуется образованием на поверхности пробы воды пленки или слоя этих веществ, рекомендуется отбирать не более $0,25 \text{ дм}^3$ пробы, при более низком содержании нефтепродуктов – не менее $0,5 \text{ дм}^3$ пробы.

Обработка результатов измерений:

Концентрацию нефтепродуктов в исследуемой пробе воды y , мг/дм^3 , рассчитывают по формуле

$$y = \frac{K_P \cdot C \cdot m_n}{m_2 \cdot K_K} \quad (2.37)$$

где K_P – множитель разбавления элюата;
 C – измеренная концентрация нефтепродуктов, мг/дм^3 ;
 m_n – масса исследуемой пробы воды, г;
 K_K – множитель концентрирования элюата;
 m_r – масса градуировочного раствора, г;

$$m_2 = V_r \cdot \rho, \quad (2.38)$$

где V_r – объем градуировочного раствора, см^3 , по п. 5.8.5 ГОСТ 31953-2012;
 ρ – плотность раствора, принятая равной плотности воды (1 г/см^3).

3. БИОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

3.1. Биологические загрязнения сточных вод

Микрофлора бытовых сточных вод представлена в основном микроорганизмами, выделяемыми из кишечника человека, смываемыми с тела и окружающих предметов. С физиологическими выделениями человека в сточную воду поступает несколько триллионов микробов в сутки. Среди них значительное число составляют кишечные палочки, лактобациллы, энтерококки, грибы, простейшие. При спуске в городскую канализацию некоторых производственных отходов в сточных водах оказываются специфические микроорганизмы (грибы, актиномицеты, дрожжи и т.д.), используемые в промышленности. Для полной санитарно-эпидемиологической оценки сточных вод, кроме микробного числа и коли-теста определяют третий показатель — содержание яиц гельминтов.

Содержание яиц гельминтов в сточной воде характеризует общую и видовую пораженность населения гельминтозами и позволяет оценить уровень санитарного состояния населенного пункта. В сточной воде наиболее часто встречаются яйца аскарид. На их долю приходится около 92% общего числа яиц гельминтов, остальные 8% составляют яйца власогиава, остриц, широкого лентеца. Увеличение водопотребления наряду с повышением общей культуры населения приводит к постоянному снижению содержания яиц гельминтов в сточных водах.

В табл. 3.1 представлены методы хранения и консервации проб для определения биологических показателей.

Таблица 3.1

Методы хранения и консервации проб для определения биологических показателей

Наименование показателя	Материал, из которого изготовлена емкость для отбора и хранения проб	Метод хранения и консервации	Максимально рекомендуемый срок хранения	Место проведения определений показателя	Примечание
Подсчет и идентификация					
1	2	3	4	5	6
Бентосные макробеспозвоночные:	Полимерный материал или стекло	Добавление 70 % этилового спирта	1 год	Лаборатория	Пробу подготавливают (например, фильтруют) для увеличения концентрации определяемого показателя
большие пробы	Полимерный материал или стекло	Добавление 40 % раствора формальдегида, нейтрализованного боратом натрия, до получения 2 – 5 % его концентрации в пробе	1 год	Лаборатория	Пробу фильтруют для увеличения концентрации определяемого показателя
малые пробы (например, коллекции)	Полимерный материал или стекло	Хранение в растворе, состоящем из 70 % этилового спирта, 40 % формальдегида и глицерина (в соотношениях 100:2:1 соответственно)	Неопределенный	Лаборатория	Требуются специальные методы консервации групп беспозвоночных, для которых данные методы хранения не допускаются (например, пластинчатые глисты)
Перифитон, фитопланктон	Полимерный материал или стекло	Добавление 1 части раствора Люголя на 100 частей пробы (раствор Люголя: 20 г йодида калия и 10 г йода на 1 дм ³ воды. Хранят в емкости из темного стекла)	3 мес	Лаборатория	Пробы следует хранить в темном месте, периодически добавляя раствор Люголя до слабой желтой окраски
		Добавление 40 % раствора формальдегида до получения 2 % его концентрации в пробе	1–3 года	Лаборатория	-

Продолжение табл. 3.1

1	2	3	4	5	6
Зоопланктон	Полимерный материал или стекло	Добавление 40 % раствора формальдегида до получения 4 % его концентрации в пробе или 96 % этилового спирта, доводя его концентрацию до 70 %	1–3 года	Лаборатория	-
Исследование в натуральном и высушенном виде					
Макрофиты:	Полимерный материал или стекло	Охлаждение до 2 – 5 °С	24 ч	На месте отбора пробы или в лаборатории	Не допускается замораживать.
перифитон:					-
фитопланктон					
зоопланктон					
Рыбы	Полимерный материал или стекло	Охлаждение до 2 – 5 °С	48 ч	Лаборатория	Продолжительность хранения зависит от конкретного метода определения
Испытания на токсичность		Замораживание до минус 20 °С	14 сут	Лаборатория	-

3.2. Гидрохимический анализ активного ила

Гидрохимический анализ активного ила выполняется в соответствии с указаниями Федерального реестра – ФР 1.31.2008.04397, ФР 1.31.2008.04398, ФР 1.31.2008.04399, ФР 1.31.2008.04400 [33–36]. Гидрохимические определения характеризуют основные свойства активного ила: формирования компактных хлопьев, седиментации, диспергирования хлопьев и склонность их всплывать на поверхность после отстаивания, степень минерализации. В целом эти свойства активного ила определяют его способность эффективно сорбировать на свою поверхность и окислять загрязняющие вещества и тем самым извлекать их из сточных вод, а также самому отделяться от очищенной воды при отстаивании.

Измерения проводят с целью определения соответствия физических характеристик активного ила, сырого осадка нормам технологического регламента и использования результатов измерений для управления технологическим процессом очистки сточных вод. При выполнении гидрохимических анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.021, а также соблюдать антисептические меры предосторожности при работе с активным илом, который содержит потенциально патогенные организмы. В активном иле встречаются возбудители таких смертельно опасных инфекционных заболеваний, как дизентерия, полиомиелит, гепатиты А и В. Активный ил содержит возбудителей паразитарных и глистных заболеваний.

Предварительная подготовка к отбору проб должна предусматривать обеспечение полной безопасности работ, разработку программы отбора проб, подготовку посуды, пробоотборников, мест хранения отобранных проб, а также подготовку рабочего места для обработки доставленных в лабораторию проб.

Для получения репрезентативных данных о состоянии флокулообразования активного ила, его седиментационных свойств, получения точных количественных и качественных характеристик состояния биоценоза, необходимо, чтобы такие показатели, как концентрация активного ила по объему и весу, иловой индекс, прозрачность надильовой воды, подсчет индикаторных организмов активного ила, выполнялись в одной пробе.

Степень заполнения банок пробой активного ила, воды может повлиять на изменение состава пробы при транспортировке и

хранении проб. Недостаточное заполнение посуды пробой воды, при сильном встряхивании при транспортировке, может привести:

- к разбиванию агрегатов активного ила, измельчению взвешенных частиц;
- к потере летучих фракций по причине взаимодействия с газовой фазой;
- к окислению веществ и осаждению по этой причине соединений тяжелых металлов (закисное железо);
- к деградации органических веществ, присутствующих в пробе.

Наполнение бутылки водой под пробку создает условия отсутствия воздуха и кислорода под пробкой, уменьшает взбалтывание содержимого сосуда при транспортировке, что может привести:

- к восстановлению некоторых загрязняющих веществ или соединений за счет кислородной недостаточности и усилению токсичности за счет образования метаболитов;
- к ухудшению гомогенизации при встряхивании или взбалтывании общего объема пробы.

Вначале приготовленную посуду для отбора проб ополаскивают отобранной водой. Для анализа пробу отбирают повторно. Для этого используют пробоотборник объемом не менее 500 см³. Первый раз пробоотборник следует погрузить в воду на 3 мин, чтобы его температура сравнялась с температурой воды, затем пробоотборник повторно погружают на глубину 0,5 м и сразу же извлекают пробку, после наполнения бутылки пробоотборник извлекают. Иловую смесь переливают в стеклянную бутылку объемом 6 дм³ (определение в двух повторностях) или в две бутылки по 3 дм³ так, чтобы все содержимое ковша было вылито. Если повторные определения не проводятся, достаточно отобрать 3 дм³. Отбор повторяют до тех пор, пока не наберется 5,8–5,9 дм³ иловой смеси. Банки или флаконы заполняют до краев и закрывают без пузырьков воздуха пришлифованными стеклянными пробками или полиэтиленовыми крышками. Под полиэтиленовые крышки подкладывают стерильные тефлоновые прокладки или из алюминиевой фольги. Пробы упаковывают в деревянные ящики для переноски проб и прокладывают бумагой или ветошью. Отбранная проба снабжается этикеткой, на которой указывается дата, время и место отбора. При взятии проб измеряют температуру иловой смеси. Пробы на гидрохимический анализ активного ила не консервируют. Пробы активного ила на определение дозы ила

по объему и весу, илового индекса, прозрачности надильовой воды не рекомендуется хранить.

3.2.1. Определение массовой концентрации активного ила

Методика определения массовой концентрации активного ила предназначена для измерений дозы активного ила по весу в пробах из аэротенков, сборных каналов аэротенков, регенераторов, труб подачи возвратного ила в лабораторных условиях. Метод заключается в фильтровании определенного объема иловой смеси с последующим высушиванием и взвешиванием осадка. Характеризует сухое вещество активного ила, выраженное в г/дм³.

Средства измерений, посуда, материалы принимают согласно ФР 1.31.2008.04397.

В сушильный шкаф ставят открытые пронумерованные бюксы с помещенными в них на треугольник обеззоленными бумажными фильтрами (белая лента диаметром 11 см). После того как температура установится на 105 °С, отмечают время и сушат 1 час, затем повышают температуру до 120 °С и сушат еще 30 минут. В шкафу фильтры вкладывают в бюксы, закрывают, охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают.

Отобранную иловую смесь выдерживают в лабораторном помещении, пока ее температура не сравняется с комнатной. После этого иловую смесь тщательно перемешивают, наливают в цилиндр вместимостью 100 см³ и фильтруют этот объем через (предварительно высушенный и взвешенный) бумажный фильтр с помощью водоструйного насоса через воронку Бюхнера. Иловую смесь равномерно распределяют по поверхности фильтра. После того как иловая смесь вся пройдет через фильтр, цилиндр тщательно споласкивают небольшим количеством дистиллированной воды, которую также отфильтровывают. Далее повторяют процедуру высушивания. Каждый фильтр с иловой смесью, сохраняющий форму воронки, накладывают на соответствующий бюкс и помещают в холодный сушильный шкаф, крышку бюкса помещают рядом с бюксом. Весь анализируемый материал размещают в шкафу, дверцу его закрывают, шкаф включают и при 120 °С пробы выдерживают до постоянного веса, пока разница между результатами двух последних взвешиваний будет не более 0,0001 г. Первое взвешивание бюксов производят через 30 мин высушивания. Перед взвешиванием шкаф выключают, каждый фильтр осторожно, чтобы не потерять осадок, складывают и помещают

в соответствующий бюкс. После этого с помощью специальных щипцов бюксы закрывают крышками и переносят из шкафа в эксикатор.

После того как бюксы в эксикаторе охладятся до комнатной температуры, начинают взвешивание ила.

Дозу ила по весу d , г/дм³, рассчитывают по формуле

$$d = \frac{(a - b) \cdot 1000}{V}, \quad (3.1)$$

где a и b – вес бюкса с осадком и без осадка соответственно, г;
 1000 – коэффициент пересчета см в дм³;
 V – объем отфильтрованной пробы, см³.

3.2.2. Определение илового индекса

Определение илового индекса с учетом дозы ила по объему за 30 минут отстаивания и массовой концентрации активного ила (дозы ила по весу) проводят в соответствии с методикой ФР 1.31.2008.04398. Доза ила по объему характеризует седиментационные свойства активного ила, т.е. способность его к осаждению. Иловой индекс – это объем 1 грамма сухого ила, занимаемый им за 30 минут отстаивания в 1 дм³ цилиндре. Иловой индекс также характеризует седиментационные свойства ила, но уже с учетом его сухой массы.

Метод заключается в отстаивании в цилиндре вместимостью 1 дм³ иловой смеси в течение 30 минут и измерении занимаемого илом объема после отстаивания.

Иловой индекс I , см³/г, рассчитывают после того, как получены значения дозы ила по сухому весу и объему. Результат получают от деления численных значений дозы ила по объему ($л/дм^3$) на дозу ила по сухому веществу d (г/дм³) по формуле

$$I = \frac{V}{d} \quad (3.2)$$

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и ее составляющих) результатов

измерений не превышает значений, приведенных в табл. 3.2 (табл. 3.1 ФР 1.31.2008.04398).

Таблица 3.2
Значение погрешности результатов измерений

Диапазон значений илового индекса, см ³ /г	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm \delta$, % при $P = 95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , %	Предел повторяемости r , %, $P = 0,95$, $n = 2$
От 10 до 100 вкл.	25	7	12	19
Св. 100 до 300 вкл.	12	4	6	11
Св. 300 до 500 вкл.	10	3	5	8
Св. 500 до 980 вкл.	6	2	3	5,5

3.2.3. Метод определения зольности сырого осадка (гигроскопической влажности сырого осадка, активного ила)

Методика определения зольности сырого осадка, активного ила предназначена для измерений зольности сырого осадка из первичных отстойников, активного ила из аэротенков, регенераторов, вторичных отстойников, возвратного ила в лабораторных условиях (ФР 1.31.2008.04399) [35]. Гравиметрический метод основан на прокаливании при (600–700) °С до постоянной массы сырого осадка или активного ила после определения гигроскопической влажно-сти сырого осадка, активного ила. Зольность выражают в процентах по отношению к абсолютно сухому веществу.

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и ее составляющих) результатов

измерений не превышает значений, приведенных в табл. 3.3 (табл. 4.1. ФР 1.31.2008.04399).

Таблица 3.3
Значение погрешности результатов измерений

Диапазон измерений зольности активного ила, осадка, %	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm \delta$, % при $P = 0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , %	Предел повторяемости r , % $P=0,95$, $n = 2$
От 1 до 60 вкл.	10	3	5	8

Гигроскопическую влажность сырого осадка, активного ила p , %, рассчитывают по формуле

$$p = \frac{(a-b) \cdot 100}{g}, \quad (3.3)$$

где a – масса бюкса с осадком до высушивания, г;
 b – масса бюкса с осадком после высушивания, г;
 g – навеска осадка, ила, г.

Зольность сырого осадка, активного ила выражают в процентах по отношению к абсолютно сухому веществу. Зольность осадка (ила) Z , %, рассчитывают по формуле

$$Z = \frac{(a-b) \cdot 100}{g(100-p)} \cdot 100, \quad (3.3)$$

где a – масса тигля с навеской после прокаливания, г;
 b – начальная масса тигля, г;
 g – навеска осадка (ила), г;
 p – гигроскопическая влажность осадка (ила), %.

3.2.4. Определение прозрачности надильовой воды

Назначение и область применения. Методика предназначена для определения степени прозрачности надильовой воды после отстаивания иловой смеси в течение 2 часов (ФР 1.31.2008.04400) [36].

Принцип метода. Метод заключается в визуальном определении светопропускания через столб надильовой воды. Мерой прозрачности служит высота столба воды, выраженная в сантиметрах, при которой можно читать шрифт определенного размера и типа.

Прозрачность определяют чтением стандартного шрифта Снеллена через наполненный водой цилиндр Снеллена. Цилиндр располагают над шрифтом на расстоянии 2 см. Чтение шрифта проводят в хорошо освещенной комнате, но без попадания прямых солнечных лучей. Столб воды регулируют за счет ее отбавления, поскольку сначала цилиндр Снеллена наполняют до краев.

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и ее составляющих) результатов измерений не превышает значений, приведенных в табл. 3.4 (табл. 5.1. ФР 1.31.2008.04400).

Таблица 3.4
Значение погрешности результатов измерений

Диапазон измерений прозрачности, см	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm \delta$, % при $P = 0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , %	Значение критического диапазона, $CR_{0,95}$, %, $P = 0,95$, $n = 3$
От 1 до 30 вкл.	10	3	5	10

3.3. Техника микроскопирования активного ила

При микроскопировании активного ила определяют функциональное состояние организмов, особенно индикаторных, подсчитывают организмы тем или иным методом количественного учета, классифицируют их по индикаторным группам, затем определяют тип биоценоза, его характерные особенности [37].

Для исследования микроорганизмов активного ила с помощью микроскопирования, используется метод «живой» капли под покровным стеклом. При рассматривании внутреннего строения организмов можно их обездвигить с помощью этанола (1–2 капли у покровного стекла) или водного раствора формалина 4–10%.

3.3.1. Методы количественного учета организмов

Метод относительной численности микроорганизмов по пятибалльной шкале

Условные баллы встречаемости организмов представлены в табл. 3.5 [37, табл. 1].

Таблица 3.5

Условные баллы встречаемости организмов

Частота встречаемости	Частота встречаемости (баллы)
Единично	1
Мало	2
Порядочно	3
Много	4
Масса	5

Метод относительной численности организмов по девятибалльной шкале

Условные баллы встречаемости организмов представлены в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Частота встречаемости организмов

Частота встречаемости	Количество экз. одного вида	Частота встречаемости (баллы)
Очень редко	1	1
Редко	1-3	2
Нередко	4-10	3
Часто	10-20	5
Очень часто	20-40	7
Масса	40-100	9

Метод определения абсолютной численности организмов в единице иловой смеси

Согласно методу определения абсолютной численности организмов, в единице иловой смеси организмы подсчитывают в счетной камере Горяева. Для этого берут произвольное количество иловой смеси и заполняют камеру (увеличение 100–200 х), просматривают все квадраты по диагонали или камеру целиком, если микроорганизмов немного. Каждую пробу активного ила подсчитывают 3 раза и вычисляют среднее арифметическое. Численность каждого вида (экз/см³) подсчитывают по формуле

$$N = \frac{1000n}{SAH}, \quad (3.5)$$

где n – численность организмов, найденных в секторе сетки камеры, экз;

S – площадь сектора сетки, мм² (обычно – 9 мм²);

H – глубина счетной камеры, мм (обычно–0,1 мм);

1000 – коэффициент пересчета мм³ в см³.

Численность подсчитанных в 1 см³ организмов необходимо пересчитать на грамм сухого вещества активного ила.

3.3.2. Индикаторная оценка состояния биоценоза активного ила

До настоящего времени не существует совершенной системы биоиндикации процесса биологической очистки. Это объясняется, прежде всего, особенностями биоценоза активного ила, его высокой адаптацией, что позволяет развиваться одним и тем же видам в разных экологических зонах сапробности, влиянием на развитие ила биотических и абиотических факторов.

После проведения гидробиологического анализа, количественного подсчета организмов, гидрохимических измерений, необходимо полученные данные соотнести с состоянием процесса биологической очистки, технологическим режимом эксплуатации, чтобы сделать вывод о типе активного ила и дать необходимые рекомендации по устранению выявленных нарушений, если таковые имеются.

Данные гидробиологического анализа не всегда совпадают с гидрохимическими, поскольку гидробиологический анализ более оперативно выявляет нарушения в экосистеме активного ила. При

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

благоприятных условиях в активном иле происходит последовательная смена видов микроорганизмов. Она сопровождается включением в биоценоз все более совершенных видов, вплоть до хищников. Знание процессов, которые происходят в активном иле, позволяет оперативно выявлять воздействующие факторы, делать прогноз в процессе очистки сточных вод и, следовательно, управлять этим процессом.

Изменения в структуре биоценоза происходят в соответствии с биологическими законами сукцессии.

Последовательная смена видов в активном иле: дисперсные бактерии — > нитчатые водоросли > зооглеи > нитчатые бактерии > бактерии в хлопьях ила > сапрофитные грибы > мелкие жгутиконосцы > мелкие голые амебы > мелкие раковинные амебы > крупные раковинные амебы > свободноплавающие инфузории > брюхо-ресничные инфузории > коловратки > нематоды > прикрепленные инфузории > малощетинковые черви > брюхоресничные черви > хищники: (представители третьего трофического уровня) сосущие инфузории > тихоходки > коловратки > хищные грибы.

Первой реакцией биоценоза активного ила на неблагоприятное воздействие является снижение видового разнообразия. Чувствительные к неблагоприятному воздействию виды могут исчезнуть совсем или же их численность значительно снижается, устойчивых же видов становится еще больше. Если продолжается действие неблагоприятного фактора, то затрагиваются все новые виды активного ила.

Основным из факторов, влияющих на биоценоз активного ила, считаются удельные нагрузки, они и формируют для каждого очистного сооружения свой специфический активный ил. Существуют три основных типа активного ила:

- ил, работающий на неполное окисление органических загрязнений;
- ил, работающий на полное окисление;
- ил, работающий на полное окисление с последующей нитрификацией.

Сооружения биологической очистки с активным илом, работающим в режиме неполного окисления, как правило, имеют высокие удельные нагрузки (400–600 мг БПКП на 1 г активного ила). Данный активный ил характеризуется бедным видовым разнообразием (от 5 до 13 видов простейших). Численно в нем преобладают: жгутиконосцы, нитчатые бактерии, крупные

свободноплавающие инфузории, бентосные раковинные амебы, мелкие корненожки. Хлопья ила достаточно сформированы, крупные, плотные. При перегрузках по загрязняющим веществам более 600 мг/л, нарушается баланс между сорбцией и окислением загрязняющих веществ, нарушается биологическое равновесие в биоценозе активного ила, что часто приводит к чрезмерному развитию нитчатых организмов. Такой биоценоз имеет низкую устойчивость к неблагоприятным факторам. Сооружения биологической очистки с активным илом, работающим на полное окисление, действуют при нагрузках до 250–300 мг/г. В этом случае обычно происходит полное окисление рас-

творенных органических веществ. Это характерно для сооружений, очищающих сточные воды смешанного состава (бытовые и производственные). Биоценоз ила обычно разнообразен по видам. При нормальном процессе очистки в биоценозе нет численно доминирующих видов. Численность видов простейших возрастает и составляет не менее 15–20 видов. При перегрузках по загрязняющим веществам более 300 мг/г, нарушается баланс между сорбцией и окислением загрязняющих веществ. В биоценозе возрастает общая численность бактерий, как связанных с хлопком, так и свободных, и происходит сокращение видового разнообразия простейших. При этом возрастает численность бесцветных жгутиконосцев, нитчатых бактерий и раковинных амеб. В таком иле преобладают свободноплавающие инфузории, присутствуют коловратки и черви. Численность хищников минимальна или они полностью отсутствуют.

При удельных нагрузках 80–150 мг/г обеспечивается полное окисление и нитрификация соединений азота. При полном окислении растворенных органических веществ, при нормальном балансе сорбции и окисления, при низких нагрузках на активный ил и развитием процессе нитрификации формируется нитрифицирующий активный ил. Нитрифицирующие хлопья ила крупные, компактные, хорошо оседают. При высоких температурах может происходить самопроизвольное всплывание хлопьев ила, вызванное процессами денитрификации. Биоценоз нитрифицирующего активного ила характеризуется высоким разнообразием – до 45 видов простейших, без численного преобладания отдельных видов. Нитчатые бактерии, мелкие бесцветные жгутиконосцы, мелкие формы голых и раковинных амеб практически полностью вытесняются из биоценоза или их численность минимальна. Из

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

инфузорий преобладают брюхожесничные и прикрепленные формы. В нитрифицирующем иле всегда присутствуют (недостигая массового развития) хищные коловратки, сосущие инфузории, хищные грибы и черви. Периодически встречаются тихоходки. В целом низконагружаемый ил, за счет богатого разнообразия видов, способен поддерживать эффективное и устойчивое качество очистки и устойчив к воздействию неблагоприятных факторов.

При низких концентрациях питательных органических веществ формируется «голодающий» ил. При этом уменьшаются размеры простейших, особенно прикрепленных, зооиды становятся прозрачными, пищеварительные вакуоли исчезают, зооглеи и хлопья ила становятся прозрачными, диспергируются, возрастает число бактерий, не связанных с хлопьями активного ила, и, следовательно, возрастает число их поедателей – свободноплавающих инфузорий, мелких раковинных амёб, жгутиконосцев и т.п. При дальнейшем голодании организмы образуют цисты. Последними в неактивное состояние переходят коловратки.

Кроме основного фактора – удельных нагрузок по загрязняющим веществам, на состояние биоценоза активного ила влияют и другие факторы. К наиболее значительным следует отнести недостаток кислорода в иловой смеси и наличие токсикантов в сточной воде.

При недостатке кислорода в иле в массовом количестве развиваются бесцветные жгутиконосцы, свободноплавающие инфузории, нитчатые бактерии, которые не исчезают при кратковременном увеличении аэрации. Хлопки ила распадаются, надильовая вода мутнеет.

Ил при воздействии токсичных сточных вод характеризуется диспергированием хлопьев. Увеличивается количество одиночных бактерий, нитчатых серобактерий, мелких раковинных амёб, происходит цистирование и гибель простейших, вплоть до их полного исчезновения. В этом случае очистка осуществляется только бактериями активного ила, а в восстановительном периоде (который может продолжаться от двух недель до нескольких месяцев) происходит перестройка биоценоза ила.

3.4. Биоэстимация

О.Г. Никитиной разработан новый универсальный цифровой метод гидробиологического контроля – биоэстимация (от лат. aestimatio – оценка, суждение) [38]. Новый метод контроля позволяет диагностировать и регулировать (оптимизировать) процесс биотического очищения воды, прогнозировать снижение качества воды даже в тех случаях, когда традиционные методы контроля не обнаруживают изменения качества очищенной воды. В основу биоэстимации положена следующая выявленная закономерность: чем сильнее нарушен процесс биотического очищения воды, являющийся, по существу, жизнедеятельностью основных редуцентов – органотрофных бактерий, тем большей численности достигают показательные организмы – биоэстиматоры, являющиеся в экосистеме дополнительными редуцентами (в норме они малочисленны).

Биоэстиматоры – это не виды, а экологические группы со сходной реакцией на воздействие основных факторов, нарушающих процесс биотического очищения воды.

Установлено, что при нарушении нормального хода биологической очистки сточных вод группы организмов, выбранные в качестве биоэстиматоров, не уменьшают, а аномально увеличивают свою численность. Все микроорганизмы активного ила автор подразделил на две группы. *Первая, основная, группа играет главную роль в деструктивных процессах – это органотрофные бактерии, организованные во флоккулы. Вторая: с меньшей численностью и биомассой, но с большим внешним разнообразием, не имея существенного значения в деструктивных процессах, получают преимущества в среде при подавлении жизнедеятельности основных деструкторов, то есть организмов первой группы.* Вспышки численности микроорганизмов второй группы – адаптивная реакция экосистемы на изменение экологических условий. Идет закономерная смена формаций: *для размножения биоэстиматоров условия среды становятся тем благоприятнее, чем неблагоприятнее они для жизнедеятельности основной, первой группы микроорганизмов-трансформаторов загрязнений, и наоборот.*

О.Г. Никитина определяет три наиболее значимые группы факторов, действующих в процессе очистки сточных вод: I – динамическое обеспечение, II – нагрузка на ил по загрязняющим

веществам, III – наличие промстока. Первая группа факторов, обусловленная динамическим обеспечением процесса очистки сточных вод, осуществляется техническими средствами и зависит от конструктивных особенностей очистных сооружений, от набора работающего оборудования и от надзора за ним. Вторая группа факторов, обусловленная нагрузкой на деструкторов, зависит от массы самих деструкторов или дозы активного ила в аэротенке, которая должна соответствовать массе поступающих на переработку загрязнений. Третья группа факторов, обусловленная специфическими примесями, зависит от состава промышленных стоков предприятий, канализуемых в сеть города. Отображение воздействий этих групп факторов организмами активного ила было положено в основу новой системы показательных организмов, отображающей именно ход очистки, нарушающее влияние на него разных факторов, а не его результат (качество воды). Каждой группе факторов соответствует группа биоэстиматоров, позволяющая выявлять воздействия каждого из факторов независимо от других. Выбранные биоэстиматоры должны отвечать следующим требованиям: 1) иметь характерный, легко распознаваемый облик и подсчитываться с помощью светового микроскопа; 2) быть обычными обитателями активного ила различных СА; 3) иметь ярко выраженную динамику численности в ответ на нарушающие воздействия; 4) изменять свою численность в ответ на внешние по отношению к активному илу воздействия, статистически не обнаруживая численной зависимости относительно друг друга, т. е. биотически они независимы. Для диагностики каждого фактора, входящего в группы, подобраны соответствующие биоэстиматоры, установлены их пороговые численности и разработаны типовые восстановительные рекомендации (табл. 3.7). О.Г. Никитина рассматривает организмы активного ила, прежде всего, с точки зрения их показательной роли в оценке процесса биотического очищения воды; их точная систематическая принадлежность в данном случае не актуальна.

Таблица 3.7

Обобщенная характеристика биоэстимации процесса очистки сточных вод

Группы факторов	Факторы	Биоэстиматоры	Пороговые численности биоэстиматоров	Восстановительные рекомендации
1	2	3	4	5
I Динамическое обеспечение процесса	I-1 Проточность	Б-1 Жгутиковые	3,5	Выявление и устранение зон застоя; увеличение % рециркуляции
	I-2 Макротурбулентность	Б-2 Голые амебы	1,9	Увеличение интенсивности аэрации
	I-3 Микротурбулентность	Б-3/Б-4 Отношение численности свободно плавающих и прикрепленных инфузорий	1,0	Установка аэраторов с меньшими отверстиями на фоне увелич. интенсивности аэрации
II Нагрузка деструкторов загрязнений	II-1 По легкоокисл. органике	Б-5 Хламидобактерии и актиномицеты	15,0	Увеличение концентрации акт. ила в аэротенках на фоне увеличения его рециркуляции
	II-2 По трудноокисл. органике	Б-6 Бентосные раковинные саркодовые и сидеротеки	4,7	Пресечение трудноокисляемых потоков
III Воздействие промышленных стоков	III-1 Сахаров	Б-7 Роговидные флокулы бактерий	2,9	Выявление предприятий-нарушителей сброса соответствующих промстоков; установка или модернизация локальных очистных сооружений при этих предприятиях
	III-2 Токсикантов	Б-8 Гифомицеты	2,9	
	III-3 Спиртов	Б-9 Цианобактерии	1,5	
	III-4 Нефтепродуктов, жиров	Б-10 Планктонные раковинные саркодовые	4,7	

Бактерии. Удобной биоэстиматорной группой являются хламидобактерии. Наиболее типична – *Sphaerotilus natans*, представляющая собой изоморфу различных по систематической принадлежности бактерий; учитывается как биоэстиматор № 5. Массовое развитие нитчатых бактерий приводит к вспуханию активного ила.

Роговидные микроколонии различных бактерий, известные как *Zooglea ramigera*, широко распространены в природе. В норме эти микроколонии обнаруживаются в незначительных количествах, а массовое их развитие – при нарушениях процесса очистки, вызванных влиянием стоков пищевой промышленности и, прежде всего, содержащих сахара. Роговидные флоккулы учитываются как биоэстиматор № 7.

Актиномицеты. Из актиномицетов чаще встречаются роды *Nocardia* и *Microthrix*. Они развиваются на остаточном субстрате, представляя собой биоэстиматор перегрузок активного ила (биоэстиматор № 5а), который чаще подсчитывается вместе с хламидобактериями. При перегрузке, особенно при шоковой нагрузке активного ила, актиномицеты разрастаются очень обильно, а если не принимать безотлагательные меры по уменьшению нагрузки, они образуют клубки, способствующие вспениванию активного ила.

Цианобактерии. Установлено, что при нарушающем воздействии проточных стоков, содержащих спирты, в активном иле разрастаются нитчатые, напоминающие цианобактерии, но совершенно бесцветные. Особенно яркая картина их разрастания в аэротенках наблюдается на очистных сооружениях в городах, имеющих спиртовые или пивоваренные заводы, учитываются как биоэстиматор № 9.

Золотистые водоросли. К этому отделу относятся преимущественно микроскопические водоросли, в природных водоемах имеющие хлоропласты, окрашенные в золотистый цвет, а в активном иле – бесцветные. Для целей биоэстимации жгутиконосные формы этих организмов объединены в экологическую группу «жгутиковых» и подсчитываются вместе со жгутиковыми животного происхождения как биоэстиматор № 1 – показатель динамического обеспечения процесса очищения воды, а именно, ее проточности.

Все жгутиковые, и морские и пресноводные, для целей биоэстимации объединены в биоэстиматор № 1.

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

Ожелезненные микроколонии бактерий – сидеротеки используются в биоэстимации как биоэстиматор № 6.

Водные грибы. Они устойчивы к различного рода токсичным стокам и включены в состав биоэстиматора № 8. В нетоксичной среде гифомицеты подавляются обычными бактериями активного ила, которые размножаются значительно быстрее, покрывают гифы грибов все утолщающимся слоем, перехватывают у них пищу, вызывают фрагментацию гиф и гибель грибов.

Представители микрофауны

Голые амёбы. В биоэстимации наибольшее значение имеют чрезвычайно мелкие голые амёбы, которые обнаруживаются только при увеличении в 300-400 раз. В норме они прячутся внутри бактериальных флокул. Массовое их развитие происходит при нарушении динамического обеспечения процесса очистки за счет неудовлетворительного общего перемешивания иловой смеси в аэротенке (голые амёбы и амёбоиды – это биоэстиматор № 2).

Раковинные амёбы. Бентосные раковинные амёбы активного ила – это представители известных родов *Arcella*, *Euglypha*, *Gentropixis*, *Pamphagus* и др. Они так же, как и сидеротеки, входят в состав биоэстиматора № 6, показателя перегрузки основных деструкторов трудно окисляемыми органическими веществами.

Планктонные раковинные амёбы редки в перегруженном активном иле, но получают массовое развитие при нарушающем воздействии на процесс очистки стоков, нетоксичных, но нарушающих флокуляцию бактерий. Солнечники для целей биоэстимации подсчитываются вместе с громиями и объединены в экологическую группу планктонных раковинных саркодовых (биоэстиматор № 10) – показатель нарушающего воздействия жиров и нефтепродуктов.

Ресничные инфузории. Для разной степени очистки или качества очищенной воды характерны определенные наборы видов инфузорий. Биоэстимационное значение инфузорий невелико. Все ресничные инфузории разделены на две экологические группы: подвижные, а также имеющие малое околоротовое поле (биоэстиматор № 3), и прикрепленные (биоэстиматор № 4). Замечена закономерная смена формаций: *по мере увеличения подвижности среды и восстановления флокуляции бактерий, количество доступной для подвижных*

Физико-химические и микробиологические показатели качества природных и сточных вод

организмов пищи уменьшается, они перестают покрывать свои энергетические затраты за счет все более рассеянной пищи и постепенно замещаются прикрепленными инфузориями с хорошо развитым собственным либо суммарным околоротовым полем в колониях, обеспечивающим концентрацию пищи из значительно большего объема воды.

Сосущие инфузории и многоклеточные организмы в биоэстимации не используются.

Своевременное восстановительное вмешательство в процесс очистки воды по показаниям биоэстимации помогает предотвращать нарушения флокуляции, а следовательно, предотвращать снижение качества очищенной воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 30813-2002. Вода и водоподготовка. Термины и определения.
2. ГОСТ 17.1.1.01–77. Охрана природы. Гидросфера. Использование и охрана вод. Основные термины и определения
3. Стойкова Е.Е. Гидрохимический анализ / Е.Е. Стойкова, Э.П. Медянцева, Г.А. Евтюгин. –Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, 2010. – 49 с.
4. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения.
5. ГОСТ 4979-49. Вода хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения. Методы химического анализа. Отбор, хранение и транспортирование проб
6. ГОСТ 24481-80. Вода питьевая. Отбор проб.
7. ГОСТ 27384-2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.
8. ГОСТ 3351-74. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности.
9. Гусев А.Г. Охрана рыбохозяйственных водоемов от загрязнения / А.Г. Гусев. – М.: Пищевая промышленность, 1975. – 867 с.
10. ИСО 5667-1-1980 Качество воды. Отбор проб. Руководство по составлению программ отбора проб.
11. Руководство ЕВРОХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях»*: пер. с англ.; 2-е изд. – СПб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002.
12. Р 50.1.060-2006 Рекомендации по стандартизации «Государственная система обеспечения единства измерений. Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений». Приняты Ростехрегулированием, 2006.
13. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 541 с.
14. Справочник по гидрохимии / Под ред. А.М. Никанорова. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 390 с.
15. Зверев В.П. Гидрогеохимия осадочного процесса / В.П. Зверев. – М.: Наука, 1993. – 184 с.

16. Возная Н.Ф. Химия воды и микробиология: учеб. пособие / Н.Ф. Возная. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. Школа, 1979. – 340 с.

17. Саруханова Л.Е. Санитарно-микробиологическое исследование объектов внешней среды (почвы, воды, воздуха): учеб.-метод. пособие / Л.Е. Саруханова, Е.Г. Волина. – М.: РУДН, 2010. – 17 с.

18. Савченко П.С. Методы химического и микробиологического анализа воды / П.С. Савченко [и др.]. – Киев: Госмедиздат УССР, 1961. 198 с.

19. Григорьева Л. В. Санитарная бактериология и вирусология водоемов / Л.В. Григорьева. – М.: Медицина, 1975. – 192 с.

20. Государственный стандарт СССР ГОСТ 25150-82 «Канализация. Термины и определения» (утв. и введен в действие постановлением Госстандарта СССР от 24 февраля 1982 г. N 805).

21. ГОСТ Р 51232-98. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества.

22. НВН 33-5.3.01-85. Инструкция по отбору проб для анализа сточных вод.

23. МУК 4.1.668-97. Методические указания. Санитарнопаразитологическое исследование воды. Утверждены Минздравом России.

24. ПНД Ф 12.16.1-10. Определение температуры, запаха, окраски (цвета) и прозрачности в сточных водах, в том числе очищенных сточных, ливневых и талых. 25. ПНД Ф 14.1.2:3:4.121-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом.

26. ПНД Ф 14.1.2:4.261-2010. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации сухого и прокаленного остатков в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом.

27. ПНД Ф 14.1.2:4.254-2009. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций взвешенных веществ и прокаленных взвешенных веществ в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом.

28. ГОСТ 31859–2012. Вода. Метод определения химического потребления кислорода.

29. Разработка технологии очистки высококонцентрированных сточных вод в мембранных биореакторах: отчет о НИР / Московский физико-технический институт (МФТИ); рук. Н.Н. Кудрявцев; исполн. А.В. Максимычев [и др.]. – М., 2007. – 92 с. – № госконтракта 02.515.11.5061.

30. ПНД Ф 14.1:2.101-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации растворенного кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод йодометрическим методом.

31. Хенце М. Очистка сточных вод: пер. с англ. / М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля-Кур-Янсен, Э. Арван. – М.: Мир, 2006. – 480 с.

32. ПНД Ф 14.1:2:4.178-02. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций сероводорода, сульфидов и гидросульфидов в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом.

33. ФР 1.31.2008.04397. Методика выполнения измерений массовой концентрации активного ила. 34. ФР 1.31.2008.04398. Методика выполнения измерений дозы ила по объему и расчету илового индекса.

35. ФР 1.31.2008.04399. Методика выполнения измерений зольности сырого осадка, активного ила.

36. ФР 1.31.2008.04400. Методика определения прозрачности надильной воды.

37. Рекомендации по проведению гидробиологического контроля на сооружениях биологической очистки с аэротенками: метод. пособие / Сост. М.В. Демина. – Пермь: ОГУ «Аналитический центр», 2004. – 51 с.

38. Никитина О.Г. Биоэстимация: контроль и регулирование процессов биологической очистки и самоочищения воды: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. – М., 2012. – 47 с.