

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурных материалов // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 75. – № 5. – С. 474–500.
2. Медведева Н.В., Ипатова О.М., Иванов Ю.Д., Дрожжин А.И., Арчаков А.И. Нанобиология и наномедицина // *Биомедицинская химия*. – 2006. – Т. 52. – № 6. – С. 529–546.
3. Duran J.D.G., Arias J.L., Gallardo V., Delgado A.V. Magnetic Colloids as Drug Vehicles // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2008. – V. 97. – № 8. – P. 2948–2983.
4. Lu J., Liong M., Zink J.I., Tamanoi F. Mesoporous Silica Nanoparticles as a Delivery System for Hydrophobic Anticancer Drugs // *Small*. – 2007. – V. 3. – № 8. – P. 1341–1346.
5. Alexiou C., Arnold W., Hulin P., Klein R., Schmidt A., Bergemann C., Parak F.G. Therapeutic Efficacy of Ferrofluid Bound Anticancer Agent // *Magnetohydrodynamics*. – 2008. – № 37. – P. 318–322.
6. Беликов В.Г., Курегян А.Г. Получение продуктов взаимодействия магнетита с лекарственными веществами // *Химико-фармацевтический журнал*. – 2004. – Т. 38. – № 3. – С. 35–38.
7. Arguebo M., Galan M., Navascues N., Tellez C., Marquina C., Ricardo I.M., Santamaria J. Development of magnetic nanostructured silica-based materials as potential vectors for drug-delivery application // *Chemical Materials*. – 2006. – V. 18. – P. 1911–1919.
8. Бошицкая Н.В., Иващенко Е.А., Уварова И.В., Проценко Л.С., Будилина О.В. Взаимодействие железных порошков различной дисперсности с плазмой крови // *Доповіді Національної академії наук України*. – 2007. – № 6. – С. 88–93.
9. Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Савельев Г.Г. и др. Разработка магнитоуправляемой системы для доставки химиопрепаратов на основе наноразмерных частиц железа // *Сибирский онкологический журнал*. – 2008. – № 3 (27). – С. 50–57.
10. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А., Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Балухтин П.В. Изучение состава и кинетики образования продуктов эрозии металлической загрузки электроразрядного реактора // *Журнал прикладной химии*. – 2005. – Т. 75. – № 9. – С. 1463–1468.
11. Даниленко Н.Б., Галанов А.И., Корнев Я.И. и др. Применение импульсных электрических разрядов в водных растворах для получения наноматериалов и их использование для очистки воды // *Нанотехника*. – 2006. – № 4 (8). – С. 81–91.
12. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 354 с.
13. Descoeudres A., Hollenstein C., Walder G., Perez R. Time-resolved imaging and spatially-resolved spectroscopy of electrical discharge machining plasma // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2005. – V. 38. – № 22. – P. 4066–4073.

Поступила 13.02.2009 г.

УДК 66.067.1

ЦВЕТНОСТЬ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЗАПАДНО-СИБИРСКОГО РЕГИОНА

Л.В. Сериков, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина, П.А. Хряпов*

Томский политехнический университет
*ГОУ ВПО ТПУ ОСП НИИ высоких напряжений
E-mail: lab024@yandex.ru

Приведены экспериментальные результаты по определению цветности подземных вод Западно-Сибирского региона, отобранных с глубины 80...200 м. Показаны проблемы, возникающие при использовании методик определения цветности, рекомендованных ГОСТ Р 52769-2007, введение которого планируется с 01.01.2009 г. Эти проблемы связаны с особенностями химического состава подземных вод и обусловлены образованием устойчивых коллоидных частиц, состоящих из Fe(OH)₃ и растворенных органических веществ гумусового происхождения. Установлено, что цветность подземных вод, в основном, определяется присутствием этих частиц и характеризуется, как «кажущаяся» цветность воды.

Ключевые слова:

Природные воды, коллоидные растворы и их устойчивость, железо-органические примеси, цветность воды, константы скорости.

Органолептические показатели – цветность, запах и вкус являются определяющими при оценке качества воды потребителем. Цветность воды, определяемая потребителем визуально, является индикатором оценки пригодности использования воды в питьевых целях. Цветность относится к физико-химическим показателям свойств природной и питьевой воды и характеризует количество, содержащихся в ней окрашенных растворенных веществ. Измерение цветности природных вод необходимо для правильного выбора технологии водоподготовки. Согласно литературным данным [1, 2] цветность природной воды обусловлена при-

сутствием, главным образом, гуминовых и фульвокислот, связанных с гумусом почвы. В работах [3, 4] отмечается, что на цветность воды влияет присутствие соединений железа и других металлов в виде естественных примесей.

В международном стандарте ИСО (International Organization for Standardization) для описания окраски воды используют термин «цвет». Цвет, получаемый в присутствии нерастворенного взвешенного вещества, характеризуется как «кажущийся цвет». Для аналитических целей представляет интерес «истинный цвет пробы». Он характеризуется как цвет, обусловленный растворенными веществами [5].

В России этот органолептический показатель, в соответствии с ГОСТ 3351-74 и новым ГОСТ Р 2769-2007, характеризуется термином «цветность воды». По нормативным документам, цветность воды определяют двумя методами: визуально – для ориентировочной оценки цветности и фотометрически – для количественной оценки, с использованием хром-кобальтовой или платино-кобальтовой шкалы для калибровки. Визуальный и фотометрический методы можно применять отдельно или в сочетании. Но даже сочетание этих методов не исключает неточности в определении цветности воды, если цвет пробы будет отличаться от эталонов сравнения. Особую трудность в определении цветности представляют подземные воды. В методиках определения цветности, в соответствии с ГОСТ 3351-74 и ГОСТ Р 52769-2007, не учитываются особенности подземных вод, что может приводить к ошибкам при выполнении анализа и получению недостоверных результатов. Проблемы, возникающие при определении цветности подземных вод, можно показать на примере источников Западно-Сибирского региона.

Несмотря на обилие водных объектов на территории Западной Сибири – реки, озера и водохранилища, для питьевого водоснабжения часто используют подземные воды [6, 7]. Содержание примесей в подземных водах разнообразно, как по качественному составу, так и по количественному соотношению. Основной примесью, влияющей на качество подземных вод указанного региона, являются соединения железа. Обогащение подземных вод этими соединениями происходит вследствие выщелачивания и растворения железистых минералов и пород, запасы которых обнаружены на территории Западной Сибири [8]. Установлено, что в подземных водах Западно-Сибирского региона железо содержится только в виде двухвалентного иона [9].

Наличие болот и мелких рек, обогащенных гуминовыми веществами, предполагает присутствие в подземных водах органических веществ, что подтверждается аналитически. Так, значение перманганатной окисляемости, характеризующей наличие органических веществ в подземных водах указанного региона, составляет от 3 до 14 мгО₂/л. Авторами работы [10] показано, что в некоторых подземных водах Западной Сибири при окислении Fe (II) в процессе водоподготовки образуются устойчивые коллоидные частицы. Наличие коллоидных частиц обусловлено содержанием железа в виде Fe(OH)₃, связанного с растворенными органическими веществами гумусового происхождения. Присутствие таких устойчивых коллоидных соединений железа является основной особенностью подземных вод Западно-Сибирского региона, которую и необходимо учитывать при выполнении методики определения цветности.

Целью работы является обсуждение проблем, возникающих при определении цветности воды из

подземных источников при использовании методик, рекомендованных ГОСТ Р 52769-2007.

Методика эксперимента

Для исследований были выбраны подземные воды Западно-Сибирского региона, отобранные с глубины 80...200 м. Эксперименты проводили как на месте отбора воды, так и в лабораторных условиях. Температура подземных вод на месте отбора составляла 279...284 К. Катионный и анионный состав вод определяли в соответствии с ГОСТ Р 51232-98. Концентрации Fe (II) и Fe (III) определяли колориметрическим методом с о-фенантролином и сульфосалициловой кислотой соответственно. Полный анализ катионного состава прирмесь был получен с использованием плазменного оптического эмиссионного спектрометра ICP-OES фирмы «Varian» в Центре коллективного пользования Томского политехнического университета.

Определение органических веществ в воде оценивали по значению перманганатной окисляемости, общего органического углерода – ТОС (Total Organic Carbon) и растворенного органического углерода – ДОС (Dissolved Organic Carbon) на хроматографе ТОС-V.

Распределение частиц по размерам для образцов подземных вод было получено на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) в лаборатории университета г. Карлсруэ (Германия). Размер частиц в этом методе определяется по динамическому рассеянию света (угол рассеяния 173°).

Регистрацию спектров оптического поглощения в диапазоне 200...500 нм проводили на спектрометре SPECORD M-40 фирмы «Carl Zeiss Jena».

Значения pH и Eh определяли с помощью портативного анализатора воды Water Test фирмы «HANNA» HI 98204.

Для фильтрации исследуемых вод использовали бумажные фильтры «синяя лента» с размером пор 3...5 мкм и мембраны фирмы «Millipore» с размерами пор 200, 400, 450 и 1200 нм.

Цветность воды определяли на фотоколориметре КФК-2 с использованием интерференционного светофильтра ($\lambda=400\pm 5$ нм с шириной полосы пропускания 45 ± 10 нм). Стандартные растворы готовили путем смешивания известных количеств окрашенных солей двуххромовокислого калия (K₂Cr₂O₇), и сернокислого кобальта (CoSO₄·7H₂O). При определении цветности с помощью фотоколориметра использовали кюветы с размерами поглощающего слоя 5...10 см.

Результаты и их обсуждение

В работах [11, 12] нами было показано, что железосодержащие подземные воды по способности к образованию фильтруемых осадков при аэрации, можно разделить на два типа.

Первый тип – это воды гидрокарбонатного состава, в которых железо находится в виде гидрокарбоната железа. Воды такого типа распространены на территории г. Томска и Томского района.

Второй тип – это воды, содержащие соединения железа, связанные с растворенными органическими веществами. Воды такого типа распространены на территории северных районов Томской и Тюменской областей.

В табл. 1 показан химический состав исследованных вод.

Таблица 1. Химический состав и показатели скважинных вод Западно-Сибирского региона

Компоненты и показатели	Единицы измерений	Вода I-го типа	Вода II-го типа
pH	–	6,8...7,7	6,0...7,0
Eh	мВ	-40...-120	-40...-120
Цветность	град.	10...45	30...150
Железо общее	мг/л	0,88...27,0	1,0...25,0
Натрий	мг/л	10,0...35,0	7,7...25,0
Калий	мг/л	0,8...10,0	1,32...5,0
Марганец (II)	мг/л	0,10...1,35	0,03...0,75
Гидрокарбонаты	мг/л	280,0...800,0	30,0...360,0
Жёсткость общая	Ж	4,5...13,0	0,5...6,0
Перманганатная окисляемость	мгО ₂ /л	0,9...3,0	3,0...14,0
Кремний	мг/л	4,5...16,0	10,0...28,0
Аммиак и ионы аммония суммарно	мг/л	0,58...1,50	1,50...8,5
H ₂ S	мг/л	Менее 0,05	0,05...1,5
Соотношение Ca ²⁺ /Mg ²⁺	–	4:1	1:1 или 2:1
Медь	мг/л	0,002...0,040	0,003...0,140
Цинк	мг/л	0,00...0,082	0,0015...0,050
Свинец	мг/л	0,002...0,006	0,002...0,009

Как видно из табл. 1, наиболее характерными показателями воды I-го типа являются соотношение концентраций ионов Ca²⁺ и Mg²⁺ примерно 4:1, а содержание гидрокарбонатов находится в пределах от 280 до 800 мг/л. Количество органических веществ, определенных по значению перманганатной окисляемости, составляет 0,9...3,0 мгО₂/л. После аэрации, отстаивания и фильтрования вода такого состава становится бесцветной, прозрачной и соответствует нормативным требованиям для питьевой воды.

Вода II-го типа имеет более низкое значение pH, содержание солей жёсткости, в сравнении с водой I-го типа, и отличается большим значением перманганатной окисляемости, что указывает на присутствие в ней органических примесей. После аэрации, отстаивания и фильтрования вода такого состава остается желтоватого цвета, устойчивого во времени. Цвет воды обусловлен наличием коллоидных частиц, состоящих из Fe(OH)₃, связанных с органическими веществами. Органические вещества природного происхождения, связанные с Fe(OH)₃, обладают защитными свойствами и препятствуют коагуляции Fe(OH)₃ [13].

При использовании методики определения цветности подземных вод в соответствии с ГОСТ Р 52769-2007 возникают трудности. Так, в разделе «Отбор проб» рекомендуют отбирать 200 мл пробы, ее не консервировать и выполнять анализ как можно быстрее после отбора.

Подземные воды, как I-го, так и II-го типов содержат железо только в виде Fe (II) и по визуальной оценке цветности бесцветны только в первый момент после отбора пробы. При контакте с кислородом воздуха Fe (II) окисляется, образуя Fe(OH)₃.

На рис. 1 представлены кинетические зависимости изменения концентрации Fe (III), образующейся в процессе аэрации подземных вод.

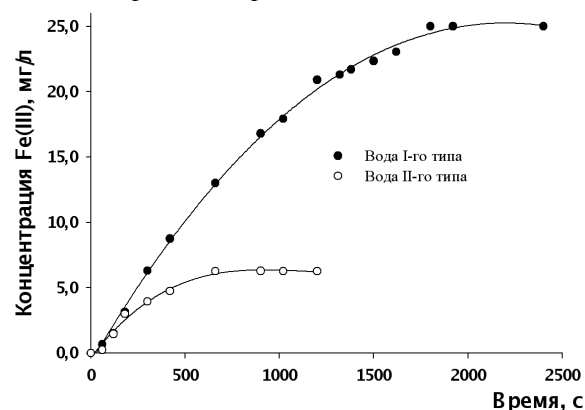


Рис. 1. Изменение концентрации Fe (III) при аэрации подземных вод при 283 К

В водах I-го типа после окисления Fe (II) цветность воды обусловлена присутствием взвешенных частиц Fe(OH)₃ и, в соответствии с РД 52.24.497-2005, ее целесообразно характеризовать термином «кажущаяся» цветность. Как показано на рис. 1, концентрация Fe (III), а, следовательно, и «кажущаяся» цветность воды возрастают со временем, достигая стационарного значения, которое характеризует полное окисление Fe (II). Последующее фильтрование воды на фильтре с размером пор 0,45 мкм, рекомендуемом ГОСТом, приводит к полному удалению Fe(OH)₃. В этом случае вода характеризуется «истинной» цветностью, которая обусловлена только растворенными веществами. Следует отметить, что окисление Fe (II) происходит и в процессе фильтрования исходной пробы. Fe (II) фильтром не задерживается, и процесс окисления, продолжающийся после фильтрования, дает ошибку в определении «истинной» цветности. «Истинная» цветность подземных вод I-го типа, определенная после полного окисления Fe (II) и последующего фильтрования, как правило, соответствует нормативным значениям. Результаты, полученные на воде I-го типа, приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что исходная вода прозрачна. В процессе окисления Fe (II) происходит увеличение концентрации Fe (III), которая характеризует «кажущуюся» цветность воды.

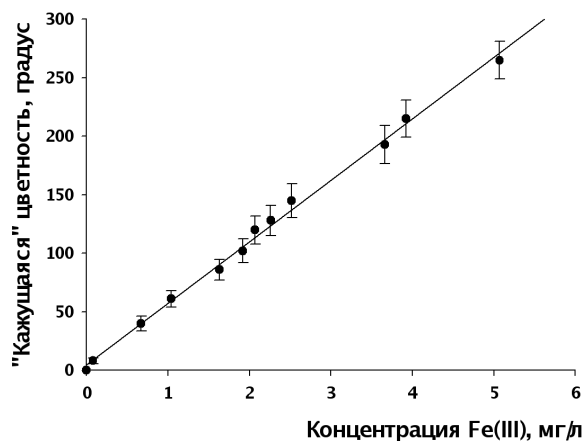
Таблица 2. Показатели подземной воды I-го типа при измерении цветности

Проба воды		Измеряемый параметр (показатель)			
		Fe (II), мг/л	Fe (III), мг/л	Визуальная оценка цветности	Цветность, град
Исходная вода при 283 К	До фильтрации	25,0±4,4	0,0	Бесцветная	–
	Сразу после фильтрации*	24,3±4,4	0,7±0,2	–	46±9
	Через 10 мин. после фильтрации	12,5±2,2	11,8±2,1	–	594±60
Исходная вода через 10 мин. после отбора пробы	До фильтрации	12,8±2,2	12,2±2,1	Желтая	–
	Сразу после фильтрации*	12,4±2,2	0,4±0,1	–	23±5
	Через 10 мин. после фильтрации	6,5±1,1	6,3±1,1	–	314±30
Исходная вода после полного окисления Fe (II)	До фильтрации	0,0	25,0±4,4	Бурая	–
	Сразу после фильтрации*	0,0	0,2±0,1	–	11±1
	Через 10 мин. после фильтрации	0,0	0,2±0,1	–	11±1

*Мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, время фильтрования 10 мин

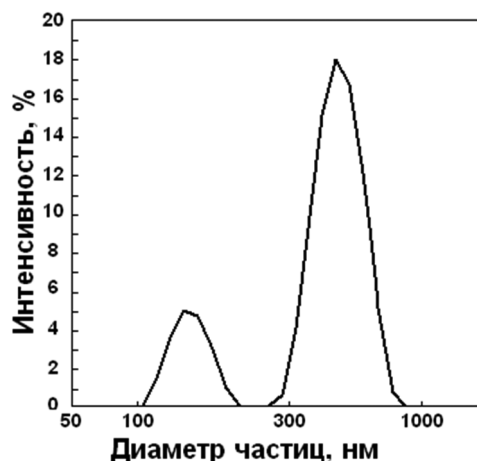
Определение «истинной» цветности воды I-го типа следует проводить после полного окисления Fe (II) с последующим фильтрованием. В этом случае такие факторы, как температура и время проведения анализа после отбора пробы не влияют на точность получаемых результатов.

В воде II-го типа аналогичный процесс (полное окисление Fe (II) и последующее фильтрование через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм) не приводит к полному удалению Fe(OH)₃. В растворе остается гидроксид Fe (III), связанный с органическими веществами в виде коллоидных частиц, придающих воде желтоватую окраску. На рис. 2 показана связь «кажущейся» цветности воды II-го типа с концентрацией Fe (III), остающегося в фильтрате после использования фильтра с размерами пор 0,45 мкм.

**Рис. 2.** Зависимость «кажущейся» цветности воды II-го типа от концентрации Fe (III)

Для определения размера коллоидных частиц была взята вода II-го типа с концентрацией Fe (III) 6,26 мг/л.

Чтобы удалить частицы, способные образовывать осадок, исследуемую воду предварительно фильтровали через мембранный фильтр с размером пор 1200 нм. На рис. 3 приведено распределение частиц по размерам.

**Рис. 3.** Распределение коллоидных частиц по размерам в воде II-го типа после окисления и фильтрования

Из рис. 3 видно, что в воде II-го типа присутствуют два вида частиц, содержащих Fe(OH)₃. Одни с размерами от 110 до 270 нм и вторые с размерами от 300 до 800 нм. Полученное распределение коллоидных частиц по размерам показывает, что при фильтровании воды II-го типа через мембранный фильтр с размерами пор 0,45 мкм задерживаются не все имеющиеся частицы.

В табл. 3 приведены показатели воды II-го типа, такие как цветность и концентрация Fe (III) до и после фильтрования на мембранных фильтрах фирмы «Millipore» с размером пор 0,45; 0,40; 0,20 мкм.

Таблица 3. Показатели воды II-го типа до и после фильтрования на мембранных фильтрах

Показатели	Пробы до фильтрования	Пробы после фильтрования		
		Размеры пор фильтров, мкм		
		0,45	0,40	0,20
Цветность, град	314±31	36±9	26±5	5±1
Fe (III), мг/л	6,5±1,1	0,7±0,2	0,52±0,15	0,09±0,025

Из таблицы видно, что использование мембранных фильтров с размерами пор до 0,45 мкм действительно не может установить «истинную» цветность для воды II-го типа. «Истинная» цветность воды II-го типа достигается только после фильтрации через мембранные фильтры с размерами пор не более 0,20 мкм.

Таким образом, для определения «истинной» цветности подземных вод следует рекомендовать включение стадии пробоподготовки. На этой стадии проводится полное окисление 2-х валентного железа. Затем, для воды I-го типа можно использо-

вать мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, что и рекомендовано ГОСТ Р 52769-2007. Для определения «истинной» цветности подземных вод II-го типа нужно использовать мембранный фильтр с размером пор не более 0,2 мкм.

Выводы

1. Исследован химический состав и приведены экспериментальные результаты по определению цветности подземных вод Западно-Сибирского региона, отобранных с глубины 80...200 м. Показана неоднозначность интерпретации результатов при определении цветности.
2. Наличие в подземных водах Fe (II) и его окисление при контакте с кислородом воздуха не позволяет проводить измерение цветности непосредственно после отбора пробы.
3. Установлено, что для воды гидрокарбонатного состава «истинную» цветность можно измерять только после полного окисления Fe (II) и филь-

трования воды через фильтр с размером пор не более 0,45 мкм. В этом случае такие факторы, как температура и время проведения анализа после отбора пробы не влияют на точность получаемых результатов.

4. В подземных водах, содержащих железо, связанное с органическими веществами, присутствуют два вида коллоидных частиц с максимумами распределения на 130 и 460 нм, обуславливающие цветность воды.
5. Наличие коллоидных частиц не позволяет определять «истинную» цветность, т. к. они не удаляются при фильтровании через фильтр с размерами пор 0,45 мкм, рекомендованный ГОСТом. Поэтому для таких вод целесообразно пользоваться термином «кажущаяся» цветность.

Авторы благодарят сотрудников университета г. Карлсруэ (Германия) и Центра коллективного пользования ТПУ за предоставленную возможность провести серию экспериментов на их оборудовании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирюхин В.К., Мелькановицкая С.Г., Швец В.М. Определение органических веществ в подземных водах. – М.: Недра, 1976. – 192 с.
2. Швец В.М. Органические вещества подземных вод. – М.: Недра, 1973. – 191 с.
3. Труфанов А.И. Формирование железистых подземных вод. – М.: Наука, 1982. – 126 с.
4. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. Изд-е 2-е, исправл. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
5. Фомин Г.С. Вода. Контроль химический, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Протектор, 1995. – 624 с.
6. Зекцер И.С., Язвин Л.С. Ресурсы подземных вод и их использование // Водные проблемы на рубеже веков. – М.: Наука, 1999. – С. 80–91.
7. О состоянии водных ресурсов Российской Федерации в 2002 году // Государственный доклад. – М.: НИИ-Природа, 2003. – 166 с.
8. Орлов Д.С. Химия и охрана почв // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 3. – С. 65–74.

9. Serikov L.V., Shiyani L.N., Tropina E.A. Oxidation of different forms of iron compositions in the underground water // 8th Korea-Russia Intern. Symp. on Science and Technology. – 26 Jun.–3 Jul. 2004. – Tomsk, 2004. – V. II. – P. 82–84.
10. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Видяйкина Н.В., Фриммель Ф.Х., Метревели Г., Делай М. Коллоидные системы подземных вод Западно-Сибирского региона // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 6. – С. 27–31.
11. Яворовский Н.А., Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Пушникова Т.А. Особенности химического состава подземных источников Томской области. – Томск: Изд. дом «Цхай и К», 2005. – 648 с.
12. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А. Окисление различных форм соединений железа в скважинных водах // Высокорастворимые системы: массоперенос, реакции и процессы: Матер. нем.-рус. семинара 15–17 октября 2005 г. – Томск, 2005. – С. 107.
13. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.

Поступила 02.03.2009 г.