

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

А.Р. Иванов

**Физико-химические методы
анализа в экологическом
мониторинге воды и почвы**

Учебное пособие

Часть 1

Санкт-Петербург
2019

УДК 543(075)

ББК 24.4 я 7

И 200

Иванов А.Р. Физико-химические методы анализа в экологическом мониторинге воды и почвы: учебное пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. - СПб., 2019. Часть 1. - 77 с. – ISBN 978-5-91046-185-5

В настоящем пособии для проведения курсовой работы по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» представлен обзор лабораторных методик, связанных с анализом, определением физико-химических характеристик и ряда параметров объектов окружающей среды – воды и почвы, отражающих их свойства с точки зрения экологической безопасности, с целью применения в конкретных условиях эксперимента в экологическом мониторинге.

Предназначено для студентов всех форм обучения по направлениям 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и 20.03.01 «Техносферная безопасность».

Рецензенты:

Шанова О.А. – канд. техн. наук, зав. кафедрой ООС и РИПР ВШТЭ СПбГУПТД;

Тихомирова И.Ю.- канд. хим. наук, доцент кафедры экологического образования факультета химии РГПУ им. А.И.Герцена.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом в качестве учебного пособия.

ISBN 978-5-91046-185-5

© Высшая школа технологии
и энергетики СПбГУПТД, 2019

© Иванов А.Р., 2019

А.Р. Иванов

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ
ВОДЫ И ПОЧВЫ**

Учебное пособие

Часть 1

**Санкт-Петербург
2019**

Учебное издание

Антон Рубенович Иванов

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ ВОДЫ И ПОЧВЫ**

Часть 1

Учебное пособие

Редактор и корректор Т.А. Смирнова

Техн.редактор Л.Я Титова

Темплан 2019, поз.72

Подп. к печати 11.13.19 Формат 60 x 84/16. Бумага тип.№ 1. Печать
офсетная. Печ.л.5,0. Уч.- изд. л. 5,0. Изд. № 72. Тираж 100 экз. Цена «С».
Заказ №

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.

А.Р. Иванов

**Физико-химические методы
анализа в экологическом
мониторинге воды и почвы**

Учебное пособие

Часть 1

**Санкт-Петербург
2019**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ФЕДЕРАЦИИ

РОССИЙСКОЙ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

А.Р. Иванов

Физико-химические методы анализа в экологическом мониторинге воды и почвы

Учебное пособие

Часть 1

Санкт-Петербург
2019

УДК 543(075)

ББК 24.4 я 7

И 200

Иванов А.Р. Физико-химические методы анализа в экологическом мониторинге воды и почвы: учебное пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. - СПб., 2019. Часть 1. - 77 с. – ISBN 978-5-91046-185-5

В настоящем пособии для проведения курсовой работы по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» представлен обзор лабораторных методик, связанных с анализом, определением физико-химических характеристик и ряда параметров объектов окружающей среды – воды и почвы, отражающих их свойства с точки зрения экологической безопасности, с целью применения в конкретных условиях эксперимента в экологическом мониторинге.

Предназначено для студентов всех форм обучения по направлениям 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и 20.03.01 «Техносферная безопасность».

Рецензенты:

Шанова О.А. – канд. техн. наук, зав. кафедрой ООС и РИПР ВШТЭ СПбГУПТД;
Тихомирова И.Ю.- канд. хим. наук, доцент кафедры экологического образования факультета химии РГПУ им. А.И.Герцена.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом в качестве учебного пособия.

ISBN 978-5-91046-185-5

© Высшая школа технологии
и энергетики СПбГУПТД, 2019

© Иванов А.Р., 2019

Оглавление

Предисловие	4
Введение.....	6
1. Роль аналитической химии и физико-химических методов анализа (ФХМА) в мониторинге состояния объектов окружающей среды - воды и почв.....	7
2.Отбор проб и пробоподготовка.....	15
2.1. Отбор проб, консервация и пробоподготовка воды.....	15
2.2. Отбор проб, консервация и пробоподготовка почвы.....	27
3.Электрохимические методы анализа.....	35
4.Фотометрические методы.....	50
5.Хроматография.....	60
6. Показатели состояния объектов окружающей среды.....	65
6.1 Нормативы состояния воды.....	66
6.2. Нормативы состояния почвы.....	73

Предисловие

Настоящее учебное пособие рекомендовано для студентов Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология», 29.03.03 «Технология полиграфического и упаковочного производства», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 20.03.01 «Техносферная безопасность» по программам академического и прикладного бакалавриата.

Для подготовки специалистов различных служб предприятий и организаций, аспирантов и студентов, занимающихся проблемами экологического контроля, экологической безопасности, в настоящее время введено изучение дисциплин экологической группы, в том числе "Экология и природопользование", "Геоэкология", "Охрана окружающей среды", "Вредные вещества и излучения в окружающей среде", "Инженерные методы защиты окружающей среды", "Риск", "Экологический риск", "Рискология", "Риск-менеджмент", основы экологической политики.

Предметом изучения в этих курсах являются современные достижения в области экологического контроля, методики и технологии его проведения. Значительное внимание уделено нормативно-правовому регулированию государственного, производственного и общественного экологического контроля, международному опыту организации и проведения экологического контроля, результатам анализа обобщенных показателей качества окружающей среды, моделированию урбанизированных экосистем и комплексная оценка качества окружающей среды.

Особое внимание уделено новым показателям качества окружающей среды, научно-методическим принципам построения экологического мониторинга, управления качеством и оценки качества окружающей среды, экономическим принципам природоохранного управления.

Конечная цель в изучении этих дисциплин – это овладение учащимися методами выработки рекомендаций для экологического мониторинга и исследований в области управления качеством окружающей среды.

Настоящее пособие знакомит с существующими методиками оценки состояния гидросферы и почвенного покрова с точки зрения экологической безопасности.

В последние годы уделяется особое внимание проблеме загрязнения окружающей природной среды *тяжелыми металлами (ТМ), бенз(а)пиреном, нитритами, нитратами* и другими токсичными веществами. Особое внимание уделяется их канцерогенности.

В работах, посвященных проблемам загрязнения окружающей природной среды и экологического мониторинга, на сегодняшний день к тяжелым металлам относят более 40 элементов периодической системы Д.И. Менделеева с атомной массой свыше 50 атомных единиц: *V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi* и др. Важнейшими условиями отнесения того или иного металла к тяжелым рассматриваются высокая токсичность соответствующих соединений для живых организмов в относительно низких концентрациях, а также способность элемента к биоаккумуляции. Практически все металлы, относимые к тяжелым, активно участвуют в биологических процессах, входят в состав многих ферментов.

В связи с возрастающими масштабами техногенного загрязнения окружающей среды некоторые из вышеупомянутых веществ включены в международные и отечественные списки загрязняющих компонентов выбросов, подлежащих контролю, который осуществляется химическими, физическими и физико-химическими методами анализа (ФХМА).

Принцип анализа всеми методами заключается в следующем: состав вещества определяется по его свойствам. Количественное выражение какого-либо свойства изучаемой системы, связанное с концентрацией C_i соответствующей закономерностью, является аналитическим сигналом S_i . Схема классического химического анализа любого объекта анализа – сырья, готовой продукции, выбросов и продуктов на всех стадиях технологического процесса - включает в себя:

- отбор проб – состав пробы должен соответствовать составу анализируемого объекта;
- подготовку пробы – растворение, разбавление, концентрирование, разделение, удаление мешающих примесей;
- проведение аналитических реакций и получение аналитического сигнала;
- обработку результатов;
- оценку результатов и принятие решений;
- возможное воздействие на объект анализа.

К недостаткам этих методов можно отнести:

- большие затраты времени, которые не позволяют оперативно воздействовать на объект анализа;
- трудоемкость анализа, связанную с большим количеством стадий его проведения;
- возможность появления ошибки на всех стадиях.

Введение

Сущность физико-химических методов анализа (ФХМА).
ФХМА основаны на связи состава системы и её физических и физико-химических свойств, которые могут быть измерены с помощью электрических приборов. В связи с этим ФХМА иногда называют инструментальными методами. Использование ФХМА позволяет оптимизировать анализ, исключив из приведенных выше стадий технологического контроля недостатки, характерные для химических методов. Например, аналитический сигнал может быть получен непосредственно от объекта анализа; аналитический сигнал может быть использован на стадии проведения аналитической реакции; аналитический сигнал от объекта анализа может быть сразу преобразован в электрический и использован в системе автоматического управления. По сравнению с химическими методами, например, объемным химическим анализом, эти методы обладают целым рядом существенными преимуществами, к которым относятся:

- 1) малые затраты времени на проведение анализа за счет исключения некоторых этапов (например, отбор и подготовку пробы при получении аналитического сигнала непосредственно от объекта анализа);
- 2) меньшая трудоемкость также за счет исключения нескольких этапов анализа;
- 3) возможность автоматизации;
- 4) исключение субъективных ошибок;
- 5) высокая чувствительность анализа.

Решение аналитической задачи физико-химическими методами состоит из следующих этапов:

- приготовление стандартных систем, отличающихся друг от друга только содержанием определяемых веществ C_i ;
- количественная оценка некоторого свойства системы для каждого из стандартных растворов - получение аналитического сигнала S_i ;
- графическое или в виде формул выражение функциональной зависимости аналитического сигнала от концентрации $S_i = f(C_i)$;
- измерение выбранного свойства для исследуемой системы и нахождение концентрации определяемых веществ.

Аналитический сигнал и его характеристики.

Аналитический сигнал, используемый в анализе, должен отвечать требованиям:

- 1) он должен легко преобразовываться в электрический сигнал;

2) функциональная зависимость $S_i = f(C_i)$ не должна иметь экстремума, поскольку одной величине концентрации C_i должен соответствовать один аналитический сигнал S_i и наоборот; желательно, чтобы функция $S_i = f(C_i)$ была линейной;

3) желательно, чтобы отношение изменения сигнала к изменению концентрации $\Delta S_i / \Delta C_i$ было наибольшим; величина $\Delta S_i / \Delta C_i$ называется чувствительностью;

4) при наличии в системе компонентов k, l, m помимо компонента i необходимо, чтобы при $C_i = \text{const}$ величина сигнала S_i не изменялась при изменении концентрации компонентов k, l, m , т.е. отношение $\Delta S_i / \Delta C_{klm} = 0$; величина $\Delta S_i / \Delta C_{klm}$ называется селективностью или избирательностью;

5) необходимо, чтобы аналитический сигнал S_i мог быть зафиксирован сразу же после изменения концентрации C_i , т.е. время запаздывания Δt было минимальным; это свойство называется быстродействием анализа;

6) необходимо, чтобы при воздействии на анализируемую систему физических, либо других внешних факторов Φ , например, изменения температуры, давления, электрического и магнитного поля, изменение величины $\Delta S_i / \Phi$ было минимальным – помехозащищенность анализа. Получение, преобразование, использование аналитического сигнала должны предусматривать защиту от неквалифицированного вмешательства.

1. РОЛЬ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА (ФХМА) В МОНИТОРИНГЕ СОСТОЯНИЯ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ – ВОДЫ И ПОЧВ

Роль ФХМА в решении задач охраны и мониторинга состояния объектов окружающей среды можно определить с одной стороны как анализ химического состава этих объектов, а с другой стороны как контроль за поступлением опасных веществ, который происходит за счет выбросов в атмосферу и гидросферу. Это, в свою очередь, приводит к необходимости контроля состояния почв, донных отложений, а также мониторинга работы очистных сооружений и состава поступающих в окружающую среду отходов.

Классифицировать ФХМА можно как по физико-химическим свойствам систем, применяемым в анализе, так и по способу использования аналитического сигнала.

1. По физико-химическим свойствам системы, используемым в анализе, можно выделить следующие методы:

- оптические – по светопоглощению (фотоколориметрия, спектрофотометрия или абсорбционная спектроскопия, нефелометрия);

спектральный анализ – основанный на использовании спектров, испускаемых анализируемым веществом в пламени, электрической дуге или искре, а также при фосфоресценции, флуоресценции, при рассеянии света; рефрактометрия; поляриметрия и т.д. (чувствительность методов составляет $10^{-5} - 10^{-8} \%$);

- электрохимические – потенциометрия, кулонометрия, кондуктометрия, полярография, амперометрия (чувствительность - $10^{-5} - 10^{-7} \%$);

- хроматографические – (физико-химические методы разделения) – газовая и газо-жидкостная, ионообменная, распределительная, бумажная, тонкослойная хроматография, гельхроматография (чувствительность - до $10^{-10} \%$);

- более чувствительными являются физические методы – радиометрические, масс-спектрометрические, ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), рентгено – структурный и рентгено - флуоресцентный анализ. Их чувствительность достигает $10^{-12} \%$.

2. По использованию аналитического сигнала можно выделить следующие методы:

- прямые, в которых используется зависимость аналитического сигнала от концентрации: $S_i = f(C_i)$;

- физико-химические методы титрования, которые используются для расчета концентрации C_i по измеренному аналитическому сигналу S_i в точке эквивалентности, найденной в процессе титрования.

По степени опасности химические вещества подразделяются на три класса (ГОСТ 17.4.1.02-83):

1 - вещества высоко опасные;

2 - вещества умеренно опасные;

3 - вещества мало опасные.

Интенсивное развитие промышленности, сельского хозяйства, а также рост населения вызывают увеличение водопотребления из естественных и искусственных водоемов. При этом увеличение количества потребляемой воды приведет к возрастанию степени загрязненности водоемов различными примесями, так как 90 % изъятая из водоемов воды возвращается в них в виде сточных вод.

Сточными называются воды, использованные промышленными или коммунальными предприятиями и населением и подлежащие очистке от различных примесей. В зависимости от условий образования сточные воды

делятся:

- 1) на промышленные сточные воды (ПСВ),
- 2) бытовые сточные воды (БСВ),
- 3) атмосферные сточные воды (АСВ).

Попадая в реки, озера, водохранилища и т.д., сточные воды становятся основным источником их загрязнения, что приводит к ограничению или полной непригодности этих водоемов для использования в качестве объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водоснабжения.

В целях обеспечения безопасности здоровья населения и благоприятных условий санитарно-бытового водопользования состав и свойства воды в водоемах должны соответствовать СНиП 42-121-4130-86, что является важнейшей составной частью российского водно-санитарного законодательства.

Сточные воды, отводимые в централизованные системы водоотведения, не должны также содержать загрязняющие вещества, запрещенные к сбросу. *Перечень загрязняющих веществ, запрещенных к сбросу в централизованную систему водоотведения*, предусмотренных приложением N 3 к Правилам холодного водоснабжения и водоотведения, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 29 июля 2013 года N 644 приведен ниже.

1. Вещества, способные образовывать в централизованной системе водоотведения взрывоопасные, токсичные и (или) горючие газы, органические растворители, горючие и взрывоопасные вещества (нефть, бензин, керосин, ацетон и др.) в концентрациях, превышающих допустимые концентрации загрязняющих веществ в сточных водах, допущенных к сбросу в централизованную систему водоотведения; синтетические и натуральные смолы, масла, лакокрасочные материалы и отходы, продукты и отходы нефтепереработки, органического синтеза, смазочно-охлаждающие жидкости, содержимое средств и систем огнетушения (кроме использования для тушения возгораний).
2. Растворы кислот с $pH < 5,0$ и щелочей с $pH > 10,0$.
3. Дурнопахнущие и другие летучие вещества в количестве, приводящем к загрязнению атмосферы рабочей зоны в канализационных насосных станциях, в других производственных помещениях системы коммунальной

канализации, на территории очистных сооружений, сверхустановленных для атмосферы рабочей зоны предельно допустимых концентраций

4. Радиоактивные вещества свыше предельно допустимого уровня безопасного содержания в окружающей среде, утверждаемого специально уполномоченными государственными органами Российской Федерации; вещества, которые не могут быть задержаны в технологическом процессе очистки сточных вод очистными сооружениями системы централизованного водоотведения, обладающие повышенной токсичностью, способностью накапливаться в организме человека, обладающие отдаленными биологическими эффектами и (или) образующие опасные вещества при трансформации в воде и в организмах человека и животных, в том числе моно- и полициклические, хлорорганические фосфорорганические, азоторганические и сероорганические вещества, биологически жесткие поверхностно-активные вещества, ядохимикаты, сильнодействующие ядовитые вещества в концентрациях, превышающей более чем в 4 раза; минимальную предельно допустимую концентрацию, установленную для этих веществ для водных объектов; медицинские отходы; эпидемиологически опасные бактериальные и вирусные загрязнения (за исключением веществ, сброс которых разрешен санитарно-эпидемиологическими требованиями).

5. Концентрированные маточные растворы и кубовые остатки, гальванические растворы (электролиты) как исходные, так и отработанные, осадки (шламы) локальных очистных сооружений, осадки отстойников, ловушек, фильтров, отходы очистки воздуха (пылегазоочистного оборудования), осадки станций технической водоподготовки, в том числе котельных, теплоэлектростанций, ионообменные смолы, активированный уголь, концентрированные растворы регенерации систем водоподготовки, химические реактивы и реагенты.

6. Любые твердые отходы скотобоен и переработки мяса, каныга, цельная кровь, отходы обработки шкур и кож, отходы животноводства, звероводства и птицеводства, включая фекальные.

7. Твердые бытовые отходы, мусор, собираемый при сухой уборке помещений, строительные материалы, отходы и мусор, отработанный грунт и транспортирующие растворы от подземных проходочных работ, грунт, зола, шлак, окалина, известь, цемент и другие вяжущие вещества, стружка, стекло, пылевидные частицы обработки металлов, стекла, камня и другие минеральные материалы, растительные остатки и отходы (листва, трава, древесные отходы, плодоовощные отходы и др.), за исключением предварительно гомогенизированных плодоовощных отходов в быту.

8. Волокнистые материалы (натуральные, искусственные или синтетические волокна, в том числе волос, шерсть), тара, упаковочные материалы и их элементы, металлическая стружка, опилки, окалина, синтетические материалы (полимерные пленки, гранулы, пылевидные частицы, стружка и др.).

9. Биомасса пищевых, фармацевтических производств и других биотехнологических процессов при концентрации, превышающей требования к веществам по химическому потреблению кислорода, пищевая продукция как годная, так и неликвидная, сырье для ее производства, сыворотка творожная и сырная, барда спиртовая и дрожжевая, глютен и замочная вода (на производствах крахмала и патоки), пивная хмелевая дробина.

Абоненты обязаны иметь и надлежащим образом эксплуатировать локальные очистные сооружения и обеспечивать предварительную очистку сточных вод, отводимых в централизованную систему водоотведения. *Перечень производственных процессов, при осуществлении которых абонент обязан иметь локальные очистные сооружения и осуществлять сброс в централизованную систему водоотведения сточных вод, прошедших предварительную очистку:*

1. Нефтепереработка, химический и органический синтез, фармацевтическое производство
2. Целлюлозно-бумажное и картонное производство
3. Спиртовое, дрожжевое, пивобезалкогольное (включая солодовенное), кондитерское, крахмало-паточное, маслодельное производства, переработка молока, рыбы, мяса (включая скотобойни), фруктов и овощей
4. Выращивание скота и птицы
5. Гальваническое производство
6. Машиностроение и металлообработка
7. Металлургия черная и цветная
8. Производство строительных материалов и конструкций, стекла и стеклоизделий, керамических изделий
9. Производство лакокрасочных материалов, синтетических поверхностно-активных веществ

10. Обработка поверхностей, предметов или продукции с использованием органических растворителей

11. Производственные процессы, в ходе которых используются или образуются следующие вещества:

- незэмульгированные жиры, пищевые отходы
- нефтепродукты
- кислоты и щелочи, а также их растворы
- ионы тяжелых металлов, соединения мышьяка и ртути
- свободный сероводород и свободные сульфид-ионы, меркаптаны, а также восстановленные серные соединения (сульфиты, тиосульфаты, элементарная сера), сероуглерод
- циановодород, ароматические углеводороды, органические растворители, летучие органические соединения (толуол, бензол, ацетон, метанол, бутанол, пропанол, их изомеры и алкилпроизводные)
- хлорорганические соединения, 2, 4, 6-трихлорфенол, дихлорметан, дихлорэтан, пентахлорфенол, полихлорбифенилы (сумма ПХБ) и полихлортерфенилы (сумма ПХТ), тетрахлорэтилен, трихлорэтилен, триэтиламин, хлороформ (трихлорметан), тетрахлорметан, (четырёххлористый углерод), бенз(а)пирен, этилбензол (фенилэтан), диоксины
- синтетические поверхностно-активные вещества, не подвергающиеся биологическому окислению
- биологически неокисляемые красители натурального, искусственного и синтетического происхождения
- биологически резистентные пестициды
- оседающие минеральные включения гидравлической крупностью более 2 мм/с
- всплывающие вещества (включения) гравитационной крупностью более 20 мм/с
- волокнистые включения, в том числе пряжа, ворс, волос, шерсть, перо
- активный хлор более 5 мг/л, за исключением случаев введения на объекте водоотведения санитарного карантина
- радионуклиды

Механическую очистку сточных вод применяют при отделении твердых нерастворимых примесей. Для этой цели используют методы процеживания, отстаивания и фильтрования. Процеживанием воды через решетки и сетки избавляются от грубодисперсных примесей. Более мелкие твердые частицы удаляют путем отстаивания и фильтрования.

Химические методы применяют для удаления из сточных вод растворимых примесей. Методы связаны с использованием различных реагентов, которые при введении в воду вступают в химические реакции с вредными примесями, в результате чего примеси окисляются или восстанавливаются с получением малотоксичных веществ, или переводятся в малорастворимые соединения и удаляются в виде осадка. Наиболее распространены методы нейтрализации и окисления активным хлором, кислородом воздуха, озоном и др.

Физико-химические методы очистки применяют для удаления из сточных вод суспензированных и эмульгированных примесей, а также растворенных неорганических и органических веществ. К этим методам относят: коагуляцию; флотацию; ионный обмен; адсорбцию и др.

Биологические методы считаются основными для обезвреживания сточных вод от органических примесей, которые окисляются микроорганизмами. На практике широко распространены аэробные процессы, протекающие в естественных условиях (на полях орошения, полях фильтрации и биологических прудах) и искусственных сооружениях (аэротенки, биофильтры). Эффективность различных методов очистки сточных вод: механических – 50 – 70 %; химических – 80 – 90 %; физико-химических – 90 – 95 %; биологических – 85 – 95 %.

Контрольные вопросы и задания

1. Классифицировать ФХМА по физико-химическим свойствам систем, применяемым в анализе.
2. Классифицировать ФХМА по способу использования аналитического сигнала.
3. Перечислите производственные процессы, при осуществлении которых необходимо иметь локальные очистные сооружения и осуществлять сброс в централизованную систему водоотведения сточные воды, прошедшие предварительную очистку.
4. Назовите основные загрязнители гидросферы.
5. Какие принципы лежат в основе методов очистки?

Библиографический список

1. Комиссаренков А.А. Федорова В.А. Аналитическая химия. Введение в количественный анализ: учеб.-метод. пособие. – СПб.: СПбГТУРП, 2011.- 80 с.

2. Комиссаренков А.А. Федорова О.В. Сорбционные технологии. Определение свойств сорбентов: учеб.-метод. пособие. – СПб.: СПбГТУРП, 2015.- 44 с.— Режим доступа: <http://nizrp.narod.ru/metod/kaftbik/9.pdf>.— ЭБС ВШТЭ.
3. Валова (Копылова) В.Д. Паршина Е.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа [Электронный ресурс]: практикум. — Электрон. текстовые данные.— М.: Дашков и К^o, 2015.— 199 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/10905>.— ЭБС «IPRbooks».
4. Коллоидная химия [Электронный ресурс]: практические работы для студентов 4 курса дневного отделения, обучающихся по специальности 050101.65 (032300) – «Химия» и направлению 540101.61 – «Химическое образование» — Электрон. текстовые данные.— М.: Московский городской педагогический университет, 2010.— 52 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/26502>.— ЭБС «IPRbooks».
5. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах [Электронный ресурс].— Электрон. текстовые данные.— М.: Физматлит, 2012.— 624 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/24510>.— ЭБС «IPRbooks».
6. Балохонов Р.Р. Болеста А.В., Бондарь М.П. Поверхностные слои и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах [Электронный ресурс]. — Электрон. текстовые данные.— Новосибирск: Сибирское отделение РАН, 2006. — 520 с. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/15808>.— ЭБС «IPRbooks».
7. Васильев В.Т. Аналитическая химия. В 2 кн. Титриметрические и гравиметрические методы анализа: учебник для обучающихся по химико-технол. спец. – 5-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2005.-389 с.
- 8.Алексеев В.П. Количественный анализ.– М.: Альянс С, 2013–504 с.
- 9.Федоров В.А.Комиссаренков А.А. Аналитическая химия. Введение в количественный анализ: учеб. пособие/ СПб ГТУРП.- СПб., 2011.–45 с.
10. Аналитическая химия. Вопросы для самостоятельной работы студентов / сост. Р.А. Копнина, И.Н. Дмитриевич, О.В. Федорова / ВШТЭ СПбГУПТД.- СПб., 2016. – 21 с.
- 11.Редин В.И., Ивахнюк Г.К. Аналитическая химия: метод. указания – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2009.

12. Кржыжановская Ю.В. и др. Аналитическая химия. – СПб.: СПбГТИ(ТУ) 2008.-139 с.

13. Волынский А.Л. Бакеев Н.Ф. Роль поверхностных явлений в структурно-механическом поведении твердых полимеров [Электронный ресурс]. — Электрон. текстовые данные.— М.: Физматлит, 2014.— 534 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/30195>.— ЭБС «IPRbooks».

2.ОТБОР ПРОБ И ПРОБОПОДГОТОВКА

В большинстве методов предварительной подготовки проб существует риск того, что конечная концентрация компонентов субпробы будет отличаться от состава исходных точечных или смешанных проб. Это может быть связано с природой материала или методом, выбранным для деления пробы. Описание оборудования, используемого в настоящем международном стандарте приведено в ГОСТ Р ИСО 23909-2013 и ИСО 11464 и 10381-8. В нормативных документах (ГОСТ 24481, ГОСТ 17.1.5.05, ИСО 5667-2 и др.) определены основные правила и рекомендации, которые следует использовать для получения репрезентативных (дающих достоверное представление об объекте) проб. Различные виды водоемов (водоисточников) обуславливают некоторые особенности отбора проб в каждом случае.

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. В связи с тем, что сточные воды и оходы могут содержать токсичные или воспламеняющиеся вещества и могут представлять опасность микробиологического или вирусного характера, при их отборе необходимо соблюдать особую осторожность. 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.

2.1. Отбор проб, консервация и пробоподготовка воды

Отбор проб – операция, от правильного выполнения которой во многом зависит точность получаемых результатов. Отбор проб при полевых анализах необходимо планировать, намечая точки и глубины отбора, перечень определяемых показателей, количество воды, отбираемой для анализа, совместимость способов консервации проб для их последующего анализа. Чаще всего на водоеме отбираются так называемые *разовые пробы*.

Однако при обследовании водоема может возникнуть необходимость отбора и серий периодических и регулярных проб – из поверхностного, глубинного, придонного слоев вод и т.д. Пробы могут быть отобраны также из подземных источников, водопровода и т.п. Усредненные данные о составе вод дают *смешанные пробы*. 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.

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. Программа отбора проб (место отбора, его продолжительность, периодичность, способ отбора, обработки и подготовки, перечень контролируемых параметров) определяется поставленными задачами.

Различают следующие основные задачи отбора проб сточных вод:

- государственный контроль сброса сточных вод;
- первичный учет сброса сточных вод для государственной статистической отчетности;
- контроль процессов технологического использования и очистки воды для коррекции технологических процессов;
- исследование процессов водоподготовки.

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.

Виды проб. 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 и среднесуточная проба готовится смешением равных по объему проб, отобранных через равные промежутки времени. Среднепропорциональная проба готовится смешением объемов воды, по пропорции с величинами расхода, отобранными через равные промежутки времени.

Частота отбора проб определяется целью исследования. Химический состав сточных вод подвергается как случайным, так и систематическим изменениям. Случайные изменения имеют нормальное либо логнормальное распределение. Систематические изменения могут быть направленными, циклическими, либо комбинациями тех и других. 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.

При условии стабильности состава сточных вод (стабильная технология очистки, отбор проб из накопителей и усреднителей) для характеристики средних значений допускается увеличение периода отбора проб до величины, равной исследуемому периоду (частота отбора 1 раз в период).

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 изменению, например содержащих растворенные газы, закисное железо и т.д., необходимо избегать перемешивания опробуемой 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.

Пробы влажных осадков (дождя и снега) чрезвычайно чувствительны к загрязнениям, которые могут возникнуть в пробе при использовании недостаточно чистой посуды, попадании инородных (не атмосферного происхождения) частиц и др. Считается, что пробы влажных осадков не следует отбирать вблизи источников значительных загрязнений атмосферы – например, котельных или ТЭЦ, открытых складов материалов и удобрений, транспортных узлов и др. В подобных случаях проба осадков будет испытывать значительное влияние указанных локальных источников антропогенных загрязнений. Образцы осадков собирают в специальные емкости, приготовленные из нейтральных материалов. Дождевая вода собирается при помощи воронки (диаметром не менее 20 см) в мерный цилиндр (или непосредственно в ведро) и хранится в них до анализа (рис. 1).

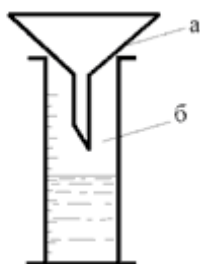


Рис.1. Прибор для сбора жидких осадков (дождемер):
а – воронка; б – мерный цилиндр.

Расчет количества осадков (h) в миллиметрах проводится по формуле:

$$h = \frac{4V}{\pi D^2} = \frac{d^2}{D^2} \times H \quad (1)$$

где V – объем собранной пробы осадков, мл;
 D – диаметр воронки, см;

d – диаметр мерного цилиндра, см;
 H – высота столба собранной жидкости.

Отбор проб снега обычно проводят, вырезая керны на всю глубину (до земли), причем делать это целесообразно в конце периода обильных снегопадов (в начале марта). Объем снега в переводе на воду можно также вычислить по вышеприведенной формуле, где D – диаметр керна.

Пробы из рек и водных потоков отбирают для определения качества воды в бассейне реки, пригодности воды для пищевого использования, орошения, для водопоя скота, рыбозаведения, купания и водного спорта, установления источников загрязнения. Для определения влияния места сброса сточных вод и вод притоков пробы отбирают выше по течению и в точке, где произошло полное смешение вод. Следует иметь в виду, что загрязнения могут быть неравномерно распространены по потоку реки, поэтому обычно пробы отбирают в местах максимально бурного течения, где потоки хорошо перемешиваются. Пробоотборники помещают вниз по течению потока, располагая на нужной глубине.

Пробы из природных и искусственных озер (прудов) отбирают с теми же целями, что и пробы воды из рек. Однако, учитывая длительность существования озер, на первый план выступает мониторинг качества воды в течение длительного периода времени – нескольких лет (в том числе в местах, предполагаемых к использованию человеком), а также установление последствий антропогенных загрязнений воды (мониторинг ее состава и свойств). Отбор проб из озер должен быть тщательно спланирован для получения информации, к которой можно было бы применять статистическую оценку. Слабопроточные водоемы имеют значительную неоднородность воды в горизонтальном направлении. Качество воды в озерах часто сильно различается по глубине из-за термальной стратификации, причиной которой могут быть фотосинтез в поверхностной зоне, подогрев воды, воздействие донных отложений и др. В больших глубоких водоемах может появляться также внутренняя циркуляция.

Состав воды в водоемах (как озерах, так и реках) носит циклический характер, причем наблюдается суточная и сезонная цикличность. По этой причине ежедневные пробы следует отбирать в одно и то же время суток (например, в 12 часов), а продолжительность сезонных исследований должна быть не менее 1 года, включая исследования серий проб, отобранных в течение каждого времени года. Это особенно важно для определения качества воды в реках, имеющих резко отличающиеся режимы – межень и паводок.

Пробы грунтовых вод отбирают для определения пригодности грунтовых вод в качестве источника питьевой воды, а также для технических или сельскохозяйственных целей; для определения влияния на качество грунтовых вод потенциально опасных хозяйственных объектов; при проведении мониторинга загрязнителей грунтовых вод. Грунтовые воды изучают, отбирая пробы из артезианских скважин, колодцев, родников. Следует иметь в виду, что качество воды в различных водоносных горизонтах может значительно различаться, поэтому при отборе пробы грунтовых вод следует оценить доступными способами глубину горизонта, из которого отобрана проба, возможные градиенты подземных потоков, информацию о составе подземных пород, через которые пролегает горизонт. Поскольку в точке отбора пробы могут создаваться концентрации различных примесей, отличные от их концентраций в водоносном слое, необходимо откачивать из скважины (или из родника, делая в нем углубление) воду в количестве, достаточном для обновления воды в скважине, водопроводе, углублении и т.п.

Пробы воды из водопроводных сетей отбирают в целях определения общего уровня качества водопроводной воды, поиска причин загрязнения распределительной системы, контроля степени возможного загрязнения питьевой воды продуктами коррозии и др. Для получения репрезентативных проб при отборе воды из водопроводных сетей следует соблюдать правила:

- отбор проб проводят после спуска воды в течение 10–15 мин – времени, обычно достаточного для обновления воды с накопившимися загрязнителями;
- для отбора не используют концевые участки водопроводных сетей, а также участки с трубами малого диаметра (менее 1,2 см);
- для отбора используют, по возможности, участки с турбулентным потоком – краны вблизи клапанов, изгибов;
- при отборе проб вода должна медленно течь в пробоотборную емкость до ее переполнения.

При отборе проб следует обращать внимание (и фиксировать в протоколе) на сопровождавшие отбор проб гидрологические и климатические условия, такие, как осадки и их обилие, паводки, межень и застойность водоема и др. Пробы воды для анализа могут отбираться как непосредственно перед анализом, так и заблаговременно. Для отбора проб специалисты используют стандартные батометры либо бутылки вместимостью не менее 1 л, открывающиеся и наполняющиеся на требуемой глубине. В связи с тем, что для анализа полевыми методами по какому-либо одному

показателю (за исключением растворенного кислорода и БПК) обычно достаточно 30–50 мл воды, отбор проб непосредственно перед анализом может быть выполнен в колбу вместимостью 250–500 мл (например, из состава комплекта - лаборатории, измерительного комплекта и т.п.).

Тип пробоотборного устройства выбирается с учетом программы исследований и способа отвода сточных вод. В качестве пробоотборных сосудов следует использовать химически стойкие к исследуемой сточной воде стеклянные, фарфоровые и пластмассовые сосуды вместимостью, обеспечивающей определение всех запланированных компонентов. При непрерывной подаче проб система забора и подачи пробы сточной воды в пробоотборник должна обеспечивать время транспортного запаздывания не более 5 мин. При использовании автоматического анализатора должны быть применены стационарные автоматические пробоотборники.

Для хранения проб следует применять сосуды из стекла или полиэтилена с притертыми или плотно навинчивающимися крышками. Допускается также применение корковых и резиновых пробок, 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. Чистота посуды обеспечивается предварительным мытьем ее горячей мыльной водой (*стиральные порошки и хромовую смесь не использовать!*), многократным споласкиванием чистой теплой водой. В дальнейшем для отбора проб желательно использовать одну и ту же посуду. Сосуды, предназначенные для отбора проб, предварительно тщательно моют, ополаскивают не менее трех раз отбираемой водой и закупоривают стеклянными или пластмассовыми пробками, прокипяченными в дистиллированной воде.

Отбор проб для определения биологического потребления кислорода (БПК) и химического (ХПК) и нефтепродуктов производится только в стеклянную посуду. Корковые пробки следует предварительно прокипятить в дистиллированной воде, а резиновые - в 5-процентном растворе соляной кислоты в течение 20 - 30 мин., а затем в 20 %-ном растворе едкого натра, после чего их тщательно прополаскивают дистиллированной водой. Чистые пробки хранят в стеклянных банках с крышками. Посуда, в которую производится отбор проб, должна быть промаркирована способом, исключающим возможность ее нарушения. К каждой пробе составляется

сопроводительный документ, в котором должно быть указано:

- номер бутылки (тары);
- наименование вида сточных вод;
- место отбора пробы;
- время и дата отбора пробы;
- способ отбора пробы (тип пробоотборника, приспособления);
- вид пробы (простая, смешанная);
- периодичность отбора пробы;
- сведения о консервировании пробы и обеспечении ее сохранности;
- 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. Для получения достоверных результатов анализ воды следует выполнять, по возможности, скорее. В воде протекают процессы окисления-восстановления, сорбции, седиментации, биохимические процессы, вызванные жизнедеятельностью микроорганизмов и др. В результате некоторые компоненты могут окисляться или восстанавливаться: нитраты – до нитритов или ионов аммония, сульфиты в сульфаты; кислород может расходоваться на окисление органических веществ и т.п. Соответственно могут изменяться и органолептические свойства воды – запах, привкус, цвет, мутность. Биохимические процессы можно замедлить, охладив воду до температуры 4–5°C (в холодильнике).

В зависимости от предполагаемой продолжительности хранения отобранных проб может возникнуть необходимость в их консервации. Универсального консервирующего средства не существует, поэтому пробы для анализа отбирают в несколько бутылей. В каждой из них воду консервируют, добавляя соответствующие химикаты в зависимости от определяемых компонентов.

В табл. 1 приведены способы консервации, а также особенности отбора и хранения проб. При анализе воды на некоторые показатели (например, растворенный кислород, фенолы, нефтепродукты) к отбору проб предъявляются особые требования. Так, при определении растворенного 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. Подробно особые условия при отборе проб (если они существуют) приводятся при описании

соответствующих анализов. Следует иметь в виду, что ни консервация, ни фиксация не обеспечивают постоянства состава воды неограниченно долго. Они лишь сохраняют на определенное время соответствующий компонент в воде, что позволяет доставить пробы к месту анализа – например, в полевой лагерь, а при необходимости – и в специализированную лабораторию. Если определяемые в пробе вещества не могут быть законсервированы одним и тем же способом, то такие пробы отбирают в отдельные бутылки и проводят соответствующую для каждого из определений консервацию. Транспортировка должна быть организована таким путем, чтобы исключить перегрев и переохлаждение пробы.

Таблица 1

Консервация, особенности отбора и хранения проб воды и жидких отходов.

№ 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. Отбирать только в стеклянные бутылки	1 сут.	Хранить при 4°C

Продолжение табл. 1

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, магний	Не консервируют	2 сут.	—
13	Карбонаты	Не консервируют	2 сут.	—
14	Металлы тяжелые (медь, свинец, цинк и др.)	Не консервируют	В день отбора	-
		3 мл азотной кислоты (до рН 2)	3 сут.	—
		То же	1 мес.	Хранить при 4°C

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
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.	–
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, учитывать количество прибавленной кислоты

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
22	Пенистость	Не консервируют	В день отбора	–
23	Поверхностно-активные вещества (ПАВ), анионоактивные	Не консервируют	В день отбора	Хранят при 4°C
		2–4 мл хлороформа	1–2 сут.	–
24	Прозрачность	Не консервируют	4 часа	–
25	Растворенны 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
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.	–

Окончание табл. 1				
1	2	3	4	5
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.	–

2.2. Отбор проб, консервация и пробоподготовка почвы

Лабораторную пробу готовят из большой пробы, отобранной в поле, методом ручного или механического деления. Максимальный размер частиц определяет минимальную массу субпроб и, при необходимости, степень уменьшения размера частиц.

Основным потенциальным источником значительных изменений в составе проб почвы является процесс изменения размера частиц, поэтому пробоподготовка может проводиться только в полностью оборудованной лаборатории. Тем не менее, деление пробы также может приводить к существенным изменениям в составе материала, если соответствующие меры предосторожности отсутствуют или недостаточны. Это может быть потеря влаги или летучих компонентов вследствие испарения или потеря мелких частиц, унесенных потоком воздуха. В случае уменьшения размера частиц состав пробы может также подвергаться изменению вследствие загрязнения пробы частицами истирающих инструментов и окисления обнаженных поверхностей.

Поэтому предпочтительно выбирать такой метод предварительной подготовки проб, который оказывает минимальное воздействие на целостность пробы, особенно с учетом последующих требований к материалу пробы.

Используют одну из следующих методик для получения пробы массой 1 кг:

- формирование конуса и квартование;
- рифление;
- делитель Тайлера;
- вращающийся делитель.

Формирование конуса и квартование.

Эта методика пригодна для всех проб массой менее 1 кг.

- Используют твердую поверхность достаточно большого размера для свободного доступа к пробе, рассыпанной на поверхности.
- Используют очищенную поверхность или кладут чистую подстилку на пол, предпочтительно толстую пластиковую пластину для защиты пробы от загрязнения с поверхности.
- Рассыпают пробу почвы на поверхности в виде конуса. Когда вся проба высыпана на поверхность, методично обходят конус вокруг, набирая материал у основания конуса в совок и высыпая его на вершину конуса. Повторяют операцию дважды.
- Разравнивают конус так, чтобы высота слоя почвы стала меньше или равна высоте используемого ковша, лопаты или шпателя.
- Делят почву на четыре части двумя перпендикулярными линиями, используя один из следующих методов:

Метод 1

- Совмещают центр креста из листового металла с центром слоя почвы и вдавливают его в почву. Высота и длина листов металла, образующих крест, должны быть больше, чем у слоя почвы.
- Отбрасывают почву из квадратов, расположенных по диагонали, и щеткой очищают место, которое они занимали.
- Удаляют металлический крест и перемешивают оставшуюся почву.
- Повторяют формирование конуса и квартование почвы до тех пор, пока не останется объем почвы, равный требуемому размеру субпробы.

Метод 2

- Квартуют разравненный конус почвы по двум перпендикулярным диагоналям с помощью лопатки или совка, вертикально вставленного в почву.
- Отбрасывают почвы из противоположно расположенных квадратов и сгребают в кучу оставшуюся почву.
- Проверяют равенство количества отброшенной почвы половине массы пробы до деления (допустимое отклонение ± 10 масс. %). Если это условие не выполняется, удаленный материал возвращают и снова перемешивают, после чего деление пробы продолжают.
- Повторяют операции смешивания и квартования до тех пор, пока объем оставшейся почвы не станет равен требуемому размеру субпробы (1 кг).

- Переносят субпробу в соответствующий контейнер в соответствии с ИСО 10381-8.

Известно, что формирование конуса и квартование могут вызывать систематическую погрешность. Эта погрешность в частности связана с тенденцией более крупных частиц к скатыванию по склону конуса и накоплению у его основания. Это приводит к сегрегации частиц между вершиной и основанием конуса. Аналогичная проблема возникает в случае, если удаляемые части материала предварительно не разделены (например, металлическим крестом, как в первом методе квартования).

Рифление

Рифли можно использовать в случае, если почва достаточно сухая для того, чтобы частицы почвы свободно просыпались сквозь щели рифлей. Деление пробы почвы с использованием рифлей чаще всего целесообразно только для проб массой менее 100 кг (также в зависимости от размеров рифлей). Деление пробы с использованием рифлей приводит к уменьшению размера пробы в два или четыре раза (в зависимости от используемых рифлей) на каждой стадии.

- Используют твердую поверхность достаточно большого размера для свободного доступа к пробе, рассыпанной на поверхности.
- Используют очищенную поверхность или кладут чистую подстилку на пол, предпочтительно толстую пластиковую пластину для защиты пробы от загрязнения с поверхности.
- Рассыпают пробу почвы на поверхности в виде конуса. Когда вся проба высыпана на поверхность, методично обходят конус вокруг, набирая материал у основания конуса в совок и высыпая его на вершину конуса. Повторяют операцию дважды.
- Проверяют, чтобы ширина щелей рифли была по крайней мере втрое больше, чем максимальный размер частиц пробы почвы (24 мм).
- Засыпают почву в рифлю с помощью совка или контейнера. Существенно, чтобы почва сыпалась равномерно по всей рифле во избежание систематической погрешности при делении пробы.
- Одну из субпроб удаляют, другую используют.
- Проверяют равенство количества отброшенной почвы половине (или трем четвертям) массы пробы до деления (допустимое отклонение ± 10 масс. %). Если это условие не выполняется, удаленный материал возвращают и снова перемешивают, после чего деление пробы продолжают.
- Повторяют операции рифления до тех пор, пока объем оставшейся почвы не станет равен требуемому размеру субпробы (1 кг).
- Переносят субпробу в соответствующий контейнер в соответствии с ИСО 10381-8.

Применение делителя Тайлера

Делитель Тайлера представляет собой механическое устройство, снабженное наклонной пластиной, которая производит уменьшение размера пробы в шесть раз. Почва сыпается по пластине и последовательно уменьшается в объеме, попадая в щели пластины. На каждой позиции пластины количество почвы уменьшается вдвое, устройство для перемешивания после каждой позиции встроено в пластину. Существенным граничным условием применения делителя Тайлера является использование достаточно сухой почвы, частицы которой могут свободно сыпаться по пластине.

Если пробы почвы меньше 17 кг, может понадобиться объединение нескольких субпроб для получения пробы массой 1 кг. Автоматическая подача материала должна быть установлена на постоянную скорость, указанную в плане пробоотбора. Это определяет требования к ширине хоппера (бункера), которая должна быть равна ширине щели в наклонной пластине и затвора переменной высоты.

- а) Проверяют, чтобы ширина щели делителя Тайлера была по крайней мере втрое больше, чем максимальный размер частиц пробы почвы (24 мм).
- б) Начинают процесс деления, засыпая пробу почвы в делитель при постоянной скорости и собирая субпробы в соответствующие контейнеры.
- в) В случае необходимости, повторяют процесс деления, используя одну или более из полученных субпроб до получения субпробы требуемого размера (но не менее, чем минимальная масса в 1 кг).

- Переносят субпробу в соответствующий контейнер в соответствии с ИСО 10381-8.

Применение роторного делителя (автоматизированного поворотного стола)

Роторный делитель (рис. 2) состоит из нескольких призматических контейнеров одинакового размера, установленных по краям круга, который поворачивается под струей почвы, сыпавшейся из хоппера, установленного над поворотным столом и смещенного относительно его центра.

Поворотный стол должен работать при постоянной скорости вращения, которая не должна существенно меняться во время поступления материала пробы.



Рис. 2. Роторный делитель (автоматизированный поворотный стол)

- Проверяют, чтобы ширина щели поворотного стола была не менее 24 мм.
- Подают почву на поворотный стол с постоянной скоростью. Скорость подачи должна быть относительно небольшой, чтобы все частицы могли свободно падать в щель поворотного стола, и чтобы число оборотов стола до попадания всего количества почвы в щель было достаточно велико.
- После окончания процесса деления собирают одну или более субпроб.
- Проверяют массу одной из субпроб. Если масса не равна частному от деления общей массы на число субпроб (допустимое отклонение ± 10 масс. %), все субпробы должны быть объединены, и деление пробы должно быть повторено.
- При необходимости одну из полученных субпроб делят снова до получения требуемого размера или достижения минимального размера пробы (1 кг).
- Переносят субпробу в соответствующий контейнер в соответствии с ИСО 10381-8.

Химическое разложение проб почв при валовом определении металлов. 10 г воздушно-сухой почвы, измельченной и пропущенной через сито с отверстиями 2 мм, взвешивают на технических весах, помещают навеску в химический стакан или коническую колбу вместимостью 200 - 250 см³ и приливают 50 см³ HNO₃ (1:1). При содержании в почве свыше 5 % гумуса рекомендуется предварительное сухое озоление пробы при 575 °С. Вращательным движением колбы осторожно перемешивают содержимое. Стакан закрывают часовым стеклом и помещают на закрытую электрическую

плиту, доводят до кипения и кипятят на медленном огне 10 мин. Затем к пробе по каплям приливают 10 см³ концентрированной перекиси водорода при перемешивании и вновь помещают на электроплитку, доводя до кипения, и кипятят еще 10 мин. После охлаждения до комнатной температуры суспензию отфильтровывают через складчатый фильтр "синяя лента" в мерную колбу вместимостью 100 см³, фильтр с осадком помещают в стакан, в котором остался остаток почвы. Приливают в стакан 40 см³ 1 М азотной кислоты и помещают его на плиту, нагревают и кипятят еще 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры жидкость в стакане отфильтровывают в ту же мерную колбу. Осадок на фильтре промывают горячей азотной кислотой концентрации (HNO₃) = 1 моль/дм³ и после охлаждения доводят объем фильтрата в мерной колбе до метки бидистиллированной водой. Одновременно проводят "холостой" анализ, включая все его стадии, кроме взятия пробы почвы.

Экстракция подвижных форм металлов из почв с помощью кислот.

Подвижные кислоторастворимые формы тяжелых металлов (Cu, Zn, Ni, Co, Cd, Pb) определяют в вытяжках 1 М HNO₃ или 1 М HCl. В последние годы эти экстрагенты успешно используют для анализов почв, подверженных техногенным воздействиям. Из сильно загрязненных почв 1 М HNO₃ извлекает 90 – 95 % тяжелых металлов от их валового содержания. Отношение почвы к раствору 1:10, для торфяных почв - 1:20. Пробу почвы массой 5 г (для торфяных почв 2,5 г) взвешивают с точностью +/- 0,1 г и помещают в коническую колбу вместимостью 200 - 300 см³, к пробе добавляют 50 см³ 1 М HNO₃ (для извлечения Pb можно использовать 1 М HCl). Навеску почвы необходимо увеличить до 10 г при определении тяжелых металлов на фоновом уровне. При этом соотношение почвы и раствора остается неизменным. Взбалтывают суспензию на ротаторе в течение 1 ч или после 3-минутного встряхивания настаивают в течение суток. Колбу закрывают пробкой (если резиновая, то ее необходимо завернуть полиэтиленовой пленкой). Вытяжку фильтруют через сухой складчатый фильтр "белая лента", предварительно промытый 1 М HNO₃. Перед фильтрованием вытяжка перемешивается и переносится на фильтр по возможности полностью. В фильтрате определяют тяжелые металлы на атомно-абсорбционном спектрофотометре в пламени ацетилен - воздух. Если фильтраты мутные, их возвращают на фильтры. Одновременно проводят холостой анализ, включая все стадии его определения, кроме взятия проб.

Извлечение подвижных форм тяжелых металлов ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH = 4,8. Подвижные формы соединений элементов в почвах извлекают ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH = 4,8 (ААБ). Этот экстрагент принят агрохимической службой для извлечения доступных растениям микроэлементов и служит для

оценки обеспеченности почв этими элементами. Отношение почвы к раствору 1:10, время воздействия 1 ч при взбалтывании на ротаторе или настаивании в течение суток. Метод пригоден и для некарбонатных и карбонатных почв. При анализе торфяных почв отношение почв к раствору должно быть увеличено до 1:20. Пробу почвы массой 10 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 - 200 см³, приливают 50 см³ ацетатно-аммонийного буфера. Суспензию взбалтывают 1 ч или настаивают в течение суток. Суспензии карбонатных почв, не закрывая емкости, периодически взбалтывают от руки до прекращения выделения углекислого газа. Вытяжки фильтруют через сухой складчатый фильтр "белая лента", по возможности не перенося почву на фильтр. К оставшейся в колбе почве приливают еще 50 см³ ацетатно-аммонийного буфера и экстрагирование повторяют. Повторное фильтрование производят в ту же колбу, перенося на фильтр максимальное количество почвы. Одновременно проводят холостой анализ, включая все его стадии, кроме взятия проб почвы.

Экстракция органических веществ

Если необходимо определять летучие компоненты, предварительная подготовка проб всегда может привести к существенной потере этих компонентов. В этих случаях предварительную подготовку проб следует исключить и отбирать отдельные пробы для определения летучих компонентов. Эти пробы должны быть герметически упакованы сразу после отбора, охлаждены и проанализированы как можно скорее. Место для предварительной подготовки проб должно быть выбрано, приспособлено и очищено от всех материалов, которые могут повлиять на чистоту пробы.

Предварительная подготовка проб должна проводиться с использованием выбранной методики.

Удаляют частицы, не влияющие на результаты анализа, взвешивают их и описывают. Если максимальный размер частиц в лабораторной пробе слишком велик, можно использовать камнедробилку или иное дробильное оборудование для уменьшения максимального размера частиц перед дальнейшим измельчением до размера 2 мм. Прямое измельчение частиц до размера менее 2 мм допустимо только в том случае, если оно не влияет на результаты анализа. Выделение теплоты на этой стадии может приводить к потере среднелетучих органических загрязнителей.

Если невозможно уменьшить максимальный размер частиц до необходимой величины с использованием одного из описанных методов, этот факт должен быть отражен в протоколе испытаний с указанием, что было невозможно получить представительную субпробу и результаты должны считаться ориентировочными.

Оборудование не должно загрязнять пробу веществами, которые подлежат анализу. Подсушка пробы может потребоваться для достижения лучших параметров камнедробилки. Это допустимо для

физико-химического анализа и определения неразлагаемых органических загрязнителей. Если проба содержит разлагаемые загрязнители, всегда следует использовать свежую пробу и обрабатывать ее как можно быстрее. После получения субпробы она должна быть помещена непосредственно в соответствующий контейнер. Далее обрабатывают полученную лабораторную пробу в соответствии с ИСО 11464, 14507 или 16720.

Пробу можно разделить на субпробы или аналитические пробы механическим способом или вручную. В принципе механическая система деления проб предпочтительней, потому что она эмпирически дает более представительные субпробы. Однако это верно только для сухого материала, частицы которого могут самостоятельно двигаться в потоке. Эта ситуация может быть реализована в лабораторных условиях, но невозможна для деления проб в поле сразу после их отбора. Если частицы пробы ведут себя связно, механическое деление проб часто невозможно из-за застревания почвы в системе, приводящего к блокировке делителя. И даже если механическое деление еще возможно, механические делители будут, скорее всего, работать неправильно и, следовательно, формировать нерепрезентативные субпробы. Поэтому методы ручного деления проб часто предпочтительнее механических. Высушивание проб перед делением допустимо, если оно не влияет на целостность пробы (испарение, биодеградация).

Выбор растворителя для экстракции определяется:

- высокой или низкой полярностью извлекаемого вещества по принципу «подобное растворяется в подобном»;
- температурой кипения растворителя и извлекаемого вещества, так, чтобы эта температура была много выше для последнего, с целью минимизации его потерь при упаривании пробы и т.д.;
- смешиваемость или несмешиваемость с водой, а также исключение нежелательных химических реакций, искажающих результаты измерений.

Контрольные вопросы и задания

1. Охарактеризовать существующие виды проб.
2. Чем определяется выбор места отбора пробы?
3. Какие принципы лежат в организации хранения проб воды и почвы?
4. Для чего консервируют пробы?
5. Какие принципы лежат в подборе способа консервации пробы?

Библиографический список

1. Инструкция по отбору проб для анализа сточных вод НВН 33-5.3.01-85.
2. ГОСТ 17.4.4.02-84 Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа

- 3.ГОСТ 17.1.5.05 Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков
4. ГОСТ 4979 Вода хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения. Методы химического анализа. Отбор, хранение и транспортирование проб.
- 5.ГОСТ 24481 Вода питьевая. Отбор проб.
- 6.ИСО 5667 Качество воды. Отбор проб. Часть 3. Консервация и обработка проб воды.
- 7.ИСО 10381-8. Качество почвы. Отбор образцов.

3.ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа (ЭХМА) основаны на изучении зависимости электрических параметров химической системы от концентрации, природы и структуры ее компонентов. Электрохимические методы исследований широко применяются в клиническом анализе и в практике санитарно-гигиенических исследований. Так, с помощью потенциометрических методов возможно определение концентрации физиологически активных ионов (H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , Br^-) в биологических жидкостях и тканях. При применении специальных электродов возможно определение глюкозы, мочевины, аминокислот и других метаболитов, а с помощью газовых электродов можно вести контроль над состоянием воздушной среды.

Наибольшее распространение в практике анализа получили методы потенциометрии, кулонометрии, кондуктометрии и вольтамперометрии. Все методы высокоэффективны при выполнении количественного анализа. Одновременно определить количественный и качественный состав системы позволяют методы вольтамперометрии. В настоящее время в практике экоаналитических лабораторий широко используется метод инверсионной вольтамперометрии, позволяющий по результатам одного анализа определить более десяти микрокомпонентов (в том числе и ионов тяжелых металлов) в питьевых, природных и сточных водах при концентрации от 10^{-3} до 1 мг/дм^3 . Высокая селективность этого метода дает возможность выполнять анализ многокомпонентных систем, не прибегая к сложной схеме разделения и выделения интересующего компонента с последующим его определением в изолированном виде. Электрохимические методы характеризуются высокой чувствительностью, селективностью, экспрессностью и позволяют проводить измерения с достаточно высокой

точностью (от 0,05 до 10 %) и воспроизводимостью в широком интервале концентраций (от 10^{-9} до 1 моль/дм³). В отличие от химических методов, электрохимический анализ высокоэффективен при исследовании разбавленных растворов, в том числе технологических растворов и сточных вод. Неоспоримым достоинством электрохимических методов является возможность анализа мутных, окрашенных и агрессивных растворов. Эти методы могут быть признаны наиболее перспективными для автоматизации аналитического контроля технологических потоков и сточных вод, которые содержат значительные количества взвешенных примесей и окрашенных веществ.

Согласно рекомендациям ИЮПАК (Международного союза теоретической и прикладной химии), электрохимические методы анализа делятся на две основные группы: -методы, основанные на электрохимических реакциях; -методы, в которых строение двойного электрического слоя не учитывается.

В первую группу входят методы потенциометрии, в которых электродная реакция происходит в отсутствие тока, и методы, основанные на частичном (вольтамперометрия) или полном (кулонометрия, электрогравиметрия) электрохимическом превращении определяемого вещества под действием внешнего тока. Вторая группа методов основана на измерении электропроводности анализируемой системы (кондуктометрия и высокочастотное титрование). Методически различают прямые и косвенные электрохимические методы анализа. В прямых измерениях используется зависимость «электрический сигнал - состав». Для определения концентрации при этом применяют методы градуировочного графика, сравнения или стандартных добавок. Косвенные электрохимические методы используются для индикации конечной точки титрования при выполнении титриметрического анализа. К ним относятся методы потенциометрического, кулонометрического, амперометрического, кондуктометрического и высокочастотного титрования.

Электрохимические методы основаны на реакциях на электродах или процессах между электродами, протекающих в электрохимической ячейке. Электрод – токопроводящее тело, на поверхности которого возникает электродный потенциал. Причиной возникновения потенциала может быть либо электрохимическая реакция, либо изменение концентрации потенциалобразующих ионов в околоэлектродном пространстве.

Электрохимическая реакция – химическая полуреакция окисления или восстановления, протекающая на границе раздела фаз металлический электрод - раствор, в результате которой происходит перевод ионов металла из кристаллической решетки металла в раствор или обратно, и на границе образуется электродный скачок потенциала. Например, если медную пластину опустить в раствор соли меди CuSO_4 , то в результате реакции восстановления Cu^{2+} с участием электронов из металлической пластины

ионы меди из раствора будут переходить в кристаллическую решётку, так как энергия сольватации (гидратации) иона в растворе (U_{Γ}) меньше энергии выхода иона металла из узла кристаллической решетки (U_M): $U_{\Gamma} < U_M$. В системе установится подвижное равновесие $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu^0$. В связи с недостатком электронов в приграничном слое металла пластина зарядится положительно, а в растворе образуется слой, обедненный катионами меди.

На границе возникнет двойной электрический слой, который характеризуется скачком потенциала или электродным потенциалом. В отличие от меди, у ионов цинка $U_M < U_{\Gamma}$. Поэтому, если в раствор $ZnSO_4$ опустить цинковую пластинку, то ионы Zn^{2+} будут выходить из кристаллической решетки в раствор в результате полуреакции окисления металла $Zn^0 \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e$, и пластинка вследствие избытка на ее поверхности электронов зарядится отрицательно, а в приграничном слое раствора возникнет избыток Zn^{2+} . У поверхности также возникнет двойной электрический слой, характеризующийся своим значением потенциала. Электрохимическая ячейка – система, состоящая как минимум из двух электродов, погруженных в раствор электролита (исследуемый раствор). Существует три типа электрохимических ячеек: гальванический элемент; электролитическая ячейка; кондуктометрическая ячейка.

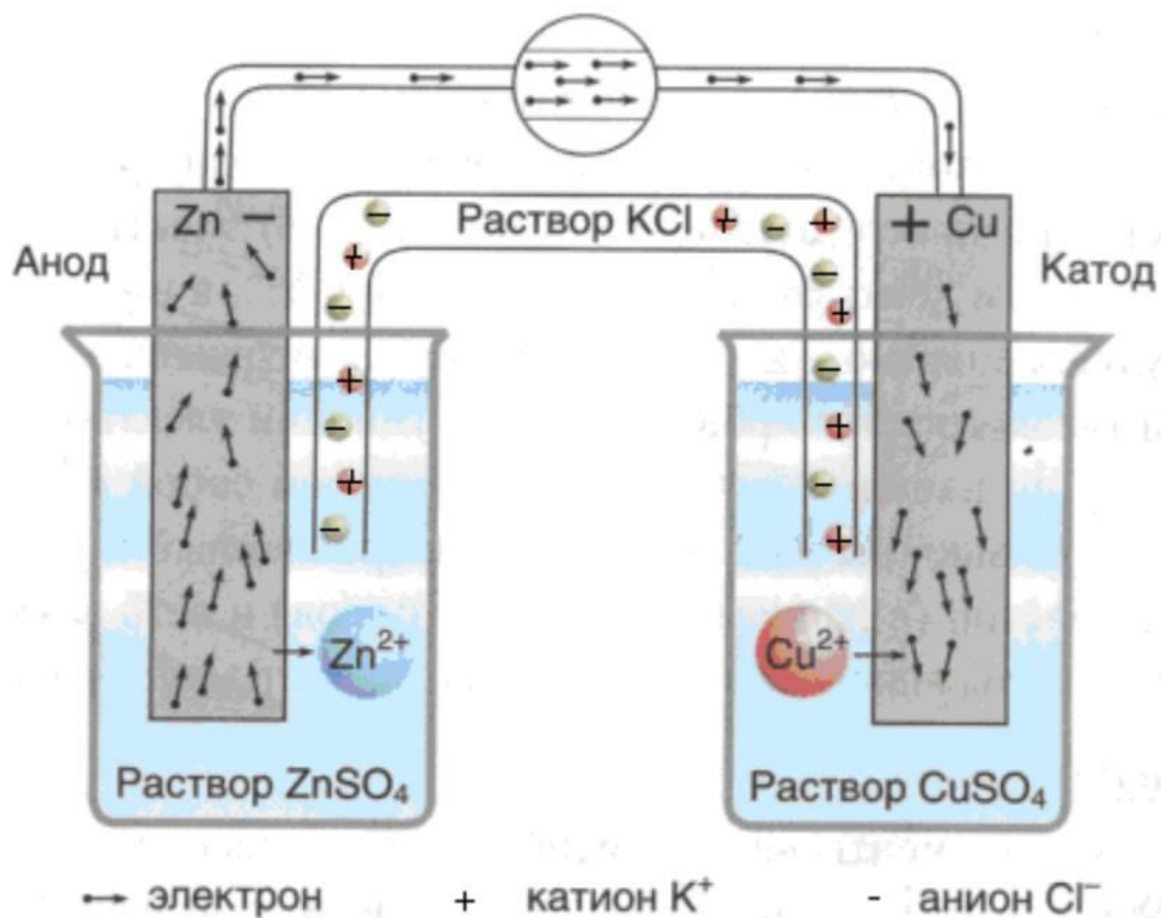


Рис. 3. Схема электрохимической ячейки, работающей в режиме гальванического элемента

На рис. 3. представлена схема электрохимической ячейки, работающей в режиме гальванического элемента. Она состоит из двух полуэлементов - сосудов, заполненных растворами CuSO_4 и ZnSO_4 , в которые, соответственно, погружены медный и цинковый электроды. Согласно описанным ранее микропроцессам, на поверхности каждого из электродов возникает равновесный электродный потенциал, величина которого зависит от природы электрода и концентрации соответствующего ему электролита. Величина и знак этих потенциалов будут не одинаковы (цинковый электрод заряжен отрицательно, медный - положительно). Если полуэлементы электрохимической ячейки соединить солевым мостиком (насыщенный раствор электролита KCl , не участвующего в электродной реакции, но являющегося проводником ионов), а электроды - металлическим проводником (рис. 1), то за счет разности электродных потенциалов электроны начнут передвигаться от цинкового электрода (анода) к медному (катоде), где ионы Cu^{2+} будут восстанавливаться на поверхности электрода, т.е. возникнет электрический ток. Реакция продолжается до наступления состояния равновесия: $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$, когда прекращается поток электронов. Такие электрохимические ячейки широко используются в потенциометрическом анализе для измерения ЭДС электрической цепи и нахождения потенциала индикаторного электрода. Электрохимическую ячейку принято изображать схематично, обозначая границу между электродом и электролитом вертикальной чертой, а солевой мостик - двумя чертами. Анод обычно изображается слева от солевого мостика, катод - справа. Используя условные обозначения, схема рассматриваемого гальванического элемента может быть представлена следующим образом:



Важным свойством электрохимической ячейки является ее обратимость, когда при прохождении электрического тока в разных направлениях на поверхности электрода протекает одна и та же полуреакция, но в противоположных направлениях: либо восстановления, либо окисления. Обратимая электрохимическая ячейка в зависимости от условий анализа может работать как в режиме источника тока (гальванический элемент), так и в режиме электролизера (электролитическая ячейка). Например, если во внешнюю цепь данной медно - цинковой ячейки подключить источник тока, то она будет работать в обратном направлении - медный электрод начнет растворяться, а на поверхности цинкового электрода будут разряжаться ионы Zn^{2+} из раствора и выделяться металлический цинк. При этом электрическая энергия источника тока будет преобразовываться в энергию химической реакции. Такого рода ячейки используются в кулонометрии и других электрохимических методах анализа, основанных на процессе электролиза (электрогравиметрия, вольтамперометрия). Они называются электролитическими. Электрической характеристикой электрохимической

ячейки является электродвижущая сила (ЭДС). ЭДС ячейки определяется по разности электродных потенциалов двух полуреакций, протекающих на катоде и аноде: $E_{ДС} = E_{кат} - E_{ан}$. Если $E_{ДС} > 0$ – реакция протекает самопроизвольно и электрохимическая ячейка является гальванической цепью, если $E_{ДС} < 0$, то реакция протекает только с подачей энергии от внешнего источника тока и такая ячейка является электролитической.

Потенциометрия — это совокупность физико-химических методов анализа, основанных на измерении эдс специально составленных гальванических элементов. Различают потенциометрию двух видов:

- прямая потенциометрия: например, определение рН различных биологических жидкостей.

- косвенная потенциометрия; к ней относят различные формы потенциометрического титрования.

Классификация электродов. Электроды классифицируются по назначению и по принципу действия. По назначению различают индикаторные электроды, электроды сравнения и вспомогательные. Индикаторный электрод – электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемого иона в растворе. Электрод сравнения – электрод, относительно которого измеряется потенциал индикаторного электрода. Он имеет известный, постоянный потенциал, который не зависит от состава изучаемого раствора. Вспомогательный электрод - электрод, используемый в паре с рабочим электродом для получения замкнутой цепи при электролизе в электролитической ячейке. По принципу действия электроды делятся на металлические (электронообменные) и мембранные (ионселективные). Потенциал металлических электродов возникает за счет электрохимической реакции, а потенциал мембранных электродов - за счет реакции ионного обмена на границе раздела фаз и изменения вследствие этого концентрации потенциалобразующих ионов. Первая группа электродов обладает электронной проводимостью, вторая - ионной. Металлические электроды, в свою очередь, делятся на активные и инертные. Ионы активных электродов непосредственно участвуют в электрохимической реакции (например, медный и цинковый электроды). Инертные электроды не участвуют в электрохимической реакции, а выполняют функцию переносчиков электронов между находящимися в растворе окисленной и восстановленной формами сопряженной ред-окс пары. Поэтому их иногда рассматривают как окислительно-восстановительные электроды.

Расчет и измерение электродного потенциала. Потенциал любого электрода зависит от активности (концентрации) ионов, которые участвуют

в электродной реакции, в соответствии с уравнением Нернста:

$$E_{\text{ox/red}} = E^0_{\text{ox/red}} + RT \cdot \ln(a_{\text{ox}}/a_{\text{red}})/(nF), \quad (1)$$

где n – количество электронов, участвующих в электродной реакции;

R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$);

T - абсолютная температура, град. Кельвина;

F - число Фарадея ($F=96500 \text{ Кл/моль-экв}$);

E^0 – стандартный электродный потенциал ред-окс системы, В;

\ln – натуральный логарифм, равный $2,303 \lg 10$;

a_{ox} , a_{red} - активность окисленной и восстановленной форм ред-окс системы.

При нормальной температуре ($T = 298,15 \text{ К}$) с учетом численных значений постоянных величин уравнение Нернста может быть преобразовано следующим образом:

$$E_{\text{ox/red}} = E^0_{\text{ox/red}} + 0,059 \cdot \lg(a_{\text{ox}} / a_{\text{red}}) / n \quad (2)$$

Активные электроды подразделяются на электроды первого и второго рода. Потенциал электродов первого рода зависит от активности либо только катиона металла (например, серебряный Ag/Ag^+ , медный Cu/Cu^{2+} и др.), либо только аниона. Они бывают металлические и газовые. Потенциал электродов второго рода обратим как по отношению к катиону, так и аниону (например, хлорсеребряный электрод). Мембранные электроды делятся на группы:

- стеклянные;
- твердые с гомогенной или гетерогенной мембраной;
- жидкостные;
- газовые;
- электроды для измерения активности биологических веществ.

Электрод 1-го рода — это металл, опущенный в раствор своей соли. Например, $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$; $\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}}$. Для электродов 1-го рода уравнение Нернста записывается следующим образом:

$$E = E_0 + 0,059/n \cdot \lg [\text{Me}^{n+}], \quad (3)$$

где Me^{n+} — потенциалоопределяющий ион.

Электрод 2-го рода — это металл, покрытый слоем своего трудно растворимого соединения и опущенный в раствор соли. Самым распространенным электродом этого вида является *хлорсеребряный электрод*, состоящий из серебряной проволоки покрытой слоем соли AgCl и опущенной в насыщенный раствор KCl.

Схема хлорсеребряного электрода:



При его работе протекает полуреакция: $\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$.

Потенциал данного электрода рассчитывается по уравнению:

$$E = E^\circ - 0,0592 \lg [\text{Cl}^-]. \quad (4)$$

Газовые электроды — это электроды, в которых газы выступают в роли окислителей или восстановителей.

Важнейшим является *водородный электрод*, состоящий из платиновой пластинки, опущенной в раствор соляной или серной кислоты. Водород, подаваемый в раствор под давлением 1 атм, адсорбируется на губчатой платине (рис. 4).

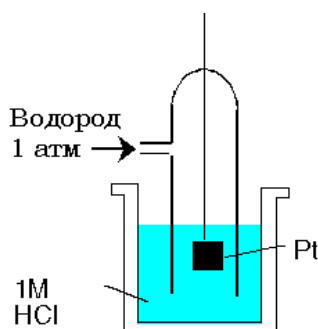
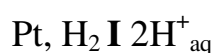


Рис. 4. Устройство водородного электрода



При работе электрода протекает полуреакция: $2 \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$.

Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал водородного электрода можно по уравнениям:

$$E = E^\circ + 0,0592 \cdot \lg [\text{H}^+] \text{ или } E = - 0,0592 \text{ рН}, \quad (5)$$

т.к. стандартный потенциал водородного электрода принят равным нулю ($E = 0$).

Ионоселективные электроды (ИСЭ) — это электроды, позволяющие определять содержание определенного иона в исследуемом растворе, содержащем смесь различных ионов.

Примером является *стеклянный электрод с водородной функцией*, применяемый для потенциометрического определения pH растворов (рис. 5).

Главной частью данного электрода является стеклянная мембрана, проницаемая только для катионов водорода H^+ . Внутри содержится миниатюрный хлорсеребряный электрод, выполняющий роль токовода.

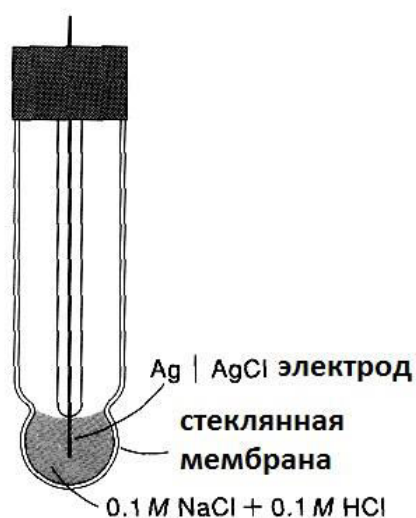


Рис. 5. Устройство стеклянного электрода с водородной функцией

Схема стеклянного электрода с водородной функцией выглядит следующим образом: $Ag, AgCl \parallel HCl \parallel$ стеклянная мембрана.

Из-за различного содержания катионов водорода H^+ во внутреннем и исследуемом растворах на поверхности мембраны возникает потенциал, равный:

$$E = E^{\circ} + 0,059 \lg [H^+] \text{ или } E = E^{\circ} - 0,059 \text{ pH.} \quad (6)$$

Принцип работы приборов для измерения pH основан на измерении электродвижущей силы гальванического элемента, состоящего из электрода сравнения с известной величиной потенциала и индикаторного электрода, потенциал которого обусловлен концентрацией ионов водорода в испытуемом растворе.

Гальванический элемент, предназначенный для измерения pH, состоит из стеклянного электрода (измерительного) и хлорсеребряного электрода (вспомогательного):

Ag, AgCl | HCl | стеклянная мембрана || Исследуемый. р-р | KCl (нас.) | AgCl, Ag

Стеклянный электрод с водородной функцией / Хлорсеребряный электрод

ЭДС данного гальванического элемента зависит от концентрации ионов H^+ в исследуемом растворе.

Величина ЭДС фиксируется при помощи потенциометра, называемого рН-метром.

Для измерения рН существуют приборы: рН-метр 340, ионо-метр ЭВ-74, иономер-130, портативные рН-метры, цифровые рН-метры и др. Все приборы для измерения рН состоят из двух основных элементов — измерительного прибора, шкала которого градуирована в единицах рН, с устройством для автоматической компенсации температуры и устройством для настройки и калибровки прибора по буферным растворам; а также штатива с укрепленными электродами. В современных портативных, цифровых рН-метрах вместо системы электродов используется один специальный ионоселективный электрод.

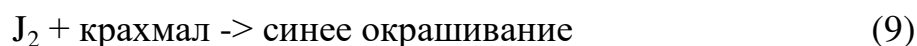
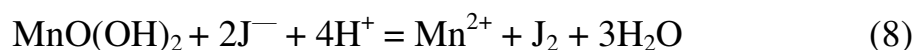
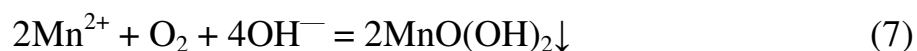
Амперометрические датчики растворенного кислорода – необходимые приборы для определения важного показателя качества воды и его контроля. Сейчас мониторинг технологических процессов на предприятиях разного типа немислим без таких устройств как **газоанализаторы кислорода**.

Приборы обладают функциями, необходимыми для контроля жидкостной среды, предотвращения раннего старения оборудования и определения качества воды.

Атмосфера на 20,95% состоит из кислорода, водная среда планеты насыщена 88% O_2 , а 47,4% элемента приходится на состав твёрдой массы земной коры. При взаимодействии кислорода с любым другим элементом из таблицы Менделеева, образуется оксид. Ни одно предприятие, в основе которого задействованы химические технологии, не может обходиться без устройств, способных измерять уровень кислорода в жидкостной среде. Это такие отраслевые организации как металлургия (цветная и чёрная), фармацевтика, электростанции (ТЭЦ, ГРЭС, АЭС), пищевое производство, службы, отвечающие за охрану окружающей среды, медицина и нефтепромышленность. Стоит отметить, что газоанализаторы кислорода применяются не только для природной и питьевой, но и для сточной вод, а именно принимают участие в контроле процесса очистки. Измерение уровня кислорода в воде также является частью анализа, который указывает на биохимическое потребление O_2 , то есть определяет качество жидкости.

Чтобы выявить концентрацию кислорода в воде, чаще всего используют метод А.Винклера (Winkler), йодометрическое титрование. Процедура титрования исторически является первым методом определения концентрации кислорода в воде. При этом окисляется йод, количество

которого пропорциональное количеству связанного кислорода. Чтобы оттитровать йод, который выделился в процессе реакции, используют раствор тиосульфата натрия. Индикатором служит крахмал. Чистота результатов реакции зависит от присутствия в воде примесей активного типа (железо, сульфиды, нитриты). Образец воды обрабатывают сульфатом марганца, гидроксидом калия и йодидом калия с образованием гидроксида марганца, $Mn(OH)_2$. Кислород в воде реагирует с $Mn(II)$, переводя его в $Mn(III)$. Нестабильный $Mn(III)$ затем реагирует с другой молекулой O_2 , переходя в $Mn(IV)$. Для фиксации реакции в раствор добавляют сильную кислоту (серную или соляную), переводят осадок $MnO(OH)_2$ в сульфат марганца, при этом $MnO(OH)_2$ действует как окисляющий агент на йод, I_2 . Этот йод — стехиометрически эквивалентен растворенному кислороду в образце, его титруют тиосульфатом натрия или фениларсиноксидом с крахмалом. Крахмал нужен для более точного определения окончания реакции:



Метод имеет многочисленные помехи, которые вносят ионы нитрита, двух и трехвалентные ионы железа, взвешенные частицы и органика. Он показывает завышенные значения растворенного кислорода в аноксической среде и заниженные значения в гипероксичной среде, потому что проба воды и сами реагенты испаряются во время работы.

Чтобы повысить скорость определения концентрации растворённого кислорода, используют газоанализатор кислорода (рис.6). Дело в том, что прямое йодометрическое титрование Винклера хоть и является стандартным методом, а его модификации помогают упростить анализ жидких растворов, провести исследование на определение концентрации кислорода с уклоном на оперативность в полевых условиях почти невозможно. Именно поэтому применение специального устройства в данном случае вполне целесообразно.



Рис.6. Анализатор кислорода «Марк 303» (общий вид)

Измерители растворенного кислорода используются для определения пригодности для обитания флоры и фауны различных природных или искусственных водоёмов, озёр, прудов или аквариумов. Они применяются для исследований водных сред различных источников, включая скважины, и др. Также устройства часто используются для контроля сточных вод. Бывают лабораторные измерители растворённого кислорода и портативные. Все устройства обеспечивают выполнение не только простых задач, но и более специфических. Для этих целей устройства способны работать в следующих режимах:

- разовое измерение
- непрерывное измерение
- измерение по таймеру

Возможен длительный контроль тестируемых образцов, для чего применяются специальные штативы разных конструкций, а также мешалки для помешивания растворов. Некоторые мешалки имеют функцию подогрева, а некоторые встроены в платформу штативов. Штативы бывают

обычные прямые, а бывают гибкие, все штативы имеют три гнезда для электродов, из которых два на 16 миллиметров и один на 13. Так одновременно может использоваться три электрода. Измерители растворённого кислорода используют новый тип электрода со специальным калибровочным колпачком – требуется всего 3-5 минут для поляризации электрода. Чувствительная мембрана может быть легко заменена. В устройствах также выполняются компенсации:

- температурная

- солёности

-атмосферного давления.

Современные устройства для измерения активного кислорода принадлежат к четвёртому поколению электрохимических приборов с возможностями автоматической калибровки и снабжены интерфейсом RS-232. Также устройства снабжены часами, памятью на 300 групп с датой-временем измерения и функцией самодиагностики для выявления нарушений в работе. А портативные модели поставляются в компактном чемодане для удобного хранения и транспортировки самого устройства и всех необходимых принадлежностей, включая датчик с кабелем и батареей.

Принцип работы рассмотрим на примере кислородомера стационарного, проводящего длительный мониторинг среды. В анализе используется электрохимический метод. Датчик имеет мембрану, пропускающую кислород к датчику. При погружении мембраны в жидкость, кислород попадает в датчик, и на его электродах появляются электрические токи, пропорциональные содержанию кислорода. На основе параметров этих токов цифровые преобразователи прибора высчитывают показатель концентрации и преобразуют его в стандартные выходные сигналы.

На рис. 7 показано устройство электрода в газоанализаторе кислорода. В пластмассовом цилиндрическом корпусе 1 имеются сквозные отверстия для проводников, в которых находятся индикаторный (рабочий) электрод 2 из платины и электрод сравнения 3 из серебряных проволок, концы которых покрыты пастой из хлорида серебра. Нижний конец корпуса обтягивают газопроницаемой полимерной мембраной 4 из полипропилена (тефлона, полиэтилена, фторопласта, целлофана и т.п.), которую механически фиксируют на корпусе с помощью резинового кольца 5. В пространство между электродами и мембраной залит водный раствор хлорида кальция 6. Извне мембрана 4 контактирует с контролируемой средой 7. Это может быть как жидкость, так и газ.

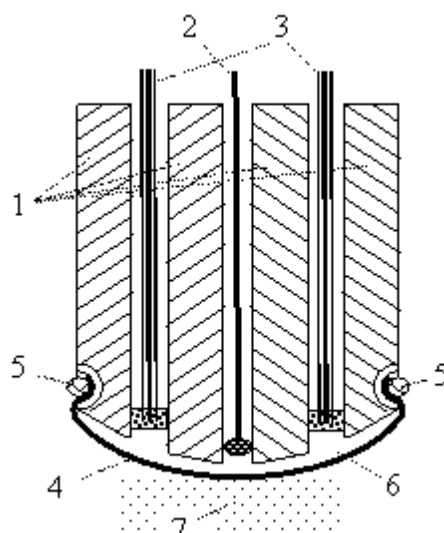


Рис. 7. Устройство электрода в газоанализаторе кислорода

Если в контролируемой среде кислорода нет, то при подаче напряжения между электродом сравнения (анод) и рабочим электродом установившийся стационарный ток очень слаб. При наличии в контролируемой среде кислорода его молекулы диффундируют сквозь мембрану 4 и через раствор 6. Когда они достигают индикаторного электрода 2, то, благодаря каталитическим свойствам платины, здесь происходит реакция восстановления:



вследствие которой ток через электрохимический элемент значительно возрастает. Стационарный ток линейно зависит от концентрации кислорода в контролируемой среде. Специально подбирая материал электродов, состав внутреннего электролита, электродное напряжение, удается построить амперометрические сенсоры подобной конструкции также для определения концентраций таких газов, как хлор, сероводород, сернистый газ, водород, угарный газ, оксиды азота и т.д. Вследствие потребления кислорода катодом и необходимостью диффузии кислорода через мембрану для точности измерений следует поддерживать достаточный поток свежей воды. Загрязнение воды маслами и другими полимерами снижает диффузию и искажает результаты.

С течением времени мембрана разрушается, электролит становится грязным, а электроды расходуются до такой степени, что не реагируют на присутствие кислорода. Промышленные современные разработки оснащены компенсирующими устройствами.

Различные модификации современных анализаторов кислорода

отличаются уровнем чувствительности, среднеквадратическим отклонением и диапазоном проведения измерений. Особенно ценится в модифицированных приборах линейность исследования – это точное снятие показателей на протяжении длительного времени.

Газоанализатор кислорода имеет высокие эксплуатационные характеристики, приемлемую скорость калибровки и обладает незаменимыми техническими характеристиками. Качество прибора обуславливается повышенной эффективностью химических исследований.

Основные достоинства устройств измерения кислорода:

- Оперативно анализируют степень концентрации растворенного кислорода в полевых условиях, что было невозможно при старых методах (Винклера и модификаций)
- Удобство в эксплуатации и высокие характеристики, повышающие эффективность исследований

К недостаткам можно отнести:

- Возможный износ зондов в процессе деятельности
- Узкая направленность применения

В промышленной среде активно используются следующие газоанализаторы кислорода:

Из серии АНКАТ-7655:

- АНКАТ-7655-02. Примечателен неограниченным сроком использования сенсора и низкой погрешностью. Анализатор стойкий к повышению температуры жидкой среды, имеет возможность связываться с ПЭВМ посредством интерфейсов RS485/RS232. Надёжный в использовании, понятный интерфейс.
- АНКАТ-7655-03. Оборудован вечным датчиком с неограниченным сроком службы. Применяется с контроллером БПС-21М для организации газоаналитической системы химического анализа жидкости.
- АНКАТ-7655-04. Цифровая версия мини-анализатора, используемая для массового снятия основных показаний. Устойчив к разным факторам, воздействующим на жидкость.

Для работы в особых условиях рекомендуется кислородомер, способный измерять температуру. Один из таких – AnaCONT LED. Он измеряет концентрацию и температуру с точностью до 0,5 % и 0,5°C соответственно. Адаптирован к промышленным АСУТП, имеет выход 4...20 мА, цифровой HART, силовое реле. Доступно взрывобезопасное исполнение. Исполняется в компактном и раздельном

вариантах.

Оксиметр (кислородный анализатор) - профессиональный прибор, измеритель растворенного кислорода в воде, жидких средах. Обладает автоматической температурной компенсацией, компенсацией высоты над уровнем моря и солесодержания, а также калибровкой по воздуху. Его легко использовать – достаточно просто включить кнопкой. За несколько секунд на экране появится результат. Показатели выводятся в процентах, в мг/л. В комплект входят сменные мембраны, позволяющие проводить исследования без перерывов на сервисное обслуживание.

Качественное оборудование обеспечивает корректное измерение при различных температурах на различной высоте над уровнем моря даже в соленой воде (рис. 8).

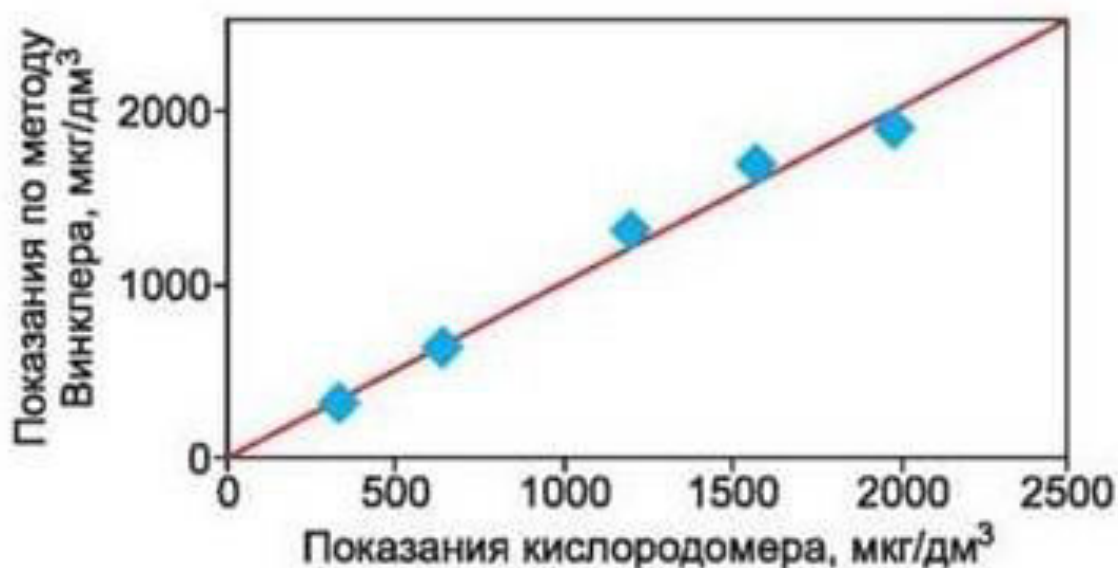


Рис. 8. Связь показаний кислородомера и содержания растворенного кислорода

Контрольные вопросы и задания

1. Охарактеризовать метод потенциометрического анализа (основы метода, главные направления применения).
2. Дать определение терминам: электрод, электрохимическая реакция, электрохимическая ячейка. Описать процесс возникновения потенциала на границе раздела фаз металлический электрод-раствор. Представить уравнение Нернста.
3. Дать определение стандартного электродного потенциала. Описать конструкцию и назначение стандартного водородного электрода, а также способ измерения стандартного электродного потенциала.

4. Основные принципы классификации электродов (по назначению, по механизму возникновения потенциала). Привести примеры.
5. Охарактеризовать анализ растворенного в воде кислорода как метод амперометрических исследований.

Библиографический список

1. <http://aquavitro.org/2017/11/11/opredelenie-kisloroda-v-vode/>
2. Галушко В.В. и др. Основы экологии и охраны природы: руководство к лабораторным работам. – СПб.: Изд-во СПХФА, 2005.-188 с.
3. Комиссаренков А.А., Пругло Г.Ф., Федоров В.А. Потенциометрия: учебно-методическое пособие/ СПбГТУРП.-СПб., 2013.-64 с.
4. ГОСТ 26423-85 . Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки.
5. ПНД Ф 14.1:2.101-97. Методика выполнения измерений массовой концентрации растворенного кислорода.

4.ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Фотометрические методы анализа основаны на измерении поглощения света веществом. Спектры этого поглощения определяются разностью энергий между энергетическими уровнями при переходе электрона с нижнего уровня на верхний. В случае молекулярного состава вещества эти уровни зависят от свойств входящих в него молекул, а также вероятностями перехода между уровнями. Разность энергий определяет длину волны, на которой происходит поглощение света, вероятность перехода - коэффициент поглощения света веществом. Молекулярные группы, поглощающие свет, называют хромофорами. Свойство атомов и молекул поглощать свет с определенной длиной волны, характерной для данного вещества, широко используется для качественных и количественных исследований его состава. Для регистрации спектров поглощения используются фотометры и спектрофотометры.

При прохождении через вещество свет поглощается:

$$I = I_0 e^{-kcl} \quad , \quad (12)$$

где: I_0 - интенсивность входящего пучка излучения I - интенсивность пучка света после прохождения через раствор, $e \sim 2,72$ - основание натурального логарифма, k - коэффициент пропорциональности, характерный для данного

вещества и для данной длины волны; l – толщина поглощающего слоя; c – концентрация вещества, поглощающего свет. Оптическую плотность (светопоглощение) D можно определить по формуле:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T}, \quad (13)$$

где T – коэффициент пропускания света веществом, %.

Фотометрические методы анализа благодаря низкому пределу обнаружения используются для определения низких значений концентраций примесей в природных, питьевых, сточных водах. Например, в питьевой воде фотометрическим методом определяют содержание алюминия, никеля, свинца, железа, марганца, меди, цинка, нитритов, нормируемых по их влиянию на токсикологические и органолептические свойства воды. Приборы, на которых выполняются эти анализы, разделяются на несколько групп. Первые – для изучения спектров поглощения веществ, состоящих из молекул (например, представляющие собой водные растворы) называются фотоэлектроколориметрами. Рассмотрим три наиболее простые и наиболее ранние по выпуску, но часто встречающиеся в отечественных лабораториях модели.

Колориметр фотоэлектрический ФЭК-56М

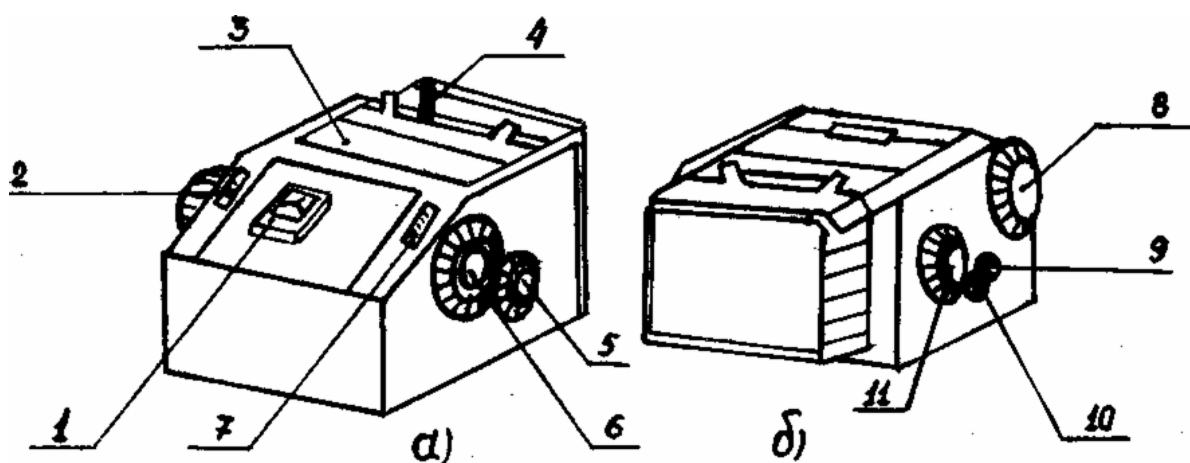


Рис. 9. Общий вид прибора ФЭК–56М:

а – вид спереди; б – вид сзади

В основе работы прибора лежит принцип измерения коэффициентов пропускания (от 5 до 100 %) и оптической плотности (от 0 до 1,3) жидкостных растворов и твердых тел в отдельных участках диапазонов волн 315...980 нм, выделяемых светофильтрами. Погрешность прибора при измерении коэффициента пропускания не превышает ± 1 %. Основными узлами прибора являются: светофильтры; кюветодержатель, измерительные шкалы с отсчетными барабанами; микроамперметр; блок питания (рис.9).

Светофильтры. В диск, укрепленный на задней стенке корпуса прибора, вмонтированы девять стеклянных светофильтров. В световой пучок каждый светофильтр включается рукояткой 11. Цифры на шкале рукоятки показывают, какой светофильтр включен. Рабочее положение каждого светофильтра фиксируется. Световой пучок, проходящий через светофильтры, включается рычажком 4.

Кюветодержатель. На верхней панели прибора имеется крышка 3, под которой располагается узел кюветодержателя. В левой его части имеется гнездо для одной кюветы, в правой – для двух кювет. Кюветы переключаются в световой пучок поворотом рукоятки 5 до упора. Кюветы имеют расстояния между рабочими гранями 50, 30, 20, 10, 5, 3, 1 мм и выбираются в соответствии с методикой определения концентрации вещества.

Измерительные шкалы с отсчетными барабанами. Слева и справа на передней наклонной панели расположены измерительные шкалы 2 и 7, соединенные соответственно с отсчетными барабанами 8 и 6. Каждая шкала имеет черную и красную части. Черная соответствует шкале коэффициента пропускания, T (в процентах), красная, D - оптической плотности (в долях). Отсчетные барабаны, перекрывая световой пучок, вызывают изменение величины тока в фотоэлементах, вследствие чего происходит отклонение стрелки на шкале микроамперметра 1.

Микроамперметр. Между измерительными шкалами расположен микроамперметр. Вращением барабанов 8 и 6 стрелка микроамперметра в момент равенства фототоков устанавливается на «0».

Блок питания. Блок питания соединен с прибором через штепсельный разъем и содержит следующие узлы: стабилизатор, выпрямительную часть, дроссель. На вилке, посредством которой блок питания включается в сеть 220 В, имеется заземляющий контакт.

Порядок проведения измерений прибором ФЭК–56М

1. Включить прибор и прогреть его в течение 30 мин. Световые пучки во время прогрева должны быть скрыты шторками (рычажок 4 должен находиться в правом положении).
2. Установить вращением барабана 11 светофильтр с заданным номером.
3. Наполнить две кюветы растворителем и одну – рабочим раствором (исследуемым раствором) до меток на боковой поверхности. Наличие загрязнений или капель растворов на рабочих поверхностях кювет недопустимо.
4. Установить кюветы в кюветодержатель: в левое гнездо – кювету с растворителем, в правое – кюветы с исследуемым раствором и растворителем.
5. Вывести электрический ноль прибора. Для этого рукояткой 10 добиться, чтобы стрелка микроамперметра установилась на «0». Рукоятку 9, регулирующую чувствительность прибора, поставить в среднее положение.
6. В правый пучок света поместить кювету с исследуемым раствором, вращая рукоятку 5. Правым барабаном 6 установить риску на шкале 7 на отметке «100» (черная) или «0» (красная). Открыть шторки рычажком 4. Вращая левый барабан 8, добиться установления стрелки микроамперметра на отметке «0».

ВНИМАНИЕ! Для предотвращения повреждения прибора шторки открывать (рычажком 4) только на время проведения измерения оптической плотности или коэффициента пропускания и во время настройки прибора (подготовки прибора к работе). Время работы прибора с открытыми шторками должно быть минимальным.

7. В правый пучок света поместить кювету с растворителем (вращая рукоятку 5). Стрелка микроамперметра должна отклониться. Вращая правый измерительный барабан 6, установить стрелку 1 вновь на отметку «0». После этого отсчитать по правой измерительной шкале величину коэффициента пропускания (черная) или оптической плотности (красная).
8. Определить на ФЭК–56М оптическую плотность (или коэффициент пропускания) каждой из десяти калибровочных пробирок, используя кюветы на 20 мл светофильтр (соответствующий № на рукоятке 8). Данные занести в таблицу. В контрольную кювету влить поочередно, начиная с самой прозрачной, все десять исследуемых образцов. На основании полученных данных построить калибровочный график, откладывая по горизонтальной оси (ось X) известные концентрации, а по вертикальной оси (ось Y) –

полученные значения оптической плотности (или коэффициента пропускания).

9. Определив для каждой пробы оптическую плотность (или коэффициент пропускания) раствора, по калибровочному графику определить концентрацию в миллиграммах на литр.

Фотоэлектроколориметр КФК-2.

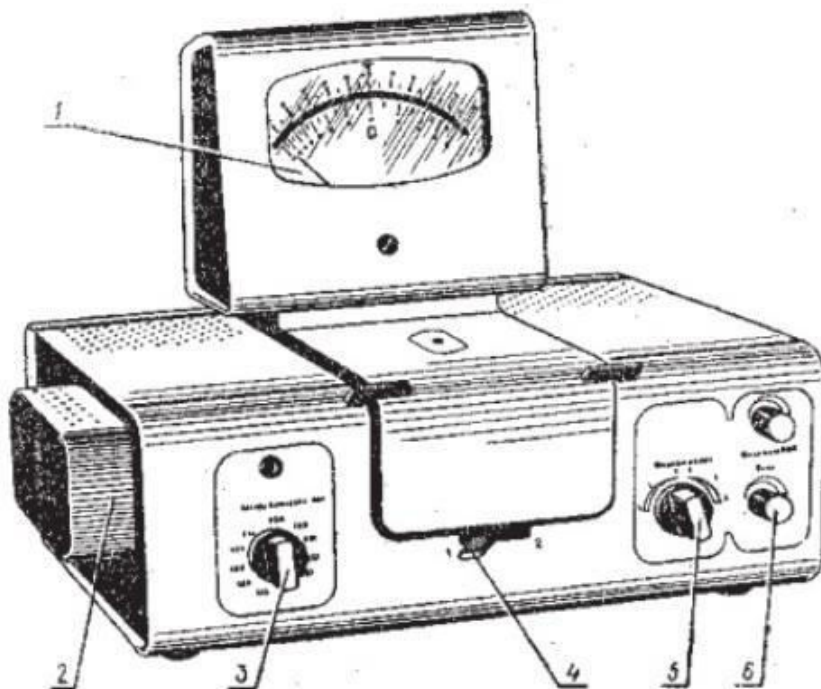


Рис. 10. Фотоэлектроколориметр КФК-2, назначение деталей.

Порядок проведения измерений прибором КФК-2. (рис. 10)

1. Проверить заземление прибора. Включить источник света 2.
2. Прибор прогреть 15 минут (кюветное отделение 4 должно быть открыто).
3. Установить исследуемую пробу и контроль в кюветное отделение 4.
4. Рукояткой 3 установить длину волны. При измерении со светофильтрами 315, 364, 400, 440, 490, 540 нм, отмеченными на лицевой панели колориметра черным цветом, ручку "чувствительность" 5 устанавливать в одно из положений "1" ("2", "3"), отмеченных на лицевой панели также черным цветом. Установить ручки 6 "точно" и ручку "установка 100 грубо" в крайнее левое положение.
5. В световой пучок поместить кювету с контрольным раствором.
6. Закрывать крышку кюветного отделения 4.
7. Ручками «чувствительность» 5 и «установка 100 грубо» и «точно» 6

- установить отсчет 100 по шкале 1 колориметра. Ручка «чувствительность» 5 может находиться в одном из трех положений.
8. Затем поворотом ручки кювету с контрольным раствором заменить на кювету с исследуемым раствором, находящимся в кюветном отделении 4.
9. Снять отсчет по шкале колориметра 1, соответствующий коэффициенту пропускания исследуемого раствора в процентах или оптической плотности в экстинкциях.
10. Измерение проводить 3-5 раз и взять среднее из полученных значений.
11. Построить калибровочный график и определить искомое значение концентрации.
12. Кюветы вынуть, прибор выключить, протереть кюветное отделение.
13. Кюветы промыть дистиллированной водой, затем этанолом и высушить.

Фотоэлектроколориметр КФК-3

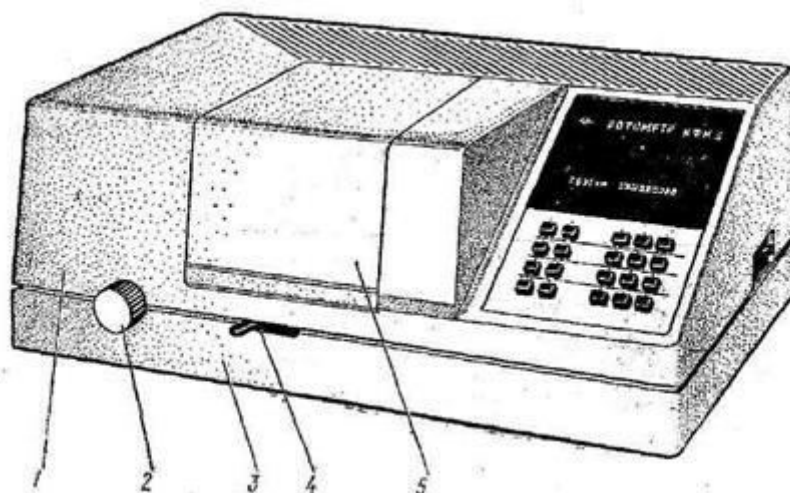


Рис. 11. Фотоэлектроколориметр КФК-3

Фотометр КФК-3 (рис. 11) выполнен в виде одного блока и снабжен микропроцессорной системой, которая состоит из двух печатных плат, соединенных между собой разъемом. К фотометру система подсоединяется через разъем. Клавиатура и цифровые табло системы выходят на переднюю панель фотометра.

На металлическом основании 3 закреплены узлы фотометра, которые закрываются кожухом 1. Кюветное отделение 5 закрывается съемной крышкой. В фотометр входят фотометрический блок 2, блок питания 3, микропроцессорная система 4. В фотометрический блок входят: осветитель, монохроматор, кюветное отделение, кюветодержатель, фотометрическое устройство. Монохроматор

служит для получения излучения заданного спектрального состава и состоит из корпуса, узла входной щели, сферического зеркала, дифракционной решетки, узла выходной щели и синусного механизма. Ручка 2 (рис 7.) служит для поворота дифракционной решетки и установки требуемой длины волны в нанометрах. Кюветное отделение 5 (рис. 11) представляет собой корпус, который с помощью болтов крепится к корпусу монохроматора. В кюветодержатель устанавливают кюветы с растворителем (контрольным раствором) и исследуемым раствором и помещают их в кюветное отделение 5. Ввод в световой пучок одной или другой кюветы осуществляется поворотом рукоятки 4 до упора влево или вправо. При установке рукоятки до упора влево в световой пучок вводится кювета с растворителем, при установке рукоятки до упора вправо в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. При открытой крышке кюветного отделения шторка перекрывает световой пучок.

Порядок проведения измерений прибором КФК-3

1. Включить прибор тумблером «сеть», загорится индикаторная лампочка.
2. Открыть крышку кюветного отделения и прогреть прибор не менее 30 минут.
3. При открытой крышке нажать кнопку «пуск» и через 5 секунд нажать кнопку «нуль».
4. Плавным вращением ручки установить заданную длину волны.
5. В первую кювету залить раствор сравнения и установить ее в кюветное отделение в дальнее гнездо кюветодержателя.
6. Во вторую кювету залить исследуемый раствор и установить ее в ближнее гнездо кюветодержателя.
7. Поворотом рукоятки влево на кюветном отделении установить кювету с раствором сравнения в световой пучок, и закрыть крышку кюветного отделения.
8. Нажать клавишу «Г» и через 10 секунд клавишу «Е», на табло «измерение» должно высветиться «0,000 ±0,002», если отклонение больше, то повторить нажатие клавиш «Г» и «Е».
9. Открыть крышку и нажать клавишу «НУЛЬ».
10. Закрыть крышку и нажать клавишу «Е».
11. Поворотом рукоятки вправо на кюветном отделении установить кювету с исследуемым раствором в световой пучок.
12. Отсчет на табло, справа от мигающей запятой, укажет на оптическую плотность исследуемого раствора.

Широко распространен метод фотометрического анализа веществ, которые для этого подвергаются атомизации. В данном случае изучают спектры поглощения (атомно-адсорбционный анализ) или спектры излучения (эмиссионный анализ) свободных атомов.

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) — распространённый в аналитической химии объектов окружающей среды инструментальный метод (современные методики атомно-абсорбционного определения позволяют определить содержание почти 70 элементов Периодической системы) по атомным спектрам поглощения (абсорбции) для определения содержания металлов в растворах их солей: в природных и сточных водах и прочих растворах.

Прибором для ААС служит атомно-абсорбционный спектрометр, основными элементами которого являются источник света, атомизатор, спектральный прибор и электронная система. Определение содержания элемента в пробе проводят с использованием экспериментально установленной функциональной зависимости между аналитическим сигналом и концентрацией элемента в градуировочном растворе. Существуют два основным метода атомизации, широко применяемых на практике - пламенный и электротермический (непламенный).

Пламенная атомизация характеризуется тем, что источником высокой температуры служит пламя. Атомизатор представляет собой горелку, в которую непрерывно подаются горючие газы в смеси с окислителями. В атомизатор с помощью форсунки-распылителя подаётся анализируемый раствор.

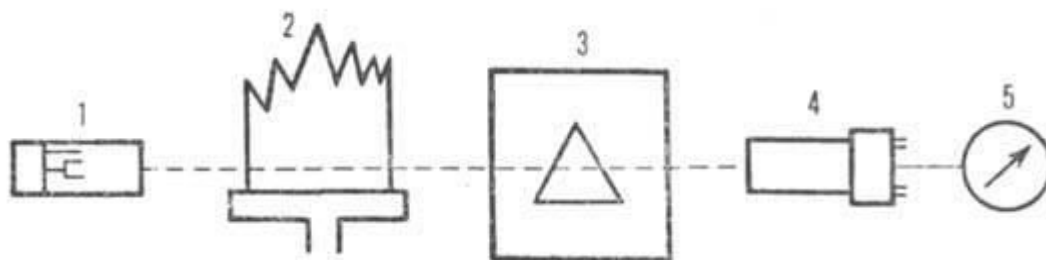


Рис. 12. Принципиальная схема пламенного атомно-абсорбционного спектрометра: 1-источник излучения; 2-пламя; 3-монохроматор; 4-фотоумножитель; 5-регистрирующий или показывающий прибор

Метод электротермической атомизации был разработан Борисом Львовым, который в 1959 году сконструировал первый непламенный атомизатор — графитовую кювету, а в 1961 году опубликовал данные о её аналитических возможностях. Данный метод характеризуется тем, что атомизатором служит графитовая печь (трубка, длиной 50 мм и внутренним диаметром 4—5 мм), которая нагревается электрическим током большой силы. Анализируемое вещество вводится на торец графитового электрода, который после высушивания нанесённой капли подаётся в предварительно нагретую графитовую печь через коническое отверстие в её стенке. В момент соприкосновения электрода с трубкой происходит дополнительный разогрев электрода мощным дуговым разрядом, зажигаемым между внешним концом

введённого в печь электрода с пробой и вспомогательным электродом. В итоге внутри печи происходит эффективная атомизация вещества.

Источником линейчатого излучения в спектрометрах чаще всего служат одноэлементные лампы с полым катодом, заполняемые неоном. Для определения некоторых легколетучих элементов (Cd, Zn, Se, Te и др.) удобнее пользоваться высокочастотными безэлектродными лампами.



Рис. 13. Общий вид атомно-адсорбционного спектрофотометра с пламенной атомизацией

Контрольные вопросы и задания

1. Объяснить сущность процесса взаимодействия вещества с электромагнитным излучением. Представить процесс поглощения света с точки зрения изменения внутренней энергии исследуемого вещества.
2. Представить закон Бугера-Ламберта-Бера в линейном и степенном виде, связь оптической плотности с пропусканием.
3. Описать метод молекулярно-абсорбционной фотометрии. Характеристика молекулярных спектров поглощения. ИК и УФ спектроскопия (количественный и качественный анализ этими методами).
4. Описать метод атомно - абсорбционной спектроскопии. Перечислить способы атомизации вещества. Электротермическая атомизация. Пламенно-эмиссионная спектроскопия. Различие между атомно – абсорбционной и пламенно-эмиссионной. Преимущества и недостатки методов.
5. Основные узлы приборов абсорбционной спектроскопии.

Библиографический список

1. Пругло Г.Ф., Комиссаренков А.А., Федоров В.А. Оптические методы анализа: учебно-методическое пособие / СПбГТУРП. – СПб., 2010. -52 с.
2. М-02-2406-13. Определение элементов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках атомно-адсорбционным методом.
3. ПНДФ 16.1:2:2.2:3.52-08. Методика выполнения измерений массовой концентрации кислоторастворимых форм фосфат-ионов в почвах, грунтах, донных отложениях, отходах производства и потребления фотометрическим методом с аммонием молибденовокислым.
4. М-МВИ-80-2008. Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-адсорбционной спектрометрии.

5. ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматография в настоящее время является наиболее широко используемым методом исследования объектов окружающей среды. Хроматографический метод был предложен в 1903 году русским ученым М.С. Цветом. Хроматография – это метод разделения и определения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной. Неподвижной (стационарной) фазой служит твердое пористое вещество (часто его называют сорбентом) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу, иногда под давлением. Компоненты анализируемой смеси (сорбаты) вместе с подвижной фазой передвигаются вдоль стационарной фазы. Ее обычно помещают в стеклянную или металлическую трубку, называемую колонкой. В зависимости от силы взаимодействия с поверхностью сорбента (за счет адсорбции или по какому-либо другому механизму) компоненты будут перемещаться вдоль колонки с разной скоростью. Одни компоненты останутся в верхнем слое сорбента, другие, в меньшей степени взаимодействующие с сорбентом, окажутся в нижней части колонки, а некоторые и вовсе покинут колонку вместе с подвижной фазой (такие компоненты называются неудерживаемыми, а время их удерживания определяет “мертвое время” колонки). Таким образом, происходит быстрое разделение сложных смесей компонентов.

Следует подчеркнуть следующие достоинства хроматографических методов:

1. Разделение носит динамический характер, причем акты сорбции-десорбции разделяемых компонентов повторяются многократно. Этим обусловлена значительно большая эффективность хроматографического разделения по сравнению со статическими методами сорбции и экстракции.
2. При разделении используют различные типы взаимодействия сорбатов и неподвижной фазы: от чисто физических до хемосорбционных. Это обуславливает возможность селективного разделения широкого круга веществ.
3. На разделяемые вещества можно накладывать различные дополнительные поля (гравитационное, электрическое, магнитное и др.), которые, изменяя условия разделения, расширяют возможности хроматографии.
4. Хроматография – гибридный метод, сочетающий одновременное разделение и определения нескольких компонентов.
5. Хроматография позволяет решать как аналитические задачи (разделение, идентификация, определение), так и препаративные (очистка, выделение, концентрирование).

Решение всех этих задач можно сочетать, выполняя их в режиме “on line”.

Многочисленные методы классифицируются по агрегатному состоянию фаз, механизму разделения и технике проведения разделения. Хроматографические методы различаются по способу проведения процесса разделения на:
-фронтальный;
-вытеснительный;
-элюентный.

Для решения аналитических задач используется элюентный метод, который реализуется при непрерывной подаче подвижной фазы (жидкости или газа). Он имеет следующие достоинства: дает наиболее полное разделение, поскольку зоны сорбатов разделены зонами элюента; сорбент непрерывно регенерируется; параметры удерживания хорошо воспроизводимы. Элюентная хроматограмма, являющаяся зависимостью сигнала прибора (ось ординат) от времени или объема подвижной фазы (ось абсцисс), представляет собой совокупность пиков разделяемых компонентов. Обычно отдельный пик представляет собой гауссову кривую. Типичная хроматограмма приведена на рис. 14.

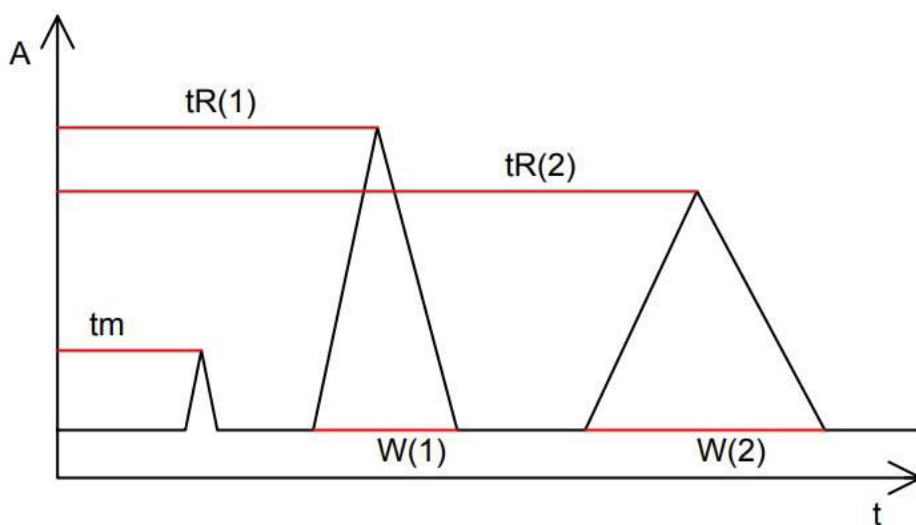


Рис. 14. Типичная хроматограмма смеси при элюентном методе

Рассмотрим основные хроматографические параметры, характеризующие поведение вещества в колонке. Время от момента ввода анализируемой пробы до момента регистрации максимума хроматографического пика называют временем удерживания и обозначают – tR . Время удерживания складывается из двух составляющих – времени

пребывания веществ в подвижной фазе (t_m) и времени пребывания в неподвижной фазе (t_s) Значение t_m фактически равно времени прохождения через хроматограф несорбируемого компонента. Значение t_R не зависит от количества пробы, вводимой в колонку, но зависит от природы вещества и сорбента (если изотерма сорбции вещества линейна), а также от упаковки сорбента и может меняться от колонки к колонке. Поэтому для характеристики истинной удерживающей способности колонки следует ввести исправленное время удерживания $R t'$:

$$R t' = t_R - t_m, \quad (12)$$

Часто для характеристики удерживания используют удерживаемый объем – V_R – объем подвижной фазы, который нужно пропустить через колонку с определенной скоростью, чтобы элюировать вещество:

$$V_R = F \cdot t_R, \quad (13)$$

где F – объемная скорость потока подвижной фазы ($\text{см}^3/\text{с}$) или (мл/мин). По полученной хроматограмме смеси (рис. 14) можно рассчитать экспериментальные значения хроматографических параметров:

- фактор удерживания (емкости) k ,
- коэффициент селективности α ,
- разрешение RS и оценить эффективность хроматографической колонки.

Фактор удерживания показывает, во сколько раз дольше вещество пребывает в неподвижной фазе, чем в подвижной. Выбирают условия хроматографического разделения таким образом, чтобы эта величина составляла от 1,5 до 4. k рассчитывают по формуле (V_m – объем подвижной фазы):

$$k = (V_R - V_m) / V_m = (t_R - t_m) / t_m, \quad (14)$$

Расстояние между максимумами хроматографических пиков определяет селективность неподвижной фазы. Фактор разделения (коэффициент селективности) α есть мера относительного удерживания или относительной подвижности двух разделяемых веществ, и описывается уравнением:

$$\alpha = t(R_2) / t(R_1). \quad (15)$$

Для разделения двух веществ необходимо подобрать условия разделения так, чтобы $\alpha > 1,00$.

Степень размывания хроматографического пика определяет эффективность колонки. Чем эффективнее колонка, тем уже пик, тем большее число компонентов можно разделить за более короткое время, т.е. время анализа сокращается. Количественно эффективность колонки может

быть выражена числом теоретических тарелок N . Согласно концепции теоретических тарелок хроматографическую колонку представляют как ряд дискретных, соприкасающихся горизонтальных слоев, на которых мгновенно устанавливается равновесие между неподвижной и подвижной фазами, и акт сорбции-десорбции вещества повторяется многократно на каждом слое. Высота слоя – высота, эквивалентная теоретической тарелке, обозначается через H . Между параметрами существует соотношение:

$$H = L/N, \quad (16)$$

где L - длина колонки. Чем меньше H , тем большее число раз устанавливается равновесие между фазами при данной длине колонки, тем эффективнее разделение компонентов анализируемой смеси. Из экспериментальных данных рассчитывают N по формуле:

$$N = 16(t/W)^2, \quad (17)$$

где W – ширина пика у основания. Разделение двух соседних пиков характеризуется разрешением R_s . Разрешение является мерой полноты разделения двух веществ. Разделение считается полным, если R_s равно или больше 1,5. Суммарное влияние основных параметров хроматографической колонки (эффективности, селективности и коэффициентов удерживания) на разрешение хроматографических пиков описывается уравнением:

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{N} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k_2}{1 + k_2} \right) \quad (18)$$

Таким образом, полнота разделения компонентов является функцией D , R_s , N и L . Полученная хроматограмма анализируемой смеси позволяет определить ее качественный и количественный состав. Качественной характеристикой определяемых веществ являются их времена удерживания (объемы удерживания) и другие характеристики удерживания ($R t'$, VR' , k индексы удерживания). Для целей идентификации используют также корреляционные зависимости параметров удерживания с некоторыми физико-химическими свойствами соединений в гомологическом ряду (например, числом метиленовых групп, температурой кипения). Сопоставление площадей или высот хроматографических пиков позволяет оценить количественный состав смеси.

В хроматографии используют три основных метода количественного анализа.

Метод абсолютной калибровки обычно предполагает построение

градуировочного графика по стандартным смесям, как и в других физических методах.

В *методе внутренней нормализации* предполагается, что пики всех возможных компонентов смеси зафиксированы на хроматограмме, и сумма их площадей (S) равна 100 %. Различия в чувствительности детектора к разным компонентам учитывается введением поправочных коэффициентов (K_i). Расчет ведут по формуле:

$$X(\%) = S_i K_i * 100 / \sum_{i=1}^n (S_i K_i), \quad (19)$$

где n - число компонентов смеси, S - площадь хроматографического пика, K_i - поправочные коэффициенты для каждого i-компонента.

Метод внутреннего стандарта предусматривает введение в анализируемый образец известного количества эталонного соединения, хроматографирование полученной смеси и расчет по формуле:

$$c_i(\%) = S_i c_{st} / S_{st}, \quad (20)$$

где c_{st} - концентрация внутреннего стандарта введенного в пробу, k - поправочный множитель, который рассчитывают по стандартной смеси эталонного соединения и определяемого вещества по формуле:

$$k = S_{st} c_i / S_i c_{st}, \quad (21)$$

где индекс i относится к определяемому веществу, а st - стандарту.

В аналитической практике используют различные варианты хроматографического разделения: жидкостную или газовую; колоночную или плоскостную; адсорбционную, распределительную или ионообменную хроматографию.

Контрольные вопросы и задания

1. В чем сущность процесса хроматографии?
2. Как классифицируются хроматографические методы анализа?
3. Какова классификация хроматографических методов анализа в зависимости от природы подвижной и неподвижной фазы и аппаратного оформления?
4. В чем заключается проявительный метод в газовой хроматографии. Вид дифференциальной хроматограммы, её основные параметры.
5. Дать определение основных критерии хроматографического разделения: эффективность, разрешение и селективность колонки.

Библиографический список

1. Хроматографические методы анализа: метод. пособие для специального курса. М.: МГУ, -2007.
2. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/chrom/part1.pdf>
3. Пругло Г.Ф., Федорова О.В., Смит Р.А. Хроматографические методы анализа: учеб. пособие/ ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2017.-85 с.

6. ПОКАЗАТЕЛИ СОСТОЯНИЯ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Основным показателем санитарных норм является предельно допустимая концентрация (ПДК) вредного вещества. ПДК – максимальная концентрация, при которой вредные вещества не оказывают прямого или опосредованного влияния на состояние здоровья населения (при воздействии на организм в течение всей жизни) и не ухудшают гигиенические условия жизни. Измеряется ПДК в миллиграммах на литр – кубический дециметр (мг/л , мг/дм^3) или миллиграммах на килограмм мг/кг . В «Правилах охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами» указано, что запрещается сбрасывать в водоемы сточные воды, «содержащие вещества, для которых не установлены предельно допустимые концентрации (ПДК)».

Для обеспечения чистоты водных объектов кроме ПДК используется также другой норматив – лимитирующий показатель вредности. *Лимитирующий* показатель вредности – один из признаков вредности,

определяющий преимущественно неблагоприятное воздействие вещества и характеризующийся наименьшей величиной пороговой или подпороговой концентрации. В него входят общесанитарный, органолептический или санитарно-токсикологический показатели вредности.

6.1. Нормативы состояния воды

Допустимая пороговая концентрация вещества по *общесанитарному* показателю вредности – максимальная концентрация, не приводящая к нарушению процессов естественного самоочищения водоемов. Допустимая пороговая концентрация по *органолептическому* показателю вредности – максимальная концентрация в воде, при которой не обнаруживаются неприемлемые для населения изменения органолептических свойств воды. Допустимая подпороговая концентрация по *санитарно-токсикологическому* показателю вредности – максимальная концентрация, не оказывающая неблагоприятного влияния на состояние здоровья населения.

Нормативы допустимых сбросов загрязняющих веществ. Значения ПДК вредных веществ с учетом лимитирующего показателя вредности устанавливаются в соответствии с требованиями СНиП 42-121-4130-86 «Санитарные нормы предельно допустимого содержания вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» Промышленные сточные воды очищают от вредных примесей механическими, химическими, физико-химическими и биологическими методами.

Концентрации химических веществ, влияющих на органолептические свойства воды, встречающихся в природных водах или добавляемых к воде в процессе ее обработки, не должны превышать нормативов, указанных в табл. 2.

Для водопроводов, подающих воду без специальной обработки по согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы, допускается: сухой остаток до 1500 мг/дм³, общая жесткость до 10 моль/м³, железо до 1 мг/дм³; марганец до 0,5 мг/дм³.

Требования к составу и свойствам сточных вод, отводимых в централизованную систему водоотведения. В соответствии с действующим законодательством при сбросе сточных вод в централизованную систему водоотведения абоненты обязаны соблюдать нормативы водоотведения по составу сточных вод, а также требования к составу и свойствам сточных вод, установленным в целях предотвращения негативного воздействия сточных вод на работу централизованной системы водоотведения.

Влияние химических веществ на органолептические свойства воды

Наименование показателя	Норматив	Метод испытания
Водородный показатель, рН	6,0-9,0	Измеряется при рН-метре любой модели со стеклянным электродом с погрешностью измерений, не превышающей 0,1 рН
Железо (Fe), мг/дм ³ , не более	0,3	По ГОСТ 4011-72
Жесткость общая, моль/м ³ , не более	7,0	По ГОСТ 4151-72
Марганец (Mn), мг/дм ³ , не более	0,1	По ГОСТ 4974-72
Медь (Cu ²⁺), мг/дм ³ , не более	1,0	По ГОСТ 4388-72
Полифосфаты остаточные (PO ³⁻ ₄), мг/дм ³ , не более	3,5	По ГОСТ 18309-72
Сульфаты (SO ²⁻ ₄), мг/дм ³ , не более	500	По ГОСТ 4389-72
Сухой остаток, мг/дм ³ , не более	1000	По ГОСТ 18164-72
Хлориды (Cl ⁻), мг/дм ³ , не более	350	По ГОСТ 4245-72
Цинк (Zn ²⁺), мг/дм ³ , не более	5,0	По ГОСТ 18293-72

Нормативы водоотведения по составу сточных вод установлены правилами приёма сточных вод и загрязняющих веществ в системы канализации в различных регионах Российской Федерации. В качестве примера ниже приведены нормативы, для «Водоканала» г. Подольска, Московской области утвержденные Постановлением администрации города от 10.07.2003 № 1273-п, табл. 3.

Допустимые концентрации загрязняющих веществ в сточных водах

Наименование контролируемых показателей качества и загрязнений сточных вод	Допустимая концентрация, мг/л (кроме рН)
1	2
рН	8,500 единиц рН
Алюминий	0,100
АПАВ	2,000
Биогигическое потребление кислорода полное (БПКп)	300,000
БПК-5суток (БПК5)	200,000
Взвешенные вещества	400,000
Железо	2,000
Жиры	50,000
Ион аммония	24,000
Кадмий	0,050
Марганец	0,100

Продолжение табл. 3

1	2
Медь	0,010
Нефтепродукты	0,500
Никель	0,100
Нитраты - ион	27,000
Нитриты - ион	2,300
Свинец	0,040
Сульфаты	100,000
Сульфиды	1,500
Сухой остаток	1 000
Фосфаты /Р/	3,000
Хром+3	0,600
Хром+6	0,100
Хлориды	300,000

Окончание табл. 3

1	2
ХПК	450,000
Цинк	0,050

Предотвращение негативного воздействия на работу централизованных систем водоотведения. В целях предотвращения негативного воздействия сточных вод на работу централизованной системы водоотведения «Правилами холодного водоснабжения и водоотведения» (утвержденные Постановлением Правительства РФ от 29.07.2013г. № 644.) установлены требования к составу и свойствам сточных вод, табл. 4

Таблица 4

Максимальные допустимые значения показателей и (или) концентрации загрязняющих веществ, допущенных к сбросу в централизованную систему водоотведения

№ п/п	Нормативные показатели	Единица измерения	Максимальное допустимое значение
1	2	3	4
1	Реакция среды (рН)	Ед рН	6,0-9,0
2	Температура	°С	+40
3	Минерализация (сухой остаток)	мг/л	3000

Продолжение табл. 4

1	2	3	4
4	Жиры (растворённые и эмульгированные)	мг/л	50
5	Нефтепродукты (растворённые и эмульгированные)	мг/л	10
6	Сульфиды	мг/л	1,5
7	Взвешенные вещества	мг/л	300
8	БПК5	мг/л	300
9	ХПК	мг/л	500
10	Соотношение ХПК:БПК5 (при ХПК > 500мг/дм ³)	-	2,5
11	АПАВ	мг/л	10
12	Фосфор общий (Робщ)	мг/л	12
13	Азот (сумма азота органического и аммонийного)	мг/л	50
14	Сульфаты	мг/л	300
15	Фенолы (сумма)	мг/л	0,25

Продолжение табл. 4

1	2	3	4
16	Хлориды	мг/л	1000
17	Алюминий	мг/л	3
18	Железо	мг/л	3
19	Марганец	мг/л	1
20	Медь	мг/л	0,5
21	Цинк	мг/л	1,0
22	Хром общий	мг/л	0,5
23	Хром +6	мг/л	0,05
24	Никель	мг/л	0,25
25	Кадмий	мг/л	0,015
26	Свинец	мг/л	0,25
27	Индекс токсичности	ед.	50
28	Летучие органические соединения (ЛОС)	мг/л	20

1	2	3	4
29	Хлор и хлорамины	мг/л	5,0
30	Мышьяк	мг/л	0,01
31	Ртуть	мг/л	0,005
32	Стронций	мг/л	2,0

6.2. Нормативы состояния почвы

Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве определены в Гигиенических нормативах ГН 2.1.7.2041-06. Гигиенические нормативы "Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве" (далее - нормативы) разработаны в соответствии с Федеральным законом от 30.03.1999 N 52-ФЗ "О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения" (Собрание законодательства Российской Федерации, 1999, N 14, ст. 1650; 2003, N 2, ст. 167; N 27, ст. 2700; 2004, N 35) и «Положением о государственном санитарно-эпидемиологическом нормировании», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24.07.2000 N 554 (Собрание законодательства Российской Федерации, 2000, N 31, ст. 3295) с изменениями, которые внесены постановлением Правительства Российской Федерации от 15.09.2005 N 569 (Собрание законодательства Российской Федерации, 2005, N 39, ст. 3953). Нормативы действуют на всей территории Российской Федерации и устанавливают предельные допустимые концентрации химических веществ в почве разного характера землепользования. Нормативы распространяются на почвы населенных пунктов, сельскохозяйственных угодий, зон санитарной охраны источников водоснабжения, территории курортных зон и отдельных учреждений. Нормативы разработаны на основе комплексных экспериментальных исследований опасности опосредованного воздействия вещества - загрязнителя почвы на здоровье человека, а также с учетом его токсичности,

эпидемиологических исследований и международного опыта нормирования. Соблюдение гигиенических нормативов является обязательным для граждан, индивидуальных предпринимателей и юридических лиц.

Таблица 5

Предельно допустимые концентрации (ПДК)
химических веществ в почве

№ п/п	Наименование вещества	N CAS	Формула	Величина ПДК (мг/кг) с учетом фона (кларка)	Лимитирующий показатель вредности
1	2	3	4	5	6
Валовое содержание*					
1	Бенз/а/пирен	50-32-8	$C_{20}H_{12}$	0,02	Общесанитарный
2	Бензин	8032-32-4		0,1	Воздушно-миграционный
3	Бензол	71-43-2	C_6H_6	0,3	Воздушно-миграционный
4	Ванадий	7440-62-2	V	150,0	Общесанитарный
5	Ванадий+марганец	7440-62-2+ 7439-96-5	V+Mn	100+1000	Общесанитарный
6	Диметилбензолы (1,2-диметилбензол; 1,3-диметилбензол; 1,4-диметилбензол)	1330-20-7	C_8H_{10}	0,3	Транслокационный
7	Комплексные гранулированные удобрения (КГУ) КГУ - комплексные гранулированные удобрения состава N:P:K=64:0:15. ПДК КГУ контролируется по содержанию нитратов в почве, которое не должно превышать 76,8 мг/кг абсолютно сухой почвы.			120,0	Водно-миграционный
8	Комплексные жидкие удобрения (КЖУ) КЖУ - комплексные жидкие удобрения состава N:P:K=10:34:0 ТУ 6-08-290-74 с добавками марганца не более 0,6% от общей массы. ПДК КЖУ контролируется по содержанию подвижных фосфатов в почве, которое не должно превышать 27,2 мг/кг абс			80,0	Водно-миграционный
9	Марганец	7439-96-5	Mn	1500	Общесанитарный
10	Метаналь	50-00-0	CH_2O	7,0	Воздушно-миграционный

Продолжение табл.5

1	2	3	4	5	6
11	Метилбензол	108-88-3	C ₇ H ₈	0,3	Воздушно-миграционный
12	(1-метилэтенил)бензол	25013-15-4	C ₉ H ₁₀	0,5	Воздушно-миграционный
13	(1-метилэтил)бензол	98-82-8	C ₉ H ₁₂	0,5	Воздушно-миграционный
14	(1-метилэтил)бензол + (1-метилэтенил)бензол	98-82-8 + 25013-15-4	C ₉ H ₁₂ + C ₉ H ₁₀	0,5	Воздушно-миграционный
15	Мышьяк Нормативы мышьяка и свинца для разных типов почв представлены как ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) в другом документе.	7440-32-2	As	2,0	Транслокационный
16	Нитраты (по NO ₃ ⁻)	14797-55-8	NO ₃ ⁻	130,0	Водно-миграционный
17	Отходы флотации угля (ОФУ) ПДК ОФУ контролируется по содержанию бенз/а/пирена в почве, которое не должно превышать ПДК бенз/а/пирена.			3000,0	Водно-миграционный Общесанитарный
18	Ртуть	7439-97-6	Hg	2,1	Транслокационный
19	Свинец Нормативы мышьяка и свинца для разных типов почв представлены как ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) в другом документе.	7439-92-1	Pb	32,0	Общесанитарный
20	Свинец + ртуть	7439-92-1 + 7439-97-6	Pb+Hg	20,0+1,0	Транслокационный
21	Сера	7704-34-9	S	160,0	Общесанитарный
22	Серная кислота (по S)	7664-93-9	H ₂ SO ₄	160,0	Общесанитарный
23	Сероводород (по S)	7783-06-4	H ₂ S	0,4	Воздушно-миграционный
24	Суперфосфат (по P ₂ O ₅)			200,0	Транслокационный
25	Сурьма	7440-36-0	Sb	4,5	Водно-миграционный
26	Фуран-2-карбальдегид	39276-09-0	C ₅ H ₄ O ₂	3,0	Общесанитарный
27	Хлорид калия (по K ₂ O)	7447-40-7	KCl	360,0	Водно-миграционный
28	Хром шестивалентный	18540-29-9	Cr(+6)	0,05	Общесанитарный
29	Этаналь	75-07-0	C ₂ H ₄ O	10	Воздушно-миграционны
30	Этенилбензол	100-42-5	C ₈ H ₈	0,1	Воздушно-миграционны

1	2	3	4	5	6
Подвижная форма*					
31	Кобальт Подвижная форма кобальта извлекается из почвы ацетатно-натриевым буферным раствором с рН 3,5 и рН 4,7 для сероземов и ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4,8 для остальных типов почв.	7440-48-4	Co	5,0	Общесанитарный
32	Марганец, извлекаемый 0,1 н H ₂ SO ₄ :				
	Чернозем			700,0	
	Дерново- подзолистая:				
	рН 4,0			300,0	
	рН 5,1 - 6,0			400,0	
	рН ³ 6,0			500,0	
	Извлекаемый ацетатно- аммонийным буфером с рН 4,8:	7439-96-5	Mn		Общесанитарный
	Чернозем			140,0	
	Дерново- подзолистая:				
	рН 4,0			60,0	
	рН 5,1 - 6,0			80,0	
	рН ³ 6,0			100,0	
33	Медь ⁵	7440-50-8	Cu	3,0	Общесанитарный
34	Никель ⁵	7440-02-0	Ni	4,0	Общесанитарный
35	Свинец ⁵	7439-92-1	Pb	6,0	Общесанитарный
36	Фтор ⁶	16984-48-8	F	2,8	Транслокационный
37	Хром трехвалентный ⁵	16065-83-1	Cr(+3)	6,0	Общесанитарный
38	Цинк ⁵	7440-66-6	Zn	23,0	Транслокационный
Водорастворимая форма*					
39	Фтор	16984-48-8	F	10,0	Транслокационный

**Различие валовой, подвижной и водорастворимых форм зависит от метода экстракции компонента. Валовая форма – предусматривает максимально полное растворение пробы смесями кислот, кислоторастворимая – экстракция 5М HNO₃, водорастворимая – извлечение горячей дистиллированной водой.*

Примечания

1. КГУ - комплексные гранулированные удобрения состава N:P:K=64:0:15. ПДК КГУ контролируется по содержанию нитратов в почве, которое не должно превышать 76,8 мг/кг абсолютно сухой почвы. КЖУ - комплексные жидкие удобрения состава N:P:K=10:34:0 ТУ 6-08-290-74 с добавками марганца не более 0,6% от общей массы. ПДК КЖУ контролируется по содержанию подвижных фосфатов в почве, которое не должно превышать 27,2 мг/кг абсолютно сухой почвы.
2. Нормативы мышьяка и свинца для разных типов почв представлены как ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) в другом документе. ПДК ОФУ контролируется по содержанию бенз(а)пирена в почве, которое не должно превышать ПДК бенз(а)пирена.
3. Подвижная форма кобальта извлекается из почвы ацетатно-натриевым буферным раствором с рН 3,5 и рН 4,7 для сероземов и ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4,8 для остальных типов почв.
4. Подвижная форма элемента извлекается из почвы ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4,8. Подвижная форма фтора извлекается из почвы с рН <6,5 0,006 н HCl, с рН >6,5 - 0,03 н K₂SO₄.

Контрольные вопросы и задания

1. Что является основным показателем санитарных норм?
2. В каких единицах измеряется содержание примесей в объектах окружающей среды?
3. Какое влияние на организм человека могут оказывать ионы железа в питьевой воде, если содержание превышает 0,3 мг/л?
4. Пользуясь данными из таблиц 2, 3 и 4, определите наиболее опасные примеси, поступающие в гидросферу.
5. Пользуясь данными из табл.5 определите наиболее опасные примеси в почвенном покрове.

Библиографический список

1. М-МВИ-80-2008. Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-адсорбционной спектроскопии.
2. М-02-2406-13. Определение элементов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках атомно-адсорбционным методом.
3. ГОСТ 12.1.007-76. ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
4. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.
5. ГОСТ 27384-2002. Вода. Межгосударственный стандарт.

Учебное издание

Антон Рубенович Иванов

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ
ВОДЫ И ПОЧВЫ**

Часть 1

Учебное пособие

Редактор и корректор Т.А. Смирнова

Техн.редактор Л.Я Титова

Темплан 2019, поз.72

Подп. к печати 11.13.19 Формат 60 x 84/16. Бумага тип.№ 1. Печать
офсетная. Печ.л.5,0. Уч.- изд. л. 5,0. Изд. № 72. Тираж 100 экз. Цена «С».
Заказ №

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.