

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ортоборной кислоты в минеральных ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ Новосибирской области

**Описаны результаты многолетних исследований подземных минеральных вод Новосибирской области с повышенным содержанием бора (по ортоборной кислоте), проведенных различными физико-химическими методами. Получены данные о количественном содержании ортоборной кислоты в изученных водах, и сделаны выводы о стабильности этих содержаний в течение длительного периода времени.**

## Введение

**Н**а территории Новосибирской области, в частности в ее западных и юго-западных районах, единственным источником воды для централизованного хозяйственно-питьевого и технического водоснабжения является водоносный комплекс покурской свиты нижнего-верхнего мела. Этот комплекс является продуктивным и на минеральные питьевые воды с минерализацией от 2,0 до 3,0 г/дм<sup>3</sup>, в основном, хлоридно-гидрокарбонатного натриевого состава [1]. Таким образом, в данном регионе необходимо осуществлять строгий контроль за составом и качеством как питьевой воды, так и минеральных питьевых вод, широко используемых для целей розлива. Причем данные виды вод контролируются по различным показателям, зачастую те нормы, которые предъявляются к питьевым водам, оказываются совершенно не пригодными для оценки качества минеральных вод. Нашей лабораторией осуществляется многолетний мониторинг качества и состава минеральных питьевых вод данного региона по многим показателям, одним из которых является ортоборная кислота. В данной работе исследованы воды ряда месторождений и одиночных скважин.

На территории Новосибирской области минеральные питьевые воды выявлены в г. Татарск (скв. №№ 10-86, 12-334), п. Оз. Карачи (скв. №№ 12-434, БА-93), п. Чаны (скв. № БА-87, Н-0393). Данные воды, в основном, относятся к маломинерализован-

**Н.Г. Сидорина\***,  
руководитель  
Испытательной  
лаборатории  
природных лечебных  
ресурсов,  
ФГУ «Томский  
научно-  
исследовательский  
институт  
курортологии и  
физиотерапии»  
(ФГУ «ТНИИКиФ  
ФМБА России»)

**Н.А. Колпакова**,  
профессор, доктор  
химических наук,  
кафедра физической  
и аналитической  
химии химико-  
технологического  
факультета,  
Томский  
политехнический  
университет



ным (М 2,0-3,0 г/дм<sup>3</sup>) хлоридно-гидрокарбонатным натриевым со слабо щелочной (щелочной) реакцией водной среды.

К минеральным водам хлоридного натриевого состава различной минерализации относятся подземные воды скважин №№ 5-98 (Дупленский участок), 1-443 (Доволенская), 1 (Витимская). Скважина № 5-98 вскрывает водоносный нижнемеловой горизонт (кялинская свита) в интервале глубин 410-440 м, минерализация воды составляет 2,5-3,0 г/дм<sup>3</sup>. Скважина № 1-443 (санаторий «Доволенский») глубиной 1306 м вскрывает водоносный горизонт верхнеюрского возраста максимоярской свиты [2].

Согласно принятой в бальнеологии классификации [3] к борным относятся минеральные воды, содержащие не менее 35,0 мг/дм<sup>3</sup> ортоборной кислоты Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>.

Бор – необходимый компонент обменных реакций в живом организме. Он имеет ярко выраженное биологическое, фармакологическое и токсическое действие, обладает антимикробными свойствами и способствует лечению кожных заболеваний. Однако постоянное потребление с питьевой водой больших концентраций бора (до 3 мг/дм<sup>3</sup>) может

\* Адрес для корреспонденции: [sidorina\\_ng@mail.ru](mailto:sidorina_ng@mail.ru)

вызвать заболевания желудочно-кишечного тракта и легких. Таким образом, минеральные питьевые воды, содержащие ортоборную кислоту в концентрациях, близких к  $35,0 \text{ мг/дм}^3$ , не рекомендуется использовать ежедневно.

Основные формы миграции бора в подземных водах – ортоборная и тетраборная кислоты [3]. В слабокислых, нейтральных и щелочных средах ортоборная кислота практически не диссоциирует на ионы. Заметное влияние ионов этой кислоты наблюдается при pH 8,5.

Устойчивая форма миграции тетраборной кислоты в подземных водах – ион  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7^-$ . В щелочных средах с pH 9,0 кроме ионов ортоборной и тетраборной кислот мигрируют ионы метаборной  $\text{HBO}_2$  кислоты.

В минеральных водах, содержащих бор в количествах менее  $0,12 \text{ г/дм}^3$ , в кислых, слабокислых и нейтральных средах весь бор находится в форме недиссоциированной ортоборной кислоты. При повышении концентрации бора до  $0,74 \text{ г/дм}^3$  в кислых и слабокислых средах наряду с ортоборной присутствует тетраборная кислота, роль ионов которой возрастает в слабощелочной среде при pH 7,5–9,5. При концентрации бора  $1,55 \text{ г/дм}^3$   $\text{H}_3\text{BO}_3$  в нейтральной и слабощелочной средах преобладают ионы тетраборной кислоты [1].

## Материалы и методы исследования

Одним из широко используемых методов определения бора в пресных водах является метод флуориметрии с диапазоном измеряемых концентраций от  $0,05$  до  $5,0 \text{ мг/дм}^3$ . Метод основан на взаимодействии ионов бората с хромотроповой кислотой в присутствии трилона Б (маскирующего ионы металлов) с образованием флуоресцирующего комплекса и последующим измерением интенсивности его флуоресценции. Присутствие в воде до  $1 \text{ г/дм}^3$  аммония, щелочных, щелочноземельных элементов, магния, алюминия, до  $100 \text{ мг/дм}^3$  фосфата, до  $10 \text{ мг/дм}^3$  фторида, цинка, свинца, меди, железа не влияет на результат определения ионов бора данным методом.

Целью работы являлось изучение возможности использования для определения бора в природных минеральных водах метода pH-метрического титрования, который более удобен при исследовании вод с разнообразной минерализацией и ионно-солевым составом. Кроме того, данный метод не требует предварительной пробоподготовки, что позволяет значительно ускорить проведение исследований.

## Ключевые слова:

Новосибирская область, минеральные воды, бор, ортоборная кислота

Метод pH-метрического титрования в присутствии сорбита для определения ортоборной кислоты в водах известен достаточно давно [4]. Он позволяет определять бор, находящийся в виде аниона  $\text{BO}_3^{3-}$  в достаточно широких пределах концентраций. Методика определения основана на способности борной кислоты к образованию с сорбитом более сильной комплексной сорбито-борной кислоты, титруемой гидроксидом натрия. Конец титрования фиксируется с помощью метода титрования «до постоянного pH». Титрование проводят в закрытом стакане на установке, состоящей из универсального иономера (Анион-4100, «Инфраспаканалит»), стеклянного комбинированного электрода (ЭСК-10601), магнитной мешалки, бюретки, заполненной раствором гидроксида натрия. Для предохранения щелочи от поглощения углекислого газа из воздуха используют насадку с аскаритом.

Сущность методики титрования «до постоянного pH» заключается в следующем. Раствор, содержащий борную кислоту, титруют гидроксидом натрия до определенного значения pH (в данном случае до pH 8,0), не фиксируя расход реагента, так как сначала титруются минеральные кислоты. Затем добавляют сорбит (при этом происходит уменьшение pH раствора за счет образования сорбито-борной кислоты) и вновь титруют раствор до pH 8,0, отмечая при этом расход гидроксида натрия, вступившего в реакцию, на титрование сорбито-борной кислоты.

При исследовании минеральных вод оценивается комплекс основных катионов и анионов, определяющих состав и тип анализируемой пробы воды. С помощью различных физико-химических методов (титриметрии, гравиметрии и др.) определяется содержание ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , рассчитывается общая минерализация. Исследованные нами минеральные воды отличаются достаточно высоким содержанием гидрокарбонат-ионов (суммарно с карбонат-ионами), оказывающих мешающее влияние при определении ортоборной кислоты. При проведении анализа для удаления  $\text{HCO}_3^-$  добавляли  $0,1 \text{ н HCl}$  (до pH 2,5–3,0), а затем раствор перемешивали до полного удаления  $\text{CO}_2$ .

## Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены результаты исследований.

На рис. 1 и 2 приведены данные о содержании ортоборной кислоты в минеральной воде скважин № 10-86 и № 12-434 за длительный период исследований.

**Таблица 1**

Содержание основных анионов и катионов в воде скважин

Скважина, №	Содержание, мг/дм <sup>3</sup>						
	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
12-434	729,1	3,4±0,7	6,4±1,0	454,4±7,6	937,8±23,6	197,3±5,0	22,9±1,0
10-86	749,9	3,0±0,6	5,0±1,4	337,3±5,7	1037,0±26,1	249,0±6,3	47,3±2,0
БА-93	713,7	2,4±0,5	8,0±1,2	369,2±6,2	1000,4±25,2	232,0±5,9	20,6±0,9
БА-87	642,9	6,0±0,7	8,0±1,2	372,8±6,2	915,0±23,1	160,2±5,4	45,3±1,9
12-334	669,3	4,5±0,9	7,5±1,1	284,0±4,8	1079,7±27,2	199,2±5,0	32,0±1,6
103-00	936,1	6,0±0,7	15,0±1,3	683,4±11,5	695,0±17,5	522,6±8,8	26,6±1,1
5-98	937,7	15,6±1,1	31,0±1,3	1420,0±23,9	219,6±7,4	<9,0	5,43±0,8
1-443	2577,2	39,0±1,6	75,0±1,9	3798,5±63,8	732,0±18,4	<9,0	9,2±0,9
1	7083,8	24,0±1,0	1300,0±32,8	13135,0±220,7	286,0±7,2	12,5±0,5	103,0±4,3

Согласно полученным результатам, содержание ортоборной кислоты в воде скважины № 10-86 (г. Татарск) за представленный период изменялось в пределах 32,0-50,0 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 1). При этом за данный период времени практически во всех исследованных пробах воды наблюдается содержание ортоборной кислоты свыше 35,0 мг/дм<sup>3</sup>. Таким образом, вода данной скважины относится к борным.

В изменении концентрации ортоборной кислоты в воде скв. № 12-434 (рис. 2) не наблюдалась какая-либо закономерность, концентрация менялась в широких пределах, практически не достигая бальнеологической нормы.

Обобщенные результаты содержания ортоборной кислоты в водах различного состава представлены в табл. 2, где М – общая минерализация (расчетная величина, определяющая сумму основных анионов и катионов).

Согласно данным, приведенным в табл. 2, маломинерализованные хлоридно-гидрокарбонатные натриевые воды содержат ортоборную кислоту в широком диапазоне концентраций. Из приведенных вод к борным можно отнести воды скважин №№ 10-86, БА-87, 12-334. Воды скважин №№ 5-98 и 1-443 хлоридного натриевого типа содержат ортоборную кислоту в количествах, значительно ниже кондиционных (35,0 мг/дм<sup>3</sup>). Вода скв. № 1 (Витинская) обладает достаточно высокой минерализацией и относится к водам наружного применения.

В табл. 3 приведены данные, полученные при исследовании вод скважин разными методами – флуориметрией, атомно-эмиссионной спектрометрией (АЭС), рН-метрическим титрованием. При сравнении этих данных можно сделать вывод о достоверности полученных результатов.

### Заключение

Исследованные минеральные воды имеют широкое применение в лечебно-профилактических учреждениях, а также используются для розлива бутылированных минеральных лечебно-столовых вод, что, несомненно, обуславливает необходимость постоянного контроля за их составом и каче-

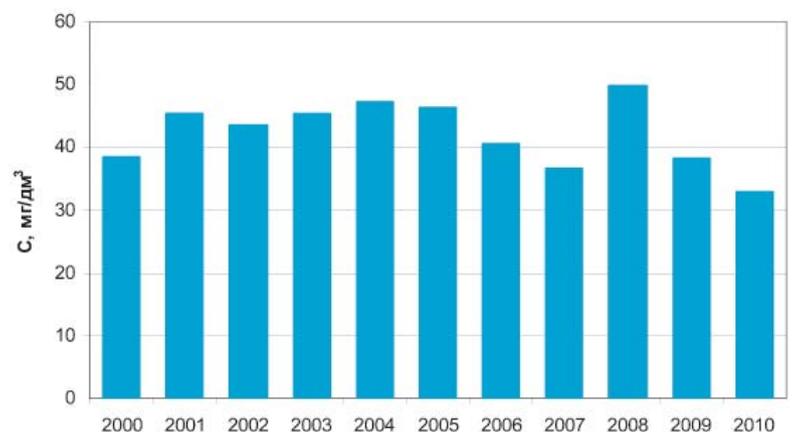


Рис. 1. Содержание H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> в воде скв. № 10-86 (г. Татарск).

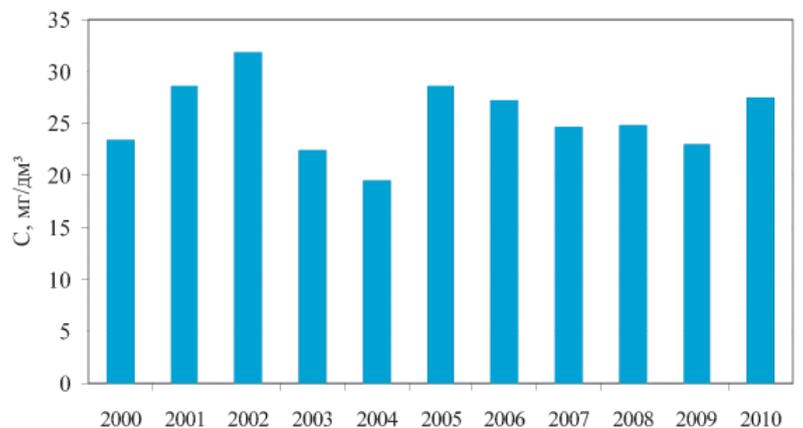


Рис. 2. Содержание H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> в воде скв. № 12-434 (п. Оз. Карачи).

**Таблица 2**

Содержание ортоборной кислоты в водах Новосибирской области

Объект исследования	Определяемые показатели			
	Тип воды	pH	М, г/дм <sup>3</sup>	Содержание H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , мг/дм <sup>3</sup>
Скв. № 12-434	HCO <sub>3</sub> - Cl-Na	8,0-9,0	2,1-2,6	16,3-37,0
Скв. № 10-86	HCO <sub>3</sub> - Cl-Na	8,2-9,1	2,2-2,4	36,5-50,0
Скв. № БА-93	HCO <sub>3</sub> - Cl-Na	7,4-8,8	2,3-2,5	20,2-35,0
Скв. № БА-87	HCO <sub>3</sub> - Cl-Na	8,2-8,3	2,2-2,3	40,1-45,3
Скв. № 12-334	HCO <sub>3</sub> - Cl-Na	8,3-8,4	2,2-2,3	19,8-32,0
Скв. № 103-00	HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> -Cl-Na	7,9-8,5	2,8-2,9	25,5-33,9
Скв. № 5-98	Cl-Na	7,1-8,0	2,6-2,7	5,4-15,6
Скв. № 1-443	Cl-Na	7,3-8,0	7,3-8,0	6,5-13,1
Скв. № 1	Cl-Na	7,0-7,2	22,1-22,4	103,0-116,9

**Таблица 3**

Содержание ортоборной кислоты, определенное разными методами

Объект исследования	Концентрация H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , мг/дм <sup>3</sup>		
	Флуориметрия	АЭС с ИСП (ИСП-АЭС)	pH-метрическое титрование
Скв. № 12-434	38,3±3,8	39,9±16,0	37,0±1,6
Скв. № 10-86	57,5±5,7	59,5±23,8	47,0±2,0
Скв. № БА-93	36,4±3,6	35,5±14,2	35,0±1,4

ством. Применение метода pH-метрического титрования в присутствии сорбита для определения ортоборной кислоты в минеральных водах позволяет достаточно точно и быстро контролировать содержание ортоборной кислоты в водах различного состава и минерализации.

**Литература**

1. Курортно-рекреационный потенциал Западной Сибири / под ред. Е.Ф. Левицкого, В.Б. Адилова. Томск: (Изд-во), 2002. 228 с.
2. Полюхович Л.Я. К вопросу распространенности минеральных вод крымского типа на территории Новосибирской области / Л.Я. Полюхович, О.В. Мачкасова // Сб. материалов конгресса «Здравница-2001», Москва, 2001, С. 123-124
3. ГОСТ 13273-88 Воды минеральные питьевые лечебные и лечебно-столовые. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1988. 27 с.
4. Немодрук А.А. Аналитическая химия бора / А.А. Немодрук, З.К. Каралова. М.: Наука, 1964. 283 с.

N.G. Sidorina, N.A. Kolpakov

## ORTHOBORIC ACID DEFINITION IN MINERAL DRINKING WATERS OF NOVOSIBIRSK REGION

Long-term studies of boron-enriched underground mineral waters of the Novosibirsk region have been carried out, various physico-chemical methods being applied. The

data on orthoboric acid content in the water has been presented, the orthoboric acid concentration was proved to be stable for a long time period.

**Key words:** Novosibirsk region, mineral water, boron, orthoboric acid