

„AKVAKULTŪROS HIDROCHEMIJA“

Žinynas

Parengė asociacija „Šilutės žuvininkystė vietos veiklos grupė“

Parengtas įgyvendinant projektą Nr. VP1-2.2-ŠMM-04-V-03-022 „Žuvininkystės posričio modulinėms profesinio mokymo programoms skirtų mokymo priemonių rengimas ir modolinių mokymo programų išbandymas“

Šiuolaikinėje pramoninėje žuvininkystėje vanduo naudojamas kaip technologinė žuvų produkcijos aplinka. Todėl vandens kokybė turi atitikti tam tikrus reikalavimus. Chemijos metodų išmanymas ir mokėjimas pakankamai tiksliai atlikti vandens analizę leidžia teisingai suprasti biologinius procesus, vykstančius vandens telkinyje, ir pagal gautus duomenis priimti operatyvius sprendimus, nukreiptus į hidrocheminio režimo gerinimą.

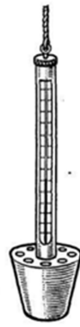
Hidrocheminės analizės *ekspres* metodai.

Atliekant žuvivaisos, hidrobiologinius ir sanitarinius hidrobiologinius tyrimus, didelis tikslumas – nereikalingas, tačiau reikia gauti orientacinius analitinius duomenis, kuriais remiantis, būtų galima greitai sužinoti apie vietoje esančio vandens telkinio pobūdį ir jo pagrindines savybes. Operatyvi kontrolė apima ir tokių aplinkos rodiklių nustatymą, kaip temperatūra, skaidrumas ir spalvingumas, ištirpusio deguonies kiekis ir pH. Ją rekomenduojama atlikti kasdien, rytais. Jei yra rodiklių nuokrypių nuo technologinės normos, analizė atliekama ir vakare.

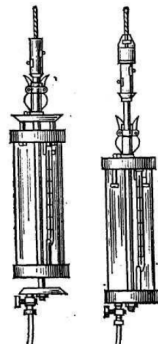
Norint atlikti operatyvią kontrolę, reikalingi *ekspres* metodai. Turint iš anksto paruoštus reagentus, mėginio ėmimo vietoje galima gauti apytikslius duomenis, pagal kuriuos būtų galima įvertinti vandens aplinkos būklę ir priimti sprendimą (jei reikia) dėl išsamesnės hidrocheminės ir hidrobiologinės analizės atlikimo. Analizės metu gauti duomenys yra vertinami pagal normatyvus, apibūdinančius dujų režimo, organinės taršos ir biogeninių elementų optimalias reikšmes ir leistinas ribas. Vandens cheminė analizė visais atvejais atliekama po jo fizikinių savybių nustatymo: temperatūros, skaidrumo, spalvingumo, kvapo ir skonio.

Vandens fizikinių savybių nustatymas

Temperatūra. Vandens ir oro temperatūros matavimas mėginių ėmimo metu yra neatskiriama analizės dalis. Vandens temperatūra matuojama gyvsidabrio termometru, turinčiu 0.1 – 0.2 °C tikslumo padalas, visada tuo pačiu metu, kai imamas mėginys. Vandens temperatūrai matuoti skirtinguose telkinio gyliuose naudojami specialūs termometrai (1 pav.). Kai mėginiamis imti naudojamas batometras, jame sumontuojamas termometras (2 pav.) vandens temperatūrai matuoti.

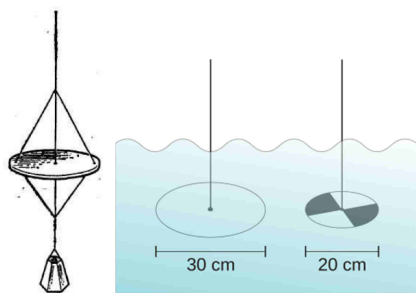


1 paveikslėlis. Vandens termometras



2 paveikslėlis. Batometras: paruoštas nuleisti (kairėje) ir kelti (dešinėje).

Skaidrumas. Skaidrumo rodiklis yra labai svarbus vertinant vandens telkinio hidrobiologinį režimą. Visų pirma, tai šviesos pasiskirstymo vandens storumėje rodiklis, nuo kurio, pirmiausia, priklauso fotosintezė ir vandens aplinkos deguonies režimas. Skaidrumas apibūdina vandenyje esančias, skendinčias ir ištirpusias, optiškai aktyvias medžiagas, kurių didžiausią dalį sudaro dumbliai.

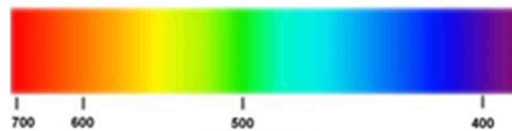


3 paveikslėlis. Sekki diskai.

Kiekybiniam skaidrumui įvertinti naudojamas baltas arba juodai baltas *Sekki* diskas (3 pav.), taip pat jo spalvotas variantas, kurį modifikavo Baranovas. Gylis (cm arba m), kuriame diskas tampa nebematomas, laikomas vandens skaidrumo riba. Matavimas turi būti kartojamas,

priimamas vidutinis šių dviejų nustatymų rodiklis. Dabartiniu metu šis metodas naudojamas įprastiniams matavimams, nepaisant to, kad egzistuoja ir plačiai taikomi elektroniniai prietaisai vandens skaidrumui matuoti (transmisometrai).

Spalvingumas. Šis rodiklis parodo kai kurias vandens chemines ir biologines ypatybes. Didelį poveikį vandens spalvingumui daro ištirpusios ir jame suspenduotos organinės medžiagos. Hidrochemijos praktikoje žinomi du būdai vandens spalvingumui matuoti. Jie pagrįsti vandens mėginio sulyginimu su etalonais, kurie gaminami serijiniu būdu, naudojant platinos chlorido ir kobalto chlorido arba kalio bichromato ir kobalto sulfato tirpalus. Spalva išreiškiama sąlyginiais vienetais – platinos kobalto skalės laipsniais. Paprastai žmogus skiria septynias pagrindines spalvas, o kiekvienai spalvai atitinka savas šviesos bangų diapazonas (4 pav.). Normalia vandens terpės spalva turi būti laikomas 500-590 nm srities spalvingumas, o pageidautinas – 540-575 nm.



4 paveikslėlis. Žmogaus spalvų suvokimo diapazonas fiziologinės normos ribose. Skaičiai nurodo bangos ilgį nanometrais.

Kvapas ir skonis. Šie vandens rodikliai padeda nustatyti jo pašalinę taršą. Net nedidelė fenolio koncentracija vandeniui suteikia karbolio kvapą. Vandens kvapas lengviau užuodžiamas jį šildant, todėl kvapui nustatyti tiriamasis vanduo yra šildomas iki 60 °C. Kvapo intensyvumui išreikšti naudojami terminai: bekvapis; silpnas, pastebimas; stiprus; labai stiprus. Taip nurodoma, koks specifinis kvapas vandeniui yra būdingas (neaiškus, pelkės, puvelsio, sieros vandenilio ir kt.).

Vandens skonio savybes lemia gamtinės kilmės medžiagos arba medžiagos, kurios patenka į vandenį kaip taršos nuotekos. Jusliniu būdu nustatomas tik geriamojo vandens skonis. Skiriami keturi pagrindiniai skoniai: sūrus, saldus, kartus, rūgštus. Be jų, galima pažymėti pašalinius skonius, pavyzdžiui, šarmo, metalo. Skonis nustatomas prie mėginio temperatūros, kurią jis turi ėmimo metu, kambario temperatūroje arba esant 40 °C.

Vandens cheminės sudėties komponentų nustatymas.

Ištirpęs deguonis. Norint nustatyti ištirpusio deguonies kiekį vandenyje, naudojamas jodometrinis metodas, pagrįstas mangano oksido hidrato gebėjimu šarminėje terpėje reaguoti su vandenyje ištirpusiu deguonimi.

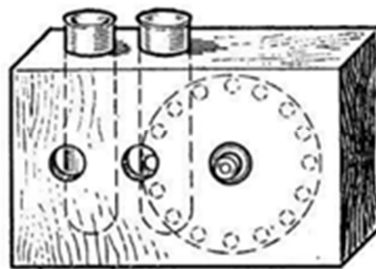
Vykstant reakcijai, ištirpęs deguonis surišamas ir susidaro aukštesnio valentingumo vandeniniai mangano oksidai. Rūgštinėje terpėje manganas pereina į divalenčius junginius, oksiduodamas jodo jonų kiekį, ekvivalentišką surištam deguoniui. Likęs jodas titruojamas natrio tiosulfato tirpalu arba jam atliekamas kolorimetrinis matavimas.

Bet kokių atveju, imant vandens mėginius, tiksliai nustatyti vandenyje esančio deguonies kiekį galima laikantis tam tikrų taisyklių. Vandens mėginys būtinai imamas su batometru arba kitais įtaisais, kurie leidžia paimti vandenį nesumaišant jo su oru. Iš batometro vanduo pernešamas į specialius deguonies buteliukus (piknometrus) su pritrintais kamšteliais. Užpildant buteliukus vandeniu, nupilamas viršutinis vandens sluoksnis, kuris liečiasi su oru.

Atliekant nustatymą kolorimetriniu matavimu, pagal nuosėdų, kurios susidarė, pridėjus į vandenį natrio hidroksido, kalio jodido ir mangano chlorido, tirpalų spalvą, galima apytiksliai įvertinti vandenyje ištirpusio deguonies kiekį. Jeigu jo daug, nuosėdos greitai patamsės. Nedidelis nuosėdų patamsėjimas parodo deguonies trūkumą. Jeigu deguonies nėra, nuosėdos lieka visiškai baltos.

Tiksliau ištirpusio deguonies kiekis gali būti nustatytas pagal tirpalo spalvą, gaunamą ištirpinus nuosėdas rūgštinti. Jei vandenyje nėra deguonies, skystis bus bespalvis, kai jo nedaug – blyškiai gelsvas, o kai jo daug – intensyvios rudos spalvos.

Nustatant deguonies kiekį kolorimetriniu būdu, naudojami skirtingai paruošti tirpalai ir spalvų skalės. Vienas iš sėkmingiausių deguonies kolorimetrinio nustatymo modifikacijų būdų yra spalvų skalė, kurią pasiūlė Solovjovas. Šios skalės etalonai yra gaminami iš celofano plėvelės, nudažytos specialiu dažikliu. Plėvelė stabiliai išlaiko savo spalvą ir gali būti naudojama kelis metus. Spalvų skalė nudažyta 0.5 mg/l intervalu, todėl deguonies kiekį galima nustatyti 0.25 mg/l tikslumu.



5 paveikslėlis. Solovjovo komparatorius.

Nustatymas atliekamas taip: ištirpinus nuosėdas, dalis mėginio įpilama į mėgintuvėlį, kuris įstatomas į kraštinį komparatoriaus lizdą (5 pav.). Į gretimą lizdą įstatomas mėgintuvėlis su švairiu vandeniu iš to paties vandens telkinio. Sukant diskinės skalės rankenėlę, parenkama

plėvelė, kurios spalva sutampa su mėginio, ir užrašomas skalės skaičius, atitinkantis deguonies kiekį vandenyje. Kolorimetrinis metodas paspartina darbą. Vandens analizė gali būti atliekama tiesiogiai vandens telkinyje, nenešant mėginių į laboratoriją.

Nešiojamojo oksimetro naudojimas taip pat yra efektyvus ir palyginti paprastas *ekspres* metodas ištirpusio deguonies kiekiui matuoti. Prietaiso veikimo principas yra aprašytas vadovėlio 9 skyriuje, kuris skirtas laboratorinės įrangos aprašymui.

Nešiojamųjų oksimetrų pavyzdžiai:

- 1) Oximeter 7110, gamintojas „PRONOVA“
(<http://www.pronova.de/en/content/poximeter-7110p>);
- 2) HI 9146, gamintojas „HANNA Instruments“
(http://hannainst.com/manuals/manHI_9146.pdf);
- 3) HI 9143 - 9145, gamintojas „HANNA Instruments“
(http://hannainst.com/manuals/manHI_9143_9145.pdf);
- 4) ProfiLine Oxi 3205, Oxi 3210, gamintojas „WTW“
(http://www.ecoinstrument.ru/catalog/portativnye_o2/profiline_oxi_3205_oxi_3210/);

Norint gauti teisingus rodiklius, reikia griežtai laikytis saugojimo ir deguonies daviklio eksploatavimo sąlygų, kurios aprašytos prietaiso techninėje instrukcijoje.

Vandens vandenilio rodiklis (pH). Nedidelė dalis vandens molekulių yra disocijuojamos į vandenilio ir hidroksilo jonus. Chemiškai švariame vandenyje šių jonų molinės koncentracijos vienodos ir sudaro 10^{-7} mol/l esant 25 °C. Šių dviejų koncentracijų sandauga yra lygi 10^{-14} . Ši sandauga išlieka pastovaus dydžio ir esant medžiagoms, kurioms disocijuojant, susidaro vandenilio ir hidroksilo jonai. Todėl pakanka nustatyti vieno iš jų koncentraciją. Praktikoje nustatinėjama vandenilio jonų koncentracija. Kadangi vandenilio jonų koncentracija gali būti skirtinga ir skirtis keliomis eilėmis, priimta išreikšti ją pH dydžiu, kuris yra vandenilio jonų koncentracijos dešimtainis logaritmas, paimtas su priešingu ženklu.

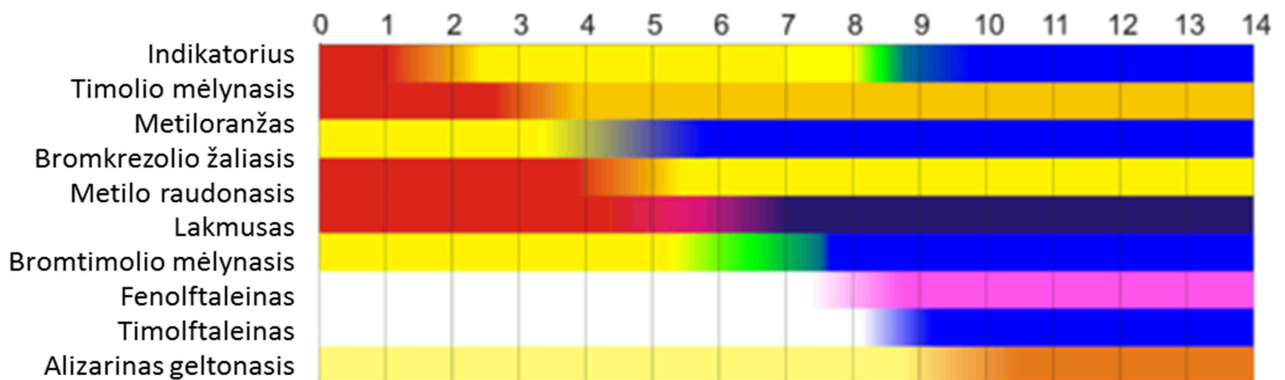
Vandenilio jonų koncentracijos nustatymas atliekamas intervalu nuo 1 iki 10^{-14} mg-ekv/l, kuris atitinka pH dydį nuo 0 iki 14. pH dydis, lygus 7, atitinka neutralią tirpalo būseną, mažesnės reikšmės – rūgštinę, o didesnės – šarminę.

Vandenilio jonų koncentracija nustatoma elektrometriniu arba kolorimetriniu būdu. Lauko sąlygomis paprastai naudojamosi kolorimetriniais pH nustatymo būdais, kurių privalumai – paprastumas ir greitas nustatymas.

Galima naudoti įvairius indikatorius, kurie nudažo tirpalą priklausomai nuo pH dydžio (6 pav.). Vienas ar du indikatoriaus lašai dedami į 5-10 ml tiriamojo vandens ir po 30 s tirpalo ir etalono spalvos yra sulyginamos. Galima naudoti ir universalų indikatorių, gaunamą sumaišius

keletą indikatorių. Universalūs indikatoriai tiekiami jau paruošti. Jei nėra paruoštų indikatorių, juos galima paruošti pagal šiuos receptus:

- 1) 500 ml 96 % etilo alkoholyje ištirpinama: 100 mg fenolftaleino, 200 mg metilraudonojo, 300 mg metilo geltonojo, 400 mg bromtimolio mėlynojo ir 500 mg timolio mėlynojo, paskui dedama 0.1 n natrio hidroksido tirpalo, kol pasirodo gryna žalia spalva (pH = 6).
- 2) Sumaišoma: 15 ml 0.1 % metilo geltonojo tirpalo, 5 ml 0.1 % metilo raudonojo tirpalo, 20 ml 0.1 % bromtimolio mėlynojo tirpalo, 20 ml 0.1 % fenolftaleino ir 20 ml 0.1% timolftaleino tirpalo.



6 paveikslėlis. Populiariausių pH indikatorių spalvų skalės

Patogiau naudoti yra popierines juosteles, įmirkytas universaliame indikatoriuje (rinkinyje yra pridėdama spalvų skalė). Jas naudojant, reikia atkreipti dėmesį į galiojimo laiką.

Tikslesni rezultatai gaunami potenciometrinio (elektrometriniu) metodu, naudojant nešiojamąjį pH metrą (7 pav.).



7 paveikslėlis. Nešiojamasis pH testeris „Hanna Instruments Checker pH Pen“.

Geležis gamtiniuose vandenyse sutinkama oksidų (+II ir +III valentingumo) pavidalu. Divalentė geležis pereina į trivalentę, kai vandenyje yra deguonies. Trivalentės geležies

junginiai su huminėmis medžiagomis iškrenta tamsių purių nuosėdų pavidalu. Geležis pereina į nuosėdas ir padidėjus vandens pH. Aukštos geležies koncentracijos (didesnės nei 2 mg/l) nepalankios žuvisms.

Apytikslio bendrojo geležies nustatymo metu į mėgintuvėlį įpilama 10 ml tiriamojo vandens, įdedami 2-3 lašai koncentruotos druskos rūgšties ir keli amonio persulfato $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ kristalai arba 1-2 lašai 3 % vandenilio peroksido, mišinys sukratomas. Po to dedama 0.2 ml 50% amonio tiocinato tirpalo ir vėl sukratoma. Pagal gautos spalvos intensyvumą, naudojantis duomenimis, pateiktais žemiau 1 lentelėje, galima nustatyti apytikslių geležies kieki.

1 lentelė. Apytikslis bendrojo geležies jonų kiekio vandenyje nustatymas.

| Tirpalo spalva (mėginys, apžiūrimas iš viršaus į apačią) | Geležies kiekis, mg/l |
|--|-----------------------|
| Nuspalvinimo nėra | Mažesnis nei 0.05 |
| Vos pastebimas gelsvai rožinis | 0.05–0.1 |
| Blankus gelsvai rožinis | 0.1–0.5 |
| Gelsvai rožinis | 0.5–1.0 |
| Gelsvai raudonas | 1.0–2.0 |
| Raudonas | Didesnis nei 2.0 |

Kai tiriamame vandenyje geležies kiekis yra didesnis nei 2 mg/l, vanduo atskiedžiamas distiliuotu vandeniu. Tokiu atveju, nustatymo metu gautas rezultatas dauginamas iš atskiesto vandens kiekio koeficiento.

Azoto junginiai. Gamtiniuose vandenyse azoto turinčios medžiagos būna įvairių pavidalų, kurių nustatymas leidžia tinkamiau įvertinti vandens kokybę. Atliekant hidrocheminę analizę, galima nustatyti tiek bendrą azoto kiekį, tiek ir atskiras jo formas: albuminą, amonį, azoto rūgštį (nitritus), azoto rūgštį (nitratus). Bendras azoto kiekis, esantis vandenyje, gali būti nustatytas sudedant atskiras jo formas arba tiesiogiai Kjeldalio metodu.

A m o n i a k o n u s t a t y m a s . Laisvasis amoniakas – stipriausias nuodas daugeliui hidrobiontų. Jo leistina ribinė koncentracija žuvininkystės vandens telkiniuose yra 0.05 mg/l. Amoniakas vandenyje būna amonio druskų pavidalu ir, priklausomai nuo terpės pH, gali būti dviejų formų – laisvojo amoniako (NH_3) ir amonio jonų (NH_4^+). Padidėjus tirpalo pH, pusiausybra krypsta į laisvojo amoniako susidarymo pusę. Amoniakas ir amonis nustatomi neskirstant. Norint apskaičiuoti laisvojo amoniako ir amonio jonų kiekius, patogiau naudotis 2 lentele.

2 lentelė. Santykinis NH₃ kiekis vandenyje, %.

| Temperatūra, °C | pH | | | | | | | | |
|--------------------|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|
| | 6.0 | 7.0 | 8.0 | 8.5 | 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 | 0.9 | 3.3 | 9.7 | 25.3 | 51.7 | 77.0 | 91.5 |

Pagal nustatytą bendrą amoniako kiekį, jeigu žinoma vandens pH reikšmė, galima apskaičiuoti amoniako ir NH₄ koncentracijas. Nustatytas bendras amoniako kiekis turi būti išreikštas mg-ekv/l ir pagal lentelę rasti NH₃ ir NH₄⁺ koncentraciją mg-ekv/l. Padauginus gautus dydžius atitinkamai iš 17,03 ir 18,04, galima gauti NH₃ ir NH₄⁺ koncentracijas mg/l. NH₄⁺ kiekis (%) randamas, atimant iš 100 % lentelėje nurodytą NH₃ kiekį.

Kokybiškai nustatant amoniaką, galima naudotis šiuo pavyzdžiu. Į mėgintuvėlį, iš anksto praskalautą tiriamuoju vandeniu, įpilama 10 ml vandens ir pridedama 0.3 ml 50% Segneto druskos tirpalo ir 0.3 ml Neslerio tirpalo. Po 10 min. kiekybinis amoniako turinys apytiksliai nustatomas pagal 3 lentelę.

3 lentelė. Apytikslis amoniako kiekis vandenyje.

| Tirpalo spalva apžiūrint mėgintuvėlį iš šono. | Tirpalo spalva apžiūrint mėgintuvėlį iš viršaus. | Amoniako kiekis, mg/l |
|---|--|-----------------------|
| Ne | Ne | Mažesnis nei 0.04 |
| Ne | Blyškus, šviesiai geltonas | 0.08 |
| Blyškus, blyškiai geltonas | Blyškiai geltonas | 0.2 |
| Blyškiai geltonas | Gelsvas | 0.4 |
| Blyškiai gelsvas | Blyškiai žalias | 0.8 |
| Šviesiai gelsvas | Geltonas | 2.0 |
| Geltonas | Intensyvus žalias, rusvas | 4.0 |
| Intensyviai rudas, tirpalas drumstas | Rudas, tirpalas drumstas | 8.0 |
| Drumzlinas, ryškiai gelsvas | Toks pat | 20.0 |

Nitritų nustatymas. Nitritai yra tarpinis produktas mikrobams oksiduojant amoniaką arba redukuojant nitratus. Paviršiniuose vandenyse nitritai greitai pereina į nitratus. Jų buvimas vandenyje paprastai neviršija šimtųjų miligramo dalių 1 l. Nitritų dozės padidėjimas vandenyje parodo jo pašalinę taršą. Nitritus reikia nustatyti iškart po mėginio ėmimo dėl jų nestabilumo.

Norint apytiksliai nustatyti nitritų kiekį, naudojamosi šiuo būdu: į mėgintuvėlį, prieš tai praskalautą tiriamuoju vandeniu, įpilama 10 ml vandens, 1 ml sulfanilo rūgšties tirpalo ir 1 ml α -naftilamino tirpalo. Esant nitritams, pasirodo rožinė arba raudonai violetinė spalva. Po 10 min., apžiūrint mėgintuvėlyje baltame fone pasirodžiusią spalvą ir lyginant su mėgintuvėliu, kuriame yra toks pat kiekis tiriamojo vandens, galima apytiksliai įvertinti nitritų kiekį ir nustatyti apytikslį nitrato kiekį, naudojantis 4 lentele.

4 lentelė. Apytikslis nitritų kiekis vandenyje.

| Nuspalvinimas apžiūrint mėgintuvėlį iš šono | Nuspalvinimas apžiūrint mėgintuvėlį iš viršaus | Nitritų kiekis, mg/l |
|---|--|----------------------|
| Ne | Ne | Mažesnis nei 0.001 |
| Ne | Labai blyškus rožinis | Mažesnis nei 0.002 |
| Labai blyškus rožinis | Blyškiai rožinis | Mažesnis nei 0.01 |
| Blyškiai rožinis | Šviesiai rožinis | Mažesnis nei 0.05 |
| Šviesiai rožinis | Rožinis | Mažesnis nei 0.1 |
| Rožinis | Ryškus rožinis | Mažesnis nei 0.2 |
| Ryškus rožinis | Raudonas | Mažesnis nei 0.5 |
| Raudonas | Ryškiai raudonas | Mažesnis nei 1.0 |

Nitritų nustatymas. Iš egzistuojančių nitrato nustatymo metodų, kai jų koncentracija nuo 0,5 iki 50 mg/l, patogiausias yra kolorimetrinis nustatymo metodas naudojant fenoldisulfoninę rūgštį. Lauko sąlygomis galima remtis apytiksliais nitrato nustatymo metodais. Į porcelianinę lėkštutę įpilama 0.5 ml tiriamojo vandens, ant mentelės galiuko į jį dedamas nedidelis kiekis brucino (**atsargiai, nuodingas alkaloidas!**) ir mėginys išmaišomas. Po to įdedama 1 ml koncentruotos sieros rūgšties ir vėl mėginys išmaišomas. Praėjus 5 min., pagal tirpalo spalvą, nustatomas apytikslis nitrato kiekis, naudojantis 5 lentele.

5 lentelė. Apytikslis nitrato kiekis vandenyje.

| Tirpalo spalva | NO_3^- kiekis, mg/l |
|----------------|------------------------------|
|----------------|------------------------------|

| | |
|-------------------|-------------------|
| Spalvos nėra | 0.0–0.5 |
| Blyškiai rožinė | 1.0–2.0 |
| Rožiniai oranžinė | 2.0–10.0 |
| Oranžinė | 10.0–20.0 |
| Geltona | Didesnis nei 20.0 |

Sulfatai. Sulfato jonai patys savaime nekenksmingi ir neturi kenksmingo poveikio vandens gyvūnams ir augalams, net jeigu jų koncentracija vandenyje siekia 1 g/l. Be to, pastebėta, kad mažomis koncentracijomis sulfatai stimuliuoja hidrobiontų gyvybinius procesus. Tačiau didelis organinių liekanų ir sulfatų kiekis vandens telkinyje, esant deguonies trūkumui, gali sukelti nuolatinę vandens telkinio taršą sieros vandeniliu, vykstant sulfatų druskų redukcijai. Todėl, kai telkinio vanduo užterštas pramoninėmis nuotekomis, leistinas SO_4^{2-} kiekis ne didesnis nei 25-30 mg l l.

Atliekant apytikslį sulfato kiekio nustatymą, į mėgintuvėlį su 5 ml tiriamojo vandens dedami 3 lašai druskos rūgšties (1:1) ir 5 lašai 2.5 % bario chlorido tirpalo. Pagal susidariusias nuosėdas galima nustatyti SO_4^{2-} kiekį tiriamajame vandenyje, naudojantis 6 lentele.

6 lentelė. Apytikslis sulfatų kiekis vandenyje.

| Nuosėdų pobūdis | SO_4^{2-} kiekis, mg/l |
|---|---------------------------------|
| Silpnas drumstumas, pasirodantis po kelių minučių | 1–10 |
| Silpnas drumstumas, pasirodantis iškart | 10–100 |
| Stiprus drumstumas | 100–500 |
| Nuosėdos, greitai nusėdančios ant dugno | Didesnis nei 500 |

Chloridai. Gėluose vandens telkiniuose vandenilio chlorido rūgšties druskų (chloridų) kiekis svyruoja plačiu intervalu. Šalies šiaurinių rajonų (kur pelkėti ir jauriniai dirvožemiai) upėse ir ežeruose chloridų kiekis paprastai matuojamas miligramais l l. Padidėjus mineralizacijai, chloridų kiekis auga ir gali siekti šimtus miligramų l l. Chlorido kiekio padidėjimas gali būti susijęs su vandens telkinyje esančia nuotekų tarša. Nustatant chloridų kiekį, pašalinės taršos rodiklį, reikia įvertinti jų koncentraciją arti esančiuose vandens telkiniuose ir gruntuose.

Atliekant apytikslį chloridų kiekio nustatymą, į 5 ml tiriamojo vandens, įpilto į mėgintuvėlį, dedami 3 lašai sidabro nitrato. Pagal susidariusias nuosėdas, nustatomas chloridų

kiekis tiriamajame vandenyje, naudojantis duomenimis, apibūdinančiais chloridų kiekį priklausomai nuo nuosėdų pobūdžio (7 lentelė).

7 lentelė. Apytikslis chloridų kiekis vandenyje.

| Nuosėdų pobūdis | Chloridų kiekis, mg/l |
|-----------------------------------|-----------------------|
| Opalescencija, silpnas drumstumas | 1–10 |
| Stiprus drumstumas | 10–50 |
| Dribsniai, nusėdantys ne iškart | 50–100 |
| Baltos tūrinės nuosėdos | Didesnė nei 100 |

Bendros pastabos dėl *ekspres* metodų:

1. *Ekspres* metodais nustatomų azoto junginių, geležies jonų, chloro ir sulfatų koncentracijos vertinimas pagrįstas subjektyviu reakcijų rezultatų vertinimu, tai ypač susiję su spalvos suvokimu. Todėl, siekiant patikimumo, geriausia turėti nustatomo jono žinomos kristalizacijos pokristalizacinį tirpalą, iš kurio galima gauti koncentracijų liniuotę. Tada, lygindami reakcijos rezultatą tiriamajame mėginyje su žinomos koncentracijos tirpalais, galima gauti tikslesnius rezultatus. Žinoma, tai daro analizės metodą sudėtingesnį, bet žymiai padidina jo tikslumą.

2. Dabartiniu metu yra parduodamos paruoštos bandymo sistemos, leidžiančios greitai atlikti kokybišką vandens cheminės sudėties analizę pagal visus pagrindinius komponentus, kurie yra svarbūs vykdant žuvininkystės veiklą. Visuose rinkiniuose pridedamos atitinkamos etaloninės skalės, palengvinančios analizės rezultatų vertinimą. Populiariausios yra bandymų sistemos, kurias gamina „Aquarium Pharmaceuticals“ ir „CHEMetrics, Inc.“. Išsamesnę informaciją apie šias sistemas galima gauti šiose svetainėse:

http://www.glass-holes.com/Water-Testing_c119.htm

<http://www.saltysupply.com/API-Aquarium-Pharmaceuticals-Test-Kits-s/1229.htm>

http://www.shop.mediabaskets.com/Testing-Equipment_c28.htm

<http://www.chemetrics.ru/analytes.php>

3. Vandens sudėties *ekspres* analizę tikslinga taikyti lauko sąlygomis arba jei reikia skubiai gauti rezultatus. Žymiai tikslesnė analizė gali būti atlikta laboratorijos sąlygomis, taikant stacionarius instrumentinius metodus.

Stacionarūs metodai

Metodai, apimantys cheminių procedūrų atlikimą ir instrumentinių metodų analizės naudojimą, atliekami laboratorijos sąlygomis. Taikomi fotokolorimetriniai, titrimetriniai ir



potenciometriniai (elektrocheminiai) analizės metodai leidžia gauti kokybiškus rezultatus, kurie yra svarbūs planuojant ir įgyvendinant hidrochemines priemones. Tačiau juos atlikti reikia daugiau laiko (lyginant su *ekspres* metodais) bei specialios įrangos ir medžiagų rinkinio. Kitaip tariant, planuodami spręsti vandens cheminės sudėties kontrolės užduotis, žuvininkystės įmonės steigėjai turi numatyti nedidelę chemijos laboratoriją arba laboratorinę stotelę.

Potenciometrinė (elektrocheminė) analizė.

Laiko taupymo bei darbo sąnaudų požiūriu, ten, kur įmanoma, turi būti teikiama pirmenybė potenciometriniais metodams, naudojant jonų atrankiuosius elektrodus. Jais atliekami matavimai yra ekonomiškėsi laiko atžvilgiu, jiems reikia mažiau laboratorinių indų ir reagentų. Dabartiniu metu, įvairūs gamintojai siūlo platų pasirinkimą jonus atrenkančius elektrodus, pavyzdžiui:

<http://www.hannainst.com/USA/prods2.cfm?id=042002>

<http://www.novolab.ru/catalog/elektrod/>

<http://www.nico2000.net/index.htm>

<http://www.thomasci.com/nav/cat1/electrodes/0>

Visų tipų pasirinktiems elektrodams taikomas vienas jonomas. Patartina dirbti su prietaisu, leidžiančiu atlikti automatinį kalibravimą (įrašant rezultatus į atmintį), nustatyti elektrodo funkcijos statumą ir apskaičiuoti nustatomo jono koncentraciją.

Bendrosios rekomendacijos renkantis jonų atrankiuosius elektrodus.

1. Sudaryti elektrodų sąrašą, kuris atitiktų jonų koncentracijos vandenyje nustatymo poreikį. Žuvininkystės tikslais rinkinį gali sudaryti H^+ , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , S^{2-} atrankieji elektrodai. Taip pat galima naudoti elektrodą CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- kiekiui vandenyje matuoti.

2. Iširti, kiek pasirinktų elektrodų charakteristikų, kurios pateiktos gamintojų ar tiekėjų internetinėse svetainėse, savybės atitinka sprendžiamas užduotis. Pirmiausia, tai liečia elektrodų jautrumo diapazoną, kuris pateikiamas mol/l (M), mg/l (ppm) jonų arba cheminio elemento vienetais. Svarbu, kad numatomas matuojamos koncentracijos dydis pakliūtų į gamintojo nurodomą linijinę matavimų diapazono dalį. Pavyzdžiui, NO_2 atrankiojo elektrodo apatinė darbinio diapazono riba yra apie 0.5 ppm, kuri atitinka 0.5 mg/l. Kadangi gamtiniuose vandens telkiniuose nitrito jonų koncentracija paprastai mažesnė, tai akivaizdu, kad analizės potenciometrinis metodas šiuo atveju netaikomas ir reikia naudotis cheminiu metodu, pagrįstu

Griso reagentu (aprašytas technologinėje kortelėje). Uždaroje recirkuliacinėse sistemose (URS), kuriose yra didelis laikomų žuvų tankis, nitrito jonų kiekis baseinuose patenka į elektrodų jautrumo darbinį diapazoną, todėl potenciometrinis metodas gali būti taikomas. Be to, jis atliekamas daug greičiau nei cheminis.

3. Įsitikinti, ar nustatymui atlikti nėra trukdančių jonų ir ar jų kiekiai yra gana maži.
4. Pasirinkti konstrukcinį elektrodų tipą – puselemenčius su lyginamuoju elektrodu arba kombinuotus (jeigu tiekėjas siūlo tokį pasirinkimą) elektrodus. Pirmuoju atveju, reikiamo lyginamojo elektrodo tipas ir jį užpildančio tirpalo sudėtis bus nurodyti eksploataavimo instrukcijoje. Pavyzdžiui, kartu su Cl^- atrankiuoju elektrodu reikia naudoti ir atskaitos elektrodą su dvigubu elektrolitiniu raktu, užpildytu KNO_3 arba CH_3COOLi tirpalu. Naudojant kombinuotuosius elektrodus, bus nurodyta juos užpildančio tirpalo sudėtis.
5. Atkreipti dėmesį, kokio tipo elektrodų jungtis tinka naudojamam jonomerui (BNC arba Banan).

Kalibravimo ir buferinių tirpalų paruošimas.

1. Nustatant pH, matavimo sistemos kalibravimui naudojami buferiniai tirpalai, kurie ruošiami iš standartinių titrų arba įsigijami jau paruošti. Akvakultūros hidrochemijos užduotims pakanka dviejų buferinių tirpalų, kurių pH reikšmės 4.00 (arba 4.01) ir 9.00 (arba 9.18).

<http://www.novolab.ru/catalog/standart-titr/>

<http://www.hannainst.com/USA/subcat.cfm?id=043>

2. Norint paruošti kalibravimo tirpalus kitų jonų kiekiui matuoti, reikia turėti pokristalizacinius tirpalus, kuriuos geriausia saugoti šaldytuve (kai kurios druskos yra bakterijas maitinantis substratas). Reikiamos koncentracijos kalibravimo tirpalai prieš naudojimą ruošiami atskiedžiant pokristalizacinį tirpalą. Paprastai medžiaga, kurios tirpalas naudojamas kalibravimui, yra nurodytas elektrodo instrukcijoje, tai:

| Matuojamasis jonas | Kalibravimo medžiaga | Pokristalizacinio tirpalo koncentracija |
|---------------------------|-----------------------------|--|
| NH_4^+ | NH_4Cl | 0.1 M (5.35 g/l) |
| NO_2^- | NaNO_2 | 0.1 M (6.9 g/l) |
| NO_3^- | NaNO_3 | 0.1 M (8.5 g/l) |
| Cl^- | NaCl | 1M (58.5 g/l) arba 0.1 M (5.85 g/l) |

| | | |
|-----------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| | KCl | 1M (74.5 g/l) arba 0.1 M (7.45 g/l) |
| S ₂ ⁻ | Na ₂ S | 0.1 M (7.8 g/l) |

3. Dėl skirtingų jonų veikimo specifikos, reikia pridėti tirpalų, kurie stabilizuoja joninę jėgą arba tiriamojo tirpalo pH. Tokių tirpalų sudėtys yra nurodytos kiekvienam konkrečiam elektrodui.

4. Kai kurie gamintojai, pavyzdžiui, „Hanna Instruments“, kartu su elektrodu tiekia visus būtinus jau paruoštus tirpalus. Tačiau, jei reikia, juos galima paruošti vietoje, turint reagentus, svarstyklės, kurių tikslumas 0.01 g, paruoštų tirpalų buteliukus, kurie bus saugomi šaldytuve.

Bendrosios rekomendacijos dėl darbo su atrankiaisiais jonų elektrodais:

1. Išnagrinėti darbo su jonimeru, matuojant evj, pH, ir jonų aktyvumo (koncentracijos) instrukciją.

2. Atidžiai susipažinti su elektrodo eksploatavimo instrukcija.

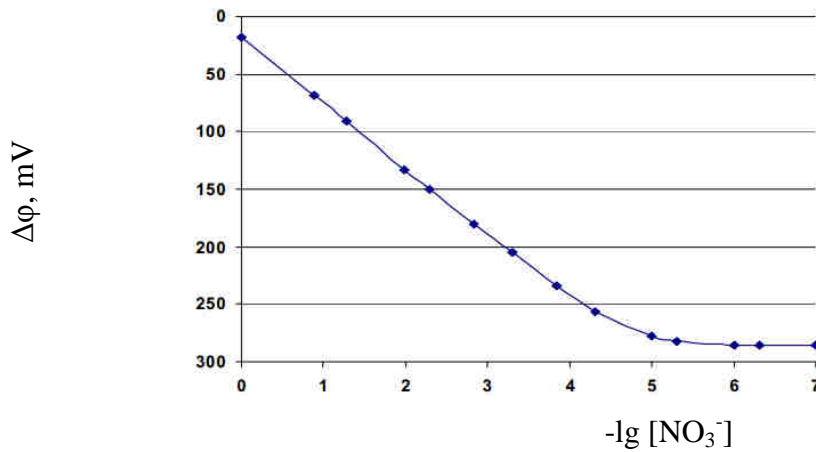
3. Paruošti elektrodus darbui pagal aprašymą. Šiuo požiūriu, galima rekomenduoti NO₂ atrankųjį elektrodą, kurį gamina „Thomas Scientific“ (http://www.thomasci.com/Instruments/Electrodes-pH/ /THOMAS-BRAND-NITRATE-ION-ELECTRODES?q=*) pagal naują sausojo kontakto technologiją ir kuriam nereikia išankstinio paruošimo.

4. Visų jonų atrankiųjį elektrodų naudojimo principas pagrįstas elektrovaros jėgos, evj (potencialų skirtumu, $\Delta\phi$), kylančios nustatant pusiausvyrą darbinėje elektrodo membranoje, matavimu. Ši jėga su jonų aktyvumu susijusi santykiu:

$$\Delta\phi = E - E_a = 2.3 (RT/nF) \lg a_i;$$

E – matavimo elektrodo potencialas; E – lyginamojo elektrodo potencialas;

R – universali dujų konstanta; F – Faradėjaus skaičius; T – absoliuti temperatūra; n – jono krūvis; a_i – jono aktyvumas (arba jo koncentracija atskiestuose tirpaluose). Tokios priklausomybės (nitratų atrankieji elektrodai HI 4013 ir HI 4113, „HANNA Instruments“) pavyzdys pateiktas žemiau:



5. Dydis $RT/nF = S$ – elektrodo funkcijos statusas yra svarbi elektrodo būsenos charakteristika. Ji apskaičiuojama kalibruojant ir turi atitikti reikšmę, nurodytą elektrodo techniniame pase. S nuokrypis nuo deklaruoto dydžio parodo, kad elektrodo savybės pablogėjo ir jį reikia keisti.

6. Matuojamos dviejų paruoštų kalibravimo tirpalų evj reikšmės ir jos įrašomos kartu su atitinkamomis koncentracijomis į jonometro atmintį. Matuojant rūgštingumą, H^+ koncentracija turi būti įrašoma pH vienetais, o kalibruojant jonų koncentracijų matavimui – mg/l (ppm). Reikia atminti, kad molinė koncentracija C_M atitinka masės koncentraciją:

$$c = \frac{C_M \cdot M}{1000} \quad (\text{žr. 1 vadovėlio skyrių}).$$

7. Pagal gautus elektrodų sistemos evj matavimo rezultatus kalibravimo tirpaluose, apskaičiuojamas statusas S (ši funkcija automatizuota) ir sistema yra paruošta matuoti jonų koncentracijas tiriamajame tirpale.

8. Kiekvienas elektrodas turi savo atrankumo koeficientą (AK), rodantį kitų jonų dalinį rodmenų padidėjimo indėlį dėl trukdančios medžiagos vieneto poveikio. Pavyzdžiui, nitrito atrankusis elektrodas ELIT 8071 turi tokią AK reikšmę: chloridai (0.00005), nitratai (0.00001), sulfatai (0.00001). Trukdančių jonų indėlį galima įvertinti taip:

$$\left(\frac{\text{trukdančių jonų tikėtina koncentracija}}{\text{nitrito jonų tikėtina koncentracija}} \right) \cdot AK \cdot 100.$$

Esant vienodoms Cl^- ir NO_2^- jonų koncentracijoms, gautos nitrito jonų koncentracijų reikšmės bus padidėjusios tik 0.005%, o 5% rodmenų padidėjimas bus tik tada, kai chloro jonų koncentracija viršys nitrito jonų koncentraciją 1000 kartų.

9. Be tiesioginio jonų koncentracijos matavimo, kartais, dėl didesnio tikslumo, taikomas standartinio papildymo metodas. Procedūros esmė: į analizuojamąjį mėginį dedamas papildymo tirpalas, kurio sudėtyje yra tas pats analizuojamasis jonas (pavyzdžiui, vieno iš

kalibruojamų tirpalų, kurio koncentracija C , tūris ΔV). Po kiekvieno papildymo užrašomi elektrodų rodmenys. Skaičiavimo formulė:

$$C_x = \Delta C (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1};$$

C_x – ieškoma koncentracija; ΔC – papildymo dydis; ΔE – potencialo atsakas į papildymą ΔC ; S – elektrodo funkcijos statusas.

Šis metodas reikalauja daugiau pastangų ir praktikoje taikomas tik epizodiškai nitrito jonų koncentracijai matuoti.

10. Po matavimų kiekviename tirpale elektrodas(-ai) išplaunamas distiliuotu (arba dejonizuotu) vandeniu ir, prieš panardinant į kitą tirpalą, išdžiovinamas filtravimo popieriumi.

11. Reikia griežtai laikytis elektrodų paruošimo, eksploatavimo ir saugojimo sąlygų, kurios aprašytos pridėtose instrukcijose.

Cheminė analizė.

Cheminę analizę tikslinga taikyti tada, kai nėra reikiamų elektrodų, arba dėl jų atrankumo ar jautrumo negalima atlikti reikiamo jono koncentracijos nustatymo. Pirmiausia, tai liečia geležį, fosforo junginius, sulfato jonus, bendrojo kietumo nustatymą. Iš praktikos matyti, kad didelio tankio laikymo sąlygomis (ypač URS), kai azoto junginių koncentracija (pavyzdžiui, nitritų) yra padidėjusi, jų kontrolei atitinkamų jonų atrankių elektrodų jautrumas yra visai pakankamas. Tai taip pat taikytina ir chloro jonams. Didelių gamtinių vandens telkinių atveju, šių junginių koncentracija gali būti maža ir nepatekti į elektrodų jautrumo intervalą. Tokiais atvejais, vandens telkinio cheminei sudėčiai įvertinti reikia naudoti cheminės analizės metodus. Juos atlikti reikia daugiau laiko, reikalingas chemikalų rinkinys, o kai tirpalai nusidažo, reikalingas fotokolorimetras sugėrimo koeficientui nustatyti.

Jeigu tokio vandens telkinio cheminė sudėtis nereikalauja skubios kontrolės, tai tokį nustatymą tikslinga atlikti specializuotos chemijos laboratorijos sąlygomis. Jeigu gamybos sąlygos leidžia turėti nuosavą laboratorinį mazgą, tai analizė gali būti atliekama vietoje. Tokiu atveju, atitinkamos procedūros yra aprašytos technologinėse kortelėse.