

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

МОНИТОРИНГ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

**Лабораторный практикум
по одноимённой дисциплине для студентов
специальности 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды
и рациональное использование природных ресурсов»**

Минск 2006

УДК 502.17(076.5)
ББК 26.23я7
М 77

Рассмотрен и рекомендован редакционно-издательским советом университета

Составители:

Т. А. Жарская, А. В. Лихачёва

Рецензенты:

проректор по учебной работе Международного государственного экологического университета им. А. Д. Сахарова
профессор, доктор биологических наук *К. Ф. Саевич*;
заведующий ЦЗЛ ОАО «Витебскдрев», доцент,
кандидат технических наук *И. М. Трошев*

Мониторинг окружающей среды : лаб. практикум по одноимённой дисциплине для студентов специальности 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» / сост. Т. А. Жарская, А. В. Лихачёва. – Минск : БГТУ, 2006. – 214 с.

ISBN 985-434-656-0

Практикум предназначен для выполнения лабораторных работ по контролю качества компонентов окружающей среды. В него включены показатели и методы контроля, которые нашли наибольшее распространение на практике. Для выполнения работ предлагаются разные аналитические методы контроля.

УДК 502.17(076.5)
ББК 26.23я7

ISBN 985-434-656-0

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2006

ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель лабораторного практикума – помочь студентам более полно овладеть материалом теоретического (лекционного) курса «Мониторинг окружающей среды» и подготовить будущих специалистов к решению конкретных задач в данной области.

В лабораторном практикуме по дисциплине «Мониторинг окружающей среды» представлены лабораторные работы, посвящённые контролю качества атмосферного воздуха, природных и сточных вод, почвы. Перечень работ, которые вошли в состав лабораторного практикума, позволяет получить достаточно полное представление о наиболее распространённых показателях качества компонентов окружающей среды. В практикум включены те показатели и методы контроля, которые нашли наибольшее распространение на практике. Для каждой лабораторной работы приведены вопросы для самопроверки. Для того чтобы студенты, выполнив лабораторную работу, могли сделать аргументированные выводы, в приложении приведена общая характеристика основных подходов к нормированию качества окружающей среды. По показателям, определяемым в практикуме, представлены данные о соответствующих нормативных значениях. Приведён список рекомендуемой литературы, позволяющий студенту самостоятельно более углубленно изучить рассматриваемые вопросы. Представлены общие требования, предъявляемые к технике безопасности работы в химической лаборатории с учётом специфики данного практикума.

Каждая лабораторная работа содержит полную информацию, необходимую для самостоятельного выполнения студентами учебно-исследовательских работ (УИРС) и исследовательских разделов дипломных проектов (работ).

Знания, полученные при изучении материала лабораторного практикума, помогут успешному усвоению таких специальных курсов, как «Технология основных производств и промышленная экология», «Технические основы охраны окружающей среды», «Оценка воздействия на окружающую среду и экологическая экспертиза». Они также необходимы для успешной сдачи государственного экзамена и выполнения курсовых и дипломных проектов (работ).

ВВЕДЕНИЕ

Защита окружающей среды от антропогенного загрязнения – важная проблема современности. В её решении исключительно важная роль принадлежит созданию эффективных систем наблюдения и контроля за уровнем загрязнения объектов окружающей среды, так как успех регулирования их качества тесно связан с наличием достоверной информации о состоянии этих объектов. Источником такой информации является система мониторинга состояния окружающей среды, основным назначением которой является наблюдение за состоянием окружающей среды в пространстве и во времени по специальным программам.

Организация наблюдений и контроля качества окружающей среды предусматривает создание стационарных, маршрутных и передвижных постов, оснащённых необходимой аппаратурой как для отбора проб, так и для регистрации содержания вредных примесей в исследуемых объектах. Это связано со сложностями, возникающими при исследовании объектов, главными из которых являются рассеяние микропримесей в окружающей среде, влияние физико-химических и метеорологических факторов, а также необходимость установления временных показателей. Отсюда понятна важность разработки и использования действенных и надёжных аналитических методик по обнаружению и определению уровней загрязнения атмосферного воздуха, воды, почвы.

Так, контроль состояния качества компонентов окружающей среды является одной из основных задач мониторинга окружающей среды. При этом выделяют несколько подсистем: мониторинг гидросферы, мониторинг атмосферы, мониторинг почв. Однако при этом учитывается взаимосвязь и взаимозависимость всех объектов окружающей среды.

При решении этих задач приходится сталкиваться как с трудностями общего порядка (большое количество одновременно присутствующих веществ, малые концентрации и т. д.), так и со специфическими особенностями объектов. Например, к таким особенностям водных объектов следует отнести свойства самой воды. Она является уникальным растворителем, в котором растворяются газы, жидкие и твёрдые вещества. Нужно учитывать постоянно протекающие в воде процессы, причём не только химические и фотохимические, но и биологические. Загрязняющие вещества, попадая в воду, ведут себя по-разному: растворяются или переносятся с водой, адсорбируются на взвешенных частицах и оседают на дно, вовлекаются в биологические циклы. Поэтому важное значение для

правильной оценки загрязнённости воды имеет знание распределения и поведения в ней загрязняющих веществ.

По глубине воды можно выделить места повышенной реакционной способности: поверхностную плёнку, основную водную массу и донный осадок. Поверхностная плёнка и придонный осадок – это зоны концентрирования загрязняющих веществ. Наибольшая биологическая активность наблюдается в поверхностном слое воды, куда в достаточной степени проникает солнечный свет. Донные осадки также обладают биологической активностью, кроме того, они могут катализировать некоторые реакции. Осадки способны накапливать некоторые загрязнения, а затем взаимодействовать с массами воды, находящимися над ними, вызывая вторичное загрязнение. К наиболее распространённым загрязнителям воды относятся нефтепродукты, сельскохозяйственные удобрения и ядохимикаты, отходы животноводческих ферм, синтетические моющие средства, тяжёлые металлы.

Загрязнение водных объектов представляет большую опасность, чем загрязнение атмосферы, так как источники их загрязнения разнообразнее, а процессы самоочищения воды протекают медленнее. В то же время все процессы, протекающие в воде, являются более значимыми в цепи жизнеобеспечения на земле, чем те, которые протекают в атмосфере. Этим объясняется важное значение наличия информации о качестве воды и о веществах-загрязнителях, присутствующих в ней. Эта информация необходима как для борьбы с загрязнениями воды, так и для понимания взаимосвязи между объектами окружающей среды.

При организации системы мониторинга атмосферы также учитывают особенности воздуха как объекта анализа. Так, в воздухе одновременно содержатся десятки – сотни органических и неорганических соединений, концентрации которых могут колебаться в широких пределах. Кроме этого, воздух представляет неустойчивую систему с постоянно меняющимся составом, что обусловлено наличием влаги и кислорода в атмосферном воздухе, протеканием фотохимических реакций, изменением метеорологических условий.

Воздействие человека на почву – составная часть общего влияния человечества на природу. Под влиянием антропогенного воздействия изменяются свойства почвы и почвообразовательные процессы, её плодородие, снижается технологическая и питательная ценность сельскохозяйственной продукции и т. д. В то же время почва (в отличие от воздушной и водной среды) обладает очень незначительной способностью к

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

самоочищению. Более того, для многих токсичных веществ почва является ёмким аккумулятором. Выбросы промышленных предприятий и объектов сельскохозяйственного производства, рассеиваясь на огромные расстояния и попадая в почву, создают новые сочетания химических веществ. Тяжёлые металлы прочно сорбируются и взаимодействуют с гумусом, образуя труднорастворимые соединения. Почва способна накапливать радиоактивные вещества (Sr, Cs и др.), поступающие с отходами ядерных, энергетических и других объектов. Наиболее распространёнными из канцерогенных веществ, обнаруживаемых в почве являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Однако интенсивность загрязнения ими в разных районах различна. Из почвы эти и другие вещества в результате миграционных процессов могут попадать в организм человека по цепочкам: почва – растения – человек, почва – атмосферный воздух – человек, почва – вода – человек и т. д.

Степень загрязнения почв зависит как от мощности предприятий и их расстояния до исследуемых объектов, так и от ландшафтно-геоморфологических условий (сорбционной способности почвы, движения воды в горизонте, значения рН и др.

Поэтому изучению загрязнения почвы должно предшествовать исследование технологических процессов производства, состава используемого сырья, характеристик очистных сооружений и т. д. Это позволит определить группу веществ, поступающих в окружающую среду. Контроль состояния почв необходим для определения комплекса природоохранных мероприятий и прогноза состояния почвы с точки зрения её потенциальной продуктивности. Кроме того, контроль содержания в почве токсичных веществ имеет важное значение для охраны здоровья.

При проведении всех работ необходимо:

- быть максимально осторожным, помня, что неаккуратность, невнимательность, недостаточное знание приборов и свойств веществ, с которыми ведётся работа, могут повлечь за собой несчастные случаи;
 - соблюдать чистоту, как на рабочих столах, так и в вытяжных шкафах;
 - все работы, связанные с выделением вредных или пожароопасных паров или газов, производить в вытяжных шкафах;
 - не пользоваться надбитой или треснувшей стеклянной посудой;
 - не наклоняться над сосудом во избежание попадания на лицо брызг кипящей жидкости;
 - при разбавлении кислот водой, кислоту медленно добавлять к воде, добавление воды к кислоте запрещено во избежание разбрызгивания;
 - не набирать кислоты, щелочи и ядовитые вещества в пипетки ртом. Для этой цели применять резиновую грушу;
 - всё пролитое, разбитое или просыпанное на столах, мебели или полу тотчас убрать;
 - при переносе химического стакана с горячей жидкостью стакан держать двумя руками вдали от себя, подложив под дно полотенце;
 - соблюдать правила обращения с газовыми баллонами, источниками электрического тока и электрооборудованием;
 - работать с прибором только после ознакомления с инструкцией, приложенной к нему;
 - при работе с газовыми хроматографами проверить их заземление. Включать хроматограф только в соответствии с инструкцией по его эксплуатации. Баллоны со сжатыми газами должны быть закреплены и находиться на расстоянии не менее 1 м от нагревательных приборов.
- В лаборатории запрещается:** использовать провода с повреждённой изоляцией; пользоваться повреждёнными розетками, рубильниками, выключателями и т. п.; оставлять без присмотра включённые в сеть электронагревательные и другие приборы.

Правила обращения с химическими реактивами

В химической лаборатории проводятся работы с веществами, многие из которых оказывают вредное действие на организм человека. Всем

лицам, работающим в химических лабораториях, необходимо постоянно уделять серьёзное внимание правилам безопасности труда.

Все реактивы по своему назначению делятся на две основные группы – общепотребительные и специальные. К общепотребительным относятся кислоты, щелочи, ряд солей, некоторые органические растворители.

Перед началом работы с данным реактивом, необходимо ознакомиться с его химическими свойствами, обратить особое внимание на его огнеопасность, ядовитость и возможность образования взрывчатых смесей с другими веществами.

Все опыты с ядовитыми и неприятнопахнущими веществами необходимо производить в вытяжном шкафу. Не следует вдыхать пахучие вещества, в том числе выделяющиеся газы, близко наклоняться к ёмкости с этими веществами. Нюхать вещества нужно, направляя к себе пары и газы движением руки.

Категорически запрещается пробовать на вкус любые химические вещества в лаборатории. Нельзя набирать высокотоксичные и едкие жидкости в пипетку без использования груши.

Необходимо оберегать реактивы от загрязнения. Рассыпанный реактив не следует высыпать обратно в общую ёмкость, а нужно собрать в отдельную склянку и применять только для неответственных работ. Нельзя хранить вместе реактивы, способные взаимодействовать между собой. Особую опасность представляет совместное хранение азотной, хлорной, серной кислот с органическими веществами. Реактивы, изменяющиеся под действием света, следует хранить в посуде из тёмного стекла.

Остатки опасных веществ нельзя сливать в канализацию, а нужно собирать в особые банки или сдавать лаборанту.

Щёлочи. При работе с твёрдыми щелочами необходимо пользоваться резиновыми перчатками, защитными очками или маской, так как щёлочи вызывают ожоги тканей кожи и глаз. При приготовлении растворов щелочей необходимо небольшие кусочки щёлочи медленно прибавлять к воде, непрерывно перемешивая раствор (щёлочи брать только щипцами). Большие куски щелочей следует раскалывать на мелкие только в специально отведённом месте, предварительно накрыв плотной тканью. При растворении в воде щелочей происходит сильное разогревание, поэтому растворять щёлочи в стеклянной посуде, особенно толстостенной, не рекомендуется. Растворение следует проводить в фарфоровой или стеклянной термостойкой посуде.

Хранить твёрдые щёлочи и их растворы нужно в хорошо укупореженной посуде. Склянки с растворами щелочей нельзя закрывать стеклянными притёртыми пробками.

Переливать концентрированные растворы аммиака (25%) следует под тягой или рядом с вытяжным шкафом при открытых шторах с применением респиратора (полотенце, смоченное 5%-ным раствором уксусной кислоты), поскольку выделяющийся газообразный аммиак вызывает раздражение верхних дыхательных путей, глаз, может привести к образованию ожоговых пузырей на коже.

Кислоты. Концентрированные растворы кислот для постоянного пользования нужно хранить в склянках вместимостью не более 1–2 дм³.

При переливании дымящих кислот (азотной, соляной) нужно одевать противогаз или респиратор, либо обвязывать рот и нос полотенцем, смоченным 2–3%-ным раствором карбоната натрия. Выполнение работ с концентрированными кислотами необходимо проводить в предохранительных очках и перчатках.

Для приготовления растворов соляной и азотной кислот нужно добавлять кислоту в воду тонкой струёй при перемешивании. Вследствие сильного разогревания разбавление нельзя проводить в толстостенной стеклянной посуде, следует применять посуду из фарфора или термостойкого стекла.

Проводить химические реакции с применением концентрированной азотной кислоты необходимо в вытяжном шкафу, так как при этом выделяются ядовитые оксиды азота.

Работать с концентрированной соляной кислотой следует также в вытяжном шкафу, так как пары её при высоких концентрациях вызывают раздражение слизистых оболочек, кашель, насморк.

Соли тяжёлых металлов. В лабораторной практике возможно соприкосновение с ядовитыми солями тяжёлых металлов, к которым относятся соли бария, свинца, меди, ртути и др. При работе с высокотоксичными соединениями тяжёлых металлов, особенно растворимыми в воде, необходимо следить за чистотой рук и тщательно мыть их каждый раз, когда на них попадает соль. Категорически запрещается брать руками соли тяжёлых металлов, так как может произойти отравление при попадании их под ногти, а затем в пищу. Растирать, пересыпать соединения тяжёлых металлов следует осторожно, чтобы не образовалась пыль. Токсичность тяжёлых металлов тем выше, чем выше их растворимость в воде.

Перманганат калия. Пересыпать и растереть кристаллы перманганата калия следует в вытяжном шкафу, так как образующаяся при этом пыль сильно раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и глаз. Категорически запрещается приливать из склянки концентрированную серную кислоту к кристаллам перманганата калия, так как при этом может произойти взрыв. Реакцию перманганата калия с соляной кислотой надо проводить в вытяжном шкафу, так как в результате их взаимодействия образуется хлор.

Огнеопасные вещества. Хранить в лаборатории огнеопасные вещества (бензин, ацетон, жидкие углеводороды и др.) можно только в небольшом количестве, так как они испаряются и легко воспламеняются. Кроме того, их пары с воздухом могут образовывать взрывоопасные смеси. Легковоспламеняющиеся и горючие жидкости должны храниться в толстостенных склянках с притёртыми пробками. Склянки помещают в специальный металлический ящик с крышкой, дно которого должно быть выложено асбестом. Ящик должен устанавливаться на значительном расстоянии от выхода и проходов, с удобным подходом к нему. Общее количество хранящихся в лаборатории огнеопасных жидкостей не должно превышать 5 дм³.

Все работы с легковоспламеняющимися жидкостями должны проводиться в вытяжном шкафу при работающей вентиляции и в отсутствии открытого огня.

Нагревание и перегонка легковоспламеняющихся жидкостей проводится в круглодонных колбах на водяной или масляной бане с использованием электроплиток с закрытыми нагревателями и регулятором температуры.

Сосуды, в которых проводились работы с горючими жидкостями, после окончания опыта необходимо немедленно промыть.

При загорании нерастворимых в воде веществ нельзя применять для тушения воду, потому что пожар может усилиться. Многие огнеопасные органические вещества легче воды и при соприкосновении с ней образуют горящую плёнку. Чем больше воды, тем опаснее пожар. Нерастворимые в воде органические вещества, а также многие неорганические вещества, реагирующие с водой, следует тушить песком или накрыванием специальным полотном для тушения пожара. Если горящее вещество растворимо в воде, его можно тушить водой.

Первая помощь при ожогах и отравлениях

При действии открытого пламени на поверхность кожи, если на неё не попало никаких химических реагентов, т. е. в случае **термических ожогов**, необходимо:

а) при ожоге I степени (покраснение) – наложить вату, смоченную этиловым спиртом, смачивание повторять;

б) при ожоге II степени (появление пузырей) – наложить повязку, смоченную этиловым спиртом, смачивание повторять. Аналогично можно обрабатывать 3–5%-ным раствором перманганата калия или 5%-ным раствором танина;

в) при ожоге III степени (разрушение тканей) – покрыть рану стерильной повязкой и вызвать врача.

В случае **химических ожогов** первая помощь оказывается в зависимости от реактива, вызвавшего ожог.

Кислоты. Промыть ожог большим количеством воды и затем обработать нейтрализующими веществами, например 2–5%-ным раствором гидрокарбоната натрия или карбоната аммония.

Щёлочи. Промыть обильно водой в течение 10 мин, сделать примочку из 5%-ного раствора уксусной, соляной или лимонной кислоты. При попадании в глаза – немедленно тщательно (в течение 10–30 мин) промыть их водой, затем закапать 2%-ный раствор новокаина.

При отравлениях можно использовать лечебно-профилактические свойства пищевых факторов, которые считаются эффективными средствами при ряде интоксикаций (табл. 1)

Таблица 1

Защитное действие пищевых веществ при отравлении химическими соединениями

Неблагоприятный фактор	Защитные пищевые вещества
Барий	Витамины В ₁ и В ₆
Бензин	Аскорбиновая кислота, витамины А ₆ и В ₁₂
Бихромат калия	Витамин Е (уменьшение мутагенной активности), жимолость
Вещества, вызывающие угнетение центральной нервной системы	Чай, китайский лимонник
Кадмий	Витамин В ₆ , аскорбиновая кислота, жимолость
Калия перманганат	Аскорбиновая кислота
Кислоты	Витамины В ₁₂ , В ₁ , В ₆
Медь и её соединения	Поливитамины (обязательна аскорбиновая кислота), жимолость
Метгемоглинообразующие соединения	Аскорбиновая кислота, глюкоза, молочный рацион
Нитриты	Витамин Е, рацион, обогащённый белком с аминокислотным составом, содержащим тиоловые группы (молочный), аскорбиновая и глутаминовая кислоты, китайский лимонник

Лабораторная работа № 1
ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДОВ АЗОТА (II,IV) В ВОЗДУХЕ

Цель работы – научиться оценивать качество атмосферного воздуха по содержанию в нём оксидов азота.

Аппаратура, посуда и реактивы. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, измеряющий оптическую плотность при $\lambda = 520$ нм; кюветы с толщиной слоя 1 и 5 см; компрессор с реометром до 1 дм³/мин, поглотительные приборы; U-образная стеклянная трубка (высота 10–12 см, диаметр 1,5–1,7 см); колориметрические пробирки (высота 15 см, диаметр 1,5 см); пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³; мерные колбы вместимостью 25, 100, 200, 1000 см³; мерные цилиндры вместимостью 50 и 100 см³; твёрдый сорбент – инертный пористый носитель типа ТС-М (или диатомит, стеклянный порошок).

Кроме этого, рекомендуется чай и кофе в порядке оказания первой медицинской помощи при отравлениях, вызывающих угнетение центральной нервной системы и ослабление сердечной деятельности.

Настой шиповника повышает сопротивляемость организма к токсичным факторам.

Приготовление реактивов

Неблагоприятный фактор	Нитрит натрия (NaNO ₂), стандартный раствор концентрации 100 мкг/см ³ . Растворяют 0,1497 г нитрита натрия, высушенного при 105°С, в небольшом количестве дистиллированной воды и затем раствор доводят до 1 дм ³ .
Оксид азота	Защитные пищевые вещества. Раствор консервируют добавлением 1 см ³ хлороформа и хранят в темном месте. Он устойчив в течение 100 часов при 10°С.
Свинец и его соединения	Витамины В ₁ , В ₁₂ , Р, РР, аскорбиновая кислота, аргинин, медь и железо, бобы соевые и их препарат, яблоки, отвар из листьев грецкого ореха, сок из черной смородины, клубника, виноград, слива.
Тяжёлые металлы (цинк, никель, кадмий и др.) и их соли	Нитрит натрия (NaNO ₂), стандартный раствор концентрации 1 мкг/см ³ . 1 см ³ стандартного раствора нитрита натрия помещают в мерную колбу вместимостью 100 см ³ и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор тщательно перемешивают.
Фторид натрия	Витамины В ₁ , В ₁₂ , Р, РР, аскорбиновая и липоевая кислоты, яблоки, жимолость, фрукты и овощи, содержащие пектин, сок черной смородины, фисташки, малина.
Хлорзамещенные углеводороды	Дистиллированная вода, раствор перманганата калия (0,5 М) раствором KI. Раствор готовят в один суточный период.
Четырёххлористый углерод	Витамины В, Е, D, В ₁ , В ₆ , В ₁₂ , В ₁₅ . Иодид калия (KI), 0,5 М раствор. 83 г йодида калия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм ³ и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор тщательно перемешивают.

Уксусная кислота (CH₃COOH), 12%-ный раствор. 25 см³ ледяной уксусной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 200 см³.

Сульфаниловая кислота (C₆H₄NH₂SO₂OH):

Первый вариант. Растворяют 0,5 г сульфаниловой кислоты в 150 см³ 2 н. уксусной кислоты при нагревании.

1. Общие сведения

Второй вариант. Растворяют 0,600 г сульфаниловой кислоты в 70 см³ горячей дистиллированной воды, охлаждают, добавляют 20 см³ концентрированной соляной кислоты (12,14 моль/дм³; 37,23% мас.; плотность 1,19 г/см³), разбавляют до 100 см³ дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Третий вариант. Растворяют 0,6 г сульфаниловой кислоты в 100 см³ горячей дистиллированной воды.

Четвертый вариант. Растворяют 0,6 г сульфаниловой кислоты в 75 см³ горячей дистиллированной воды. К полученному раствору прибавляют 25 см³ ледяной уксусной кислоты.

б-нафтиламин (1-нафтиламин) (C₁₀H₇NH₂):

Первый вариант. Растворяют 0,25 г б-нафтиламина в 150 см³ 2 н. уксусной кислоты при нагревании.

Второй вариант. Растворяют 1,2 г б-нафтиламина в дистиллированной воде, прибавляют 50 см³ ледяной уксусной кислоты и доводят объём дистиллированной водой до 200 см³. При образовании взвеси раствор фильтруют через хлопчатобумажную ткань, промытую дистиллированной водой. Раствор годен 2–3 месяца.

Реактив Грисса – Илосвая. Реактив готовят перед употреблением, смешивая растворы сульфаниловой кислоты и б-нафтиламина в соотношении 1:1.

Сульфит натрия (Na₂SO₃), 0,02 М раствор. 0,0515 г сульфита натрия помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ разбавляют в небольшом количестве дистиллированной воды и затем доводят до метки.

Серная кислота (H₂SO₄), 2,5%-ный раствор. В мерную колбу вместимостью 100 см³ наливают около 70 см³ дистиллированной воды, осторожно добавляют 2,6 см³ 98%-ной концентрированной серной кислоты. Полученный раствор хорошо перемешивают.

Окислительная смесь:

Первый вариант. Бихромат калия (K₂Cr₂O₇), 3%-ный раствор. 1,5 г бихромата калия помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, разбавляют в небольшом количестве 2,5%-ного раствора серной кислоты, хорошо перемешивают и доводят до метки той же кислотой. Полученный раствор хорошо перемешивают.

Второй вариант. Триоксид хрома (CrO₃), 17%-ный раствор. 8,5 г триоксида хрома помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, разбавляют в небольшом количестве дистиллированной воды, хорошо перемешивают и доводят до метки водой. Полученный раствор хорошо перемешивают.

Оксиды азота – наиболее распространённые загрязнители из всех неорганических соединений азота, попадающих в атмосферу с газовоздушными выбросами. Важнейшими являются NO и NO₂, поскольку остальные (N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅), которые могут присутствовать в воздухе, не являются биологически значимыми.

Существуют естественные источники эмиссии оксидов азота – бактериальные процессы, протекающие в почве, грозы, извержение вулканов. Основными антропогенными источниками их являются процессы горения топлива при температуре выше 1000°C: выхлопные газы автотранспорта, промышленные выбросы, а в стратосферу – выхлопные газы реактивных и ракетных двигателей.

Оксиды азота могут отрицательно влиять на здоровье сами по себе и в комбинации с другими загрязняющими веществами. Воздействие оксидов азота повышает восприимчивость к респираторным инфекциям, чувствительность к бронхостенозу (сужение просвета бронхов).

Оксиды азота занимают второе место после диоксида серы по вкладу в увеличение кислотности осадков. В загрязнённом воздухе под действием УФ-радиации оксиды азота вступают в многочисленные фотохимические реакции. Продукты этих реакций по своей токсичности во много раз превосходят оксиды азота. Примерами таких продуктов являются озон, альдегиды, кетоны, пероксиацетилнитрат, пероксибензолнитрат и ряд других фотооксидантов, входящих в состав фотохимического смога.

Например, суммарную реакцию окисления метана в присутствии оксидов азота можно представить следующим образом:



Таким образом, при полном окислении метана в присутствии оксидов азота на каждую молекулу метана в воздухе может образоваться до четырёх молекул озона.

С присутствием органических соединений в воздухе городов связаны процессы образования высокотоксичных азотсодержащих пероксидных соединений: R–C(O)–O–O–NO₂.

Наиболее распространённым пероксидным соединением, синтезирующимся в атмосфере, является пероксиацетилнитрат, час-

то сокращенно называемый ПАН: $\text{CH}_3\text{-C(O)-O-O-NO}_2$.

Происходящие фотохимические реакции приводят к образованию очень сложных композиций загрязнителей, состав которых постоянно изменяется под действием метеорологических факторов. Все эти процессы сильно затрудняют анализ реально присутствующих вредных веществ в воздухе, требуют использования специальной аппаратуры и методов анализа, особенно когда речь идет об анализе микропримесей оксидов азота. Так, например, хроматографический анализ микропримесей оксидов азота значительно усложняется вследствие высокой реакционной способности этих соединений. Применение реакционной газовой хроматографии позволяет решить проблему определения очень низких концентраций оксидов азота в атмосфере. В аналитической практике широко применяются колориметрия и хемилюминесценция.

В аккредитованных лабораториях аналитического контроля Республики Беларусь рекомендуется применять аттестованную методику № 1.4.3.3. «МВИ концентрации оксидов азота с использованием индикаторных трубок». Измерения концентраций оксидов азота основаны на применении реакций, протекающих в индикаторных трубках между определяемым газом и реактивом, нанесенным на твердый носитель-силикагель. Длина появляющегося при этом окрашенного слоя является функцией и мерой концентрации определяемого газа и объема воздуха, использованного для анализа. Отсчет концентраций газа производится по шкале, имеющейся на поверхности трубок.

2. Характеристика фотоколориметрического метода определения оксидов азота

Метод основан на окислении оксида азота (II) до оксида азота (IV) подобранной окислительной смесью с последующим фотометрическим определением оксида азота (IV) с реактивом Грисса – Илосвая. Оксид азота (IV) при взаимодействии с реактивом Грисса – Илосвая образует розовый азокраситель.

Интенсивность цвета красителя зависит от концентрации оксида азота (IV). Сравнивая интенсивность окраски пробы со стандартной шкалой или измеряя оптическую плотность раствора, можно определить концентрацию оксида азота (IV).

3. Порядок выполнения работы

Отбор пробы воздуха

Можно провести раздельное определение оксидов азота (II) и (IV), одновременно присутствующих в пробе анализируемого воздуха. Отбор пробы воздуха для анализа проводится на установке, изображенной на рис. 1.

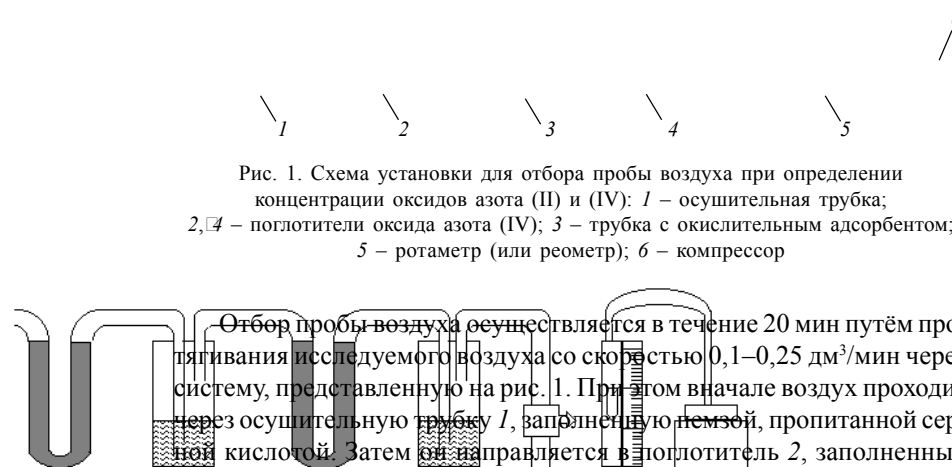


Рис. 1. Схема установки для отбора пробы воздуха при определении концентрации оксидов азота (II) и (IV): 1 – осушительная трубка; 2, 4 – поглотители оксида азота (IV); 3 – трубка с окислительным адсорбентом; 5 – ротаметр (или реометр); 6 – компрессор

Отбор пробы воздуха осуществляется в течение 20 мин путём пропускания исследуемого воздуха со скоростью 0,1–0,25 дм³/мин через систему, представленную на рис. 1. При этом вначале воздух проходит через осушительную трубку 1, заполненную пемзой, пропитанной серной кислотой. Затем он направляется в поглотитель 2, заполненный 5 см³ 0,5 М раствора йодида калия, для поглощения присутствующего в воздухе оксида азота (IV). Оксид азота (II) проходит далее по системе, где в окислительной трубке 3, заполненной твердыми сорбентами, пропитанными окислительной смесью, окисляется до диоксида. Образовавшийся диоксид азота поступает в поглотитель 4, также заполненный 5 см³ 0,5 М раствора йодида калия. Следовательно, при таком отборе пробы воздуха в поглотителе 2 в дальнейшем определяют концентрацию оксида азота (IV), содержащегося в воздухе, а в поглотителе 4 – концентрацию оксида азота (II).

Построение калибровочного графика

Готовят серию эталонных растворов, используя стандартный раствор нитрита натрия с концентрацией 1 мкг/см³. Для этого берут 10 мерных

пробирок на 10–15 см³, в каждую из которых вносят количество растворов в соответствии с табл. 2.

Таблица 2

Приготовление стандартных растворов для построения калибровочного графика

Раствор	Номер мерной пробирки									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Стандартный раствор нитрита натрия с концентрацией 1 мкг/см ³ , см ³	0	0,1	0,2	0,4	0,8	1,2	1,6	2	3	4
Поглотительный раствор (йодид калия 0,5 н.), см ³	5	4,9	4,8	4,6	4,2	3,8	3,4	3	2	1
Содержание NO ₂ в 5 см ³ раствора, мкг	0	0,1	0,2	0,4	0,8	1,2	1,6	2	3	4

Стандартные растворы перемешивают, обрабатывают так же, как и пробу (см. ниже «Анализ исследуемых проб воздуха»), измеряют оптическую плотность. Для этого используют кюветы с толщиной слоя 10 мм, оптическую плотность измеряют при длине волны 520–540 нм. Строят калибровочный график на миллиметровой бумаге в координатах: оптическая плотность – содержание нитрит-ионов, мкг. Калибровочный график вклеивают в отчёт по работе.

Анализ исследуемых проб воздуха

После отбора пробы поглотительные растворы из приборов 2 и 4 доводят до первоначальных объёмов. Затем из них отбирают по 5 см³ исследуемого раствора в колориметрические пробирки, добавляют в каждую по 0,5 см³ реактива Грисса – Илосвая, встряхивают и оставляют на 20 мин. Через 20 мин в пробирки добавляют по 5 капель 0,02 М раствора сульфита натрия, тщательно встряхивают и помещают в кюветы для измерения оптической плотности. Используют кюветы с толщиной слоя 10 мм, оптическую плотность измеряют при длине волны 520–540 нм. В качестве раствора сравнения используют поглотительный раствор, обработанный аналогичным образом.

Концентрацию диоксида азота находят по калибровочному графику. Расчёт концентрации (С, мг/м³) диоксида азота в воздухе проводят по формуле

$$(1)$$

где V_1 – общий объём анализируемого раствора, см³; a – общее количество вещества, найденного в растворе, мг; V_2 – объём раствора, взятый для анализа, см³; V – объём исследуемого воздуха, приведённый к нормальным условиям, м³, рассчитывают по формуле

$$V = \frac{273 \cdot V_b \cdot P}{(273 + t) \cdot 101325}, \quad (2)$$

где V_b – объём исследуемого воздуха, м³; P – барометрическое давление во время отбора пробы, Па; t – температура воздуха во время отбора пробы, °С.

Если необходимо определить суммарное содержание оксидов азота (II) и (IV), после отбора пробы анализируют содержимое поглотителей 2 и 4, складывая полученные концентрации.

По результатам опыта делают вывод о соответствии анализируемых проб воздуха санитарно-гигиеническим нормам.

Вопросы для самоконтроля

1. Почему необходимо контролировать содержание оксидов азота в воздухе?
2. Перечислите естественные и антропогенные источники поступления оксидов азота в воздух.
3. К каким негативным последствиям приводит загрязнение воздуха оксидами азота?
4. Каким методом определяют содержание оксидов азота в лабораторной работе? На чём основан метод?
5. Охарактеризуйте особенности пробоотбора воздуха для анализа содержания в нём оксидов азота.
6. В каких координатах строят калибровочный график в работе? Объясните принцип построения калибровочного графика.
7. Какие показатели нормируют содержание загрязняющих веществ в воздухе? В чём их принципиальное отличие и особенности?

Лабораторная работа № 2
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ
ФТОРОВОДОРОДА В ВОЗДУХЕ

Цель работы – научиться оценивать качество атмосферного воздуха по содержанию в нём фтороводорода и фторидов.

Аппаратура, посуда. Фторселективный индикаторный электрод; вспомогательный хлорсеребряный электрод; рН-метр; иономер; компрессор; реометр (ротаметр); фильтровальный патрон; фильтры АФА-ВП-10; мензурки полиэтиленовые (30 см³); фильтры бумажные «белая лента», импрегнированные 10%-ным раствором К₂НРО₄.

Приготовление реактивов

Ацетатный буферный раствор, 3 М. Растворяют 231 г ацетата аммония (СН₃СООНН₄) в 1 дм³ дистиллированной воды и доводят рН раствора до 5,7–5,9 путём добавления ледяной уксусной кислоты (СН₃СООН), рН раствора определяют на рН-метре.

Натрия фторид (NaF), стандартный раствор, содержащий 1 мг F⁻ в 1 см³. 1,1 г высушенного 99,9%-ного фторида натрия растворяют в 200 см³ дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 500 см³. Добавляют 100 см³ 3 М ацетатного буферного раствора и доводят дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают.

Натрия фторид (NaF), стандартный раствор, содержащий 100 мкг F⁻ в 1 см³. 50 см³ стандартного раствора фторида натрия, содержащего 1 мг F⁻ в 1 см³, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, добавляют 90 см³ 3 М ацетатного буферного раствора и доводят дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают.

Натрия фторид (NaF), стандартный раствор, содержащий 10 мкг F⁻ в 1 см³. 50 см³ стандартного раствора фторида натрия, содержащего 100 мкг F⁻ в 1 см³, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, добавляют 90 см³ 3 М ацетатного буферного раствора и доводят дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают.

Натрия фторид (NaF), стандартный раствор, содержащий 1 мкг F⁻ в 1 см³. 50 см³ стандартного раствора фторида натрия, содержащего 10 мкг F⁻ в 1 см³, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, добавляют 90 см³ 3 М ацетатного буферного раствора и доводят дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают.

Натрия фторид (NaF), 0,1 М стандартный раствор. 2,1 г высушенного 99,9%-ного фторида натрия растворяют в 200 см³ дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 500 см³. Добавляют 100 см³ 3 М ацетатного буферного раствора и доводят дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают.

Последующим разбавлением готовят растворы фторида натрия с концентрацией 0,01; 0,001; 0,0001; 0,00001 М. В мерную колбу вместимостью 500 см³ помещают 50 см³ предыдущего раствора, добавляют 90 см³ 3 М ацетатного буферного раствора и доводят дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают.

Фенолфталеин (С₂₀Н₁₄О₄), 0,1%-ный раствор. 0,025 г фенолфталеина помещают в мерную колбу вместимостью 25 см³, и доводят до метки этиловым спиртом и перемешивают.

Аммиак (NH₃), водный раствор 1:1. Смешивают равные объёмы концентрированного аммиака (25% мас.; плотность 0,91 г/см³) и дистиллированной воды.

1. Общие сведения

Основными источниками загрязнения атмосферы соединениями фтора являются химическая промышленность (производство фосфора, фосфорной кислоты, сложных удобрений, суперфосфата), цветная металлургия, промышленность стройматериалов и некоторые другие отрасли.

Фториды попадают в организм человека при вдыхании и с продуктами питания. При вдыхании их происходит поражение дыхательных путей, при высоких концентрациях вследствие сильной интоксикации возможен летальный исход. Фтороводород поражает роговицу глаза.

Как недостаток, так и избыток фтора в организме отрицательно сказывается на здоровье. Поступление фтора в количествах меньших необходимого увеличивает частоту заболевания кариесом зубов.

При действии на организм в избыточном количествах фториды могут вызывать острую и хроническую интоксикацию (флюороз). Раздражающее действие фторидов объясняют главным образом образованием в организме токсичного фторид-иона.

Нарушение углеводно-фосфорного обмена при интоксикации фторидами приводит к изменениям других ферментных систем, которые сочетаются с нарушениями кальциевого обмена. Они обладают ярко выраженным эффектом вымывания кальция из костей и снижения его

содержания в крови. Фториды обладают способностью осаждать кальций в виде нерастворимого в тканевых жидкостях фторида кальция, что приводит при флюорозе к изменениям в костных тканях.

Фтор может вытеснить йод из молекулы тироксина, что приводит к нарушению функции щитовидной железы.

Хроническая интоксикация фторидами характеризуется появлением общего недомогания, слабости, раздражительности, неустойчивым настроением. Нередко заболевание начинается с периодически повторяющегося раздражения слизистых оболочек глаз, воспаления дёсен, их отёчности, кровоточивости. При хронической интоксикации фторидами может наблюдаться бронхиальная астма. Изменения бронхолегочного аппарата, как правило, сочетаются с нарушениями сердечно-сосудистой и нервной систем.

Соединения фтора оказывают негативное влияние на растительный и животный мир. Многие деревья способны усваивать из воздуха 20–40-кратное (по сравнению с нормой) количество фтора. Хроническое воздействие небольших концентраций соединений фтора на леса приводит к снижению их продуктивности и бонитета, разрушению лесного почвенного слоя и т. д. Травянистые и кустарниковые растения также накапливают большие количества фтора в зелёной массе. Зафиксированы стократные превышения его содержания в клевере и некоторых других культурах. Скармливание этих растений скоту приводит к заболеванию их флюорозом. Продукты животноводства, следовательно, тоже могут содержать повышенные количества фтора. Многие хозяйственные культуры имеют высокую чувствительность к соединениям фтора, и при наличии их в воздухе резко снижается урожайность этих культур (пшеница – на 25%, ячмень – на 37%, кукуруза – на 60% и т. д.). Имеющаяся информация свидетельствует о том, что, вследствие высокой токсичности, содержание соединений фтора в воздухе должно быть строго регламентировано. Это, в свою очередь, может служить гарантией чистоты сельскохозяйственной продукции. Допустимое максимальное содержание фтора в зелёных частях растений составляет от 4 до 20 мг на 1 кг сухой массы.

2. Характеристика методов определения фторсодержащих соединений

При выборе метода анализа для определения в воздухе концентрации фтора и его соединений необходимо иметь в виду следующее. Эти

высокотоксичные соединения обладают высокой реакционной способностью, поэтому не все методы удобны для их анализа. Так, газохроматографическое определение фторсодержащих соединений в воздухе затруднено тем, что они реагируют с материалами ловушек, хроматографическими насадками, коммуникациями хроматографов и применяемыми детекторами. Частично этого можно избежать при изготовлении аппаратуры из коррозионо-стойких материалов, использовании инертных сорбентов и стойких к агрессивным соединениям неподвижных жидких фаз. Однако непременным условием успешного анализа является длительное предварительное кондиционирование сорбентов и всей хроматографической системы анализируемыми примесями. Необходима и тщательная осушка загрязнителей, так как в присутствии воды резко возрастает их реакционная способность. Кроме того, практически нет достаточно чувствительных и устойчивых к таким агрессивным газам детекторов. Поэтому для анализа таких газов, как фтор, фтороводород, трифторид хлора, используют метод реакционной газовой хроматографии, превращая эти соединения в инертные производные, которые детектируются с большой чувствительностью при помощи ионизационных детекторов.

Ввиду перечисленных трудностей, в настоящее время основными методами определения соединений фтора в воздухе являются традиционные методы химического анализа. Исключение составляет определение очень низких концентраций фторсодержащих соединений серы и некоторых других фторсодержащих соединений, когда газовая хроматография эффективнее. Широкое распространение получили колориметрическое определение с метиловым красным и титриметрическое, основанное на окислении фторсодержащими соединениями йодида калия. Определение фтороводорода и фторидов в атмосферном воздухе также можно проводить с помощью циркониевых комплексов, интенсивность окраски которых ослабевает в присутствии ионов фтора.

Очень удобен и прост в аппаратурном оформлении потенциометрический метод определения фтороводорода в воздухе. Он основан на поглощении фтороводорода из воздуха фильтром, импрегнированным гидрофосфатом калия, и последующей экстракции фтороводорода водой. Определение фтороводорода в экстракте проводится потенциометрическим методом с применением фторселективного электрода. Минимальное количество обнаружения – 2 мкг ионов фтора в анализируемом объёме, измеряемые концентрации – 0,013–1,0 мг/м³, точность измерения ±10%.

3. Порядок выполнения работы

Подготовка электродов к работе

Новый ионоселективный электрод промывают дистиллированной водой и ополаскивают дважды приэлектродным 10^{-1} М раствором NaF. Затем электрод заполняют этим раствором и выдерживают в растворе NaF с концентрацией 10^{-3} моль/дм³ в течение 24-х часов при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$. После этого электрод отмывают в дистиллированной воде и калибруют по контрольным растворам.

Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика используют стандартные растворы, содержащие 1; 10 мкг F⁻ в 1 см³. Готовят 7–8 чистых полиэтиленовых мензурок, в каждую из которых вносят соответствующее количество миллилитров указанных стандартных растворов (табл. 3). В мензурках содержатся количества ионов фтора, указанные в табл. 3.

Таблица 3

Приготовление стандартных растворов для построения калибровочного графика

Реактив	Номер мензурки							
	0	1	2	3	4	5	6	7
Объём (см ³) раствора фторида натрия с концентрацией: 1 мкг/см ³	0	0,1	3,0	5,0	10,0			
10 мкг/см ³						2,5	5,0	10,0
Объём дистиллированной воды, см ³	21,0	20,9	18,0	16,0	11,0	18,5	16,0	11,0
Содержание ионов фтора в 25 см ³ раствора, мкг	0	0,1	3,0	5,0	10,0	25,0	50,0	100,0

После приливания стандартных растворов в каждую мензурку добавляют по 4 см³ буферного раствора и доводят объём до 25 см³ дистиллированной водой. Измеряют потенциалы всех подготовленных стандартов и строят градуировочную кривую. Для этого на оси ординат откладывают значения потенциала (в линейном масштабе), на оси абсцисс – содержание рF.

По окончании измерений электроды сушат фильтровальной бумагой, помещают в дистиллированную воду и выдерживают в ней до установления первоначального значения потенциала электрода. Этим достигается отмывка мембраны электрода от фтор-иона.

Анализ исследуемых проб воздуха

Для определения разовой концентрации фтороводорода воздух в течение 30 мин аспирируют со скоростью 5 дм³/мин через фильтр АФА-ВП-10 и последовательно соединённый бумажный фильтр «белая лента», импрегнированный раствором гидрофосфата калия. После отбора пробы фильтр помещают в полиэтиленовую мензурку, заливают 5 см³ дистиллированной воды и аккуратно помешивают полиэтиленовой палочкой. Экстрагирование фторидов повторяют ещё два раза порциями дистиллированной воды по 5 см³. Все три порции экстракта объединяют, нейтрализуют по фенолфталеину (добавляют несколько капель аммиака до появления слабо-малинового окрашивания раствора в присутствии фенолфталеина), затем приливают 4 см³ ацетатного буферного раствора, перемешивают и доводят водой до объёма 25 см³. Далее приступают к потенциометрическому измерению с фторидным электродом. Для этого электроды погружают в подготовленный раствор. Показания прибора считывают после прекращения заметного их дрейфа.

Одновременно с анализом пробы проводят контрольный опыт с чистым фильтром «белая лента», также импрегнированным раствором КНРО_{3,4}. Содержание фтора в пробе определяют по калибровочному графику. Расчёт концентрации фтороводорода в воздухе (C , мг/м³) проводят по формуле

$$C = 1,05 \cdot \frac{27a \cdot V_{\text{в}}}{(273 + t) \cdot 101,325} \cdot K_{\text{НРО}_{3,4}} \quad (3)$$

где 1,05 – коэффициент пересчёта на фтороводород; a – масса вещества, найденного в пробе, мг; $V_{\text{в}}$ – объём исследуемой пробы воздуха, приведённый к нормальным условиям, м³, рассчитывают по формуле

(4)

где $V_{\text{в}}$ – объём исследуемого воздуха, м³; P – барометрическое давление во время отбора пробы, Па; t – температура воздуха во время отбора пробы, °C.

По полученным результатам делают вывод о соответствии анализируемых проб воздуха санитарно-гигиеническим нормам.

Вопросы для самоконтроля

1. Назовите основные источники загрязнения воздуха соединениями фтора.
2. К каким последствиям приводит загрязнение воздуха соединениями фтора?
3. Проанализируйте возможность применения различных методов анализа для определения соединений фтора в воздухе.
4. На чём основано потенциометрическое определение соединений фтора в воздухе?
5. Какими показателями нормируют содержание загрязняющих веществ в воздухе? В чём их принципиальное отличие и особенности?

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ РЯДА C_1-C_7 В ВЫБРОСАХ И СБРОСАХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Цель работы – определить качественный и количественный состав одноатомных спиртов (бутилового, гексилового, гептилового, метилового, пентилового, пропилового, этилового) в выбросах и сбросах промышленного предприятия методом газовой хроматографии.

Аппаратура, посуда и реактивы:

По пункту 2: хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором (порог чувствительности по пропану $1 \cdot 10^{-11}$ г/с (ЛХМ-80, «Цвет-500» или др.)); весы аналитические ВЛР-200; меры массы; секундомер с ценой деления секундной шкалы 0,2 с; микрошприц типа МШ-10; линейка измерительная с ценой деления 1 мм; пипетки вместимостью 0,1, 5 и 10 см³; колба мерная вместимостью 50 см³; пробирки градуированные с притёртыми пробками вместимостью 10 см³; колонка хроматографическая стальная 200×0,3 см; насос водоструйный стеклянный; вакуумный насос В11-461.М; груша резиновая; ступка фарфоровая; баня водяная; пробоотборная трубка из нержавеющей стали; аппарат для получения бидистиллированной воды.

Азот технический; водород технический; воздух сжатый; стекловата; хроматон N-AW-HMDS зернением 0,100–0,125 мм; полиэтиленгликольадипинат; ацетон; хлороформ; бензол; вода дистиллированная; кислота ортофосфорная; вода бидистиллированная; метанол; этанол; н-пропанол; н-бутанол; н-пентанол; н-гексанол; н-гептанол.

По пункту 3: кроме оборудования и материалов, указанных в пункте 2, необходимо иметь: электроаспиратор, пробирки градуированные с притёртыми пробками вместимостью 15 см³, термометр метеорологический ТМ-1, барометр-анероид М-67, поглотительные приборы Зайцева, сосуды Дьюара, силиконовые шланги, охлаждающая смесь (лед, помещённый в сосуд Дьюара).

Приготовление реактивов

Ортофосфорная кислота (H_3PO_4), 0,03 М раствор. 0,06 г ортофосфорной кислоты растворяют в 20 см³ дистиллированной воды.

Полиэтиленгликольадипинат, раствор. 0,18 г полиэтиленгликольадипината растворяют в 20 см³ хлороформа (CH_2Cl).

1. Общие сведения

Изучение источников эмиссии органических соединений, их мощностей, динамики выделения очень важно для создания целостной картины протекающих в атмосфере сложных физико-химических процессов. Общее содержание тех или иных соединений определяется балансом между деятельностью источников и процессами удаления (стоков) из атмосферы. Изменение концентрации некоторых из них под влиянием антропогенных факторов может вызвать целый ряд взаимосвязанных и труднопредсказуемых изменений всей структуры атмосферных процессов или отдельных её элементов.

Выделение органических соединений в окружающую среду – универсальное явление, характерное для всех видов организмов: от бактериальной клетки до высших растений и животных. Механизм выделения этих веществ различен: оно может происходить в процессе дыхательного обмена с атмосферой или в результате деятельности органов внешней секреции. Установлено, что эмиссия летучих органических соединений в атмосферу резко увеличивается при повреждении различных тканей растений, в особенности листьев. Нарушение целостности тканей происходит при объедании её насекомыми-фитофагами и травоядными животными, охлещивании ветром, образовании морозобойных трещин и т. д.

Функции летучих биогенных органических соединений разнообразны и до конца не выяснены. Многие из них являются отходами жизнедеятельности, токсичными для производящих их организмов, тогда как другие выступают в качестве средства внутри- и межвидовых взаимодействий организмов. Например, летучие продукты особых желез – феромоны – служат для обмена информацией: половые феромоны обеспечивают поиск особей противоположного пола, феромоны тревоги вызывают бегство или коллективное нападение на врага и др.; выявлен ряд соединений, которые регулируют численность организмов внутри популяции в пределах, обеспечивающих равновесие с окружающей средой. Летучие органические соединения используются многими организмами и в качестве средства защиты.

В последние годы интенсивно изучаются вопросы, связанные с химической природой и масштабами выделения летучих органических соединений биотой. Но пока невозможно оценить величину общей эмиссии в атмосферу органических соединений всей совокупностью живых организмов.

Алифатические и ароматические спирты, карбоновые кислоты и их эфиры – постоянные составляющие атмосферного аэрозоля. Установлено, что в частицах пыли присутствуют спирты нормального строения, суммарные концентрации которых изменяются от 0,01 до 1930 нг/м³. Особенно высокий процент этих соединений характерен для городов, в атмосфере которых интенсивно протекают фотохимические процессы.

Кроме того, карбоновые кислоты, высшие спирты и сложные эфиры играют важную роль в химии аэрозолей, в особенности состоящих из жидких и гидрофильных частиц. Все они являются поверхностно-активными веществами (ПАВ) и образуют на поверхности частиц конденсированную плёнку, состав которой во многом определяет свойства аэрозолей. Вероятно, в природных условиях образование жидких частиц с плёнкой ПАВ происходит чаще всего при диспергировании воды в результате разрушения пузырьков на гребнях волн, а также в результате захвата каплями мельчайших аэрозолей, содержащих органические вещества. Конденсированная плёнка препятствует испарению летучих компонентов из объёма частиц и тем самым увеличивает их устойчивость.

Основными антропогенными источниками органических загрязнителей атмосферы являются автотранспорт и промышленные предприятия.

Автомобильный транспорт выбрасывает в атмосферу около 50% углеводородов. Другой мощный источник углеводородов – испарение органических растворителей на бензоколонках, в производстве и в быту (около 25%). Количество органических соединений, выделяющихся с отработавшими газами, зависит от многих факторов: типа двигателя, режима его работы, состава топлива.

Отработавшие газы представляют собой многокомпонентную смесь не только исходных углеводородов, но и продуктов их неполного сгорания и термической деструкции. Всего в составе отработавших газов идентифицировано более 500 органических соединений.

Концентрации индивидуальных соединений в выхлопных газах варьируются в очень широких пределах. По качественному составу наиболее многочисленную группу составляют непредельные углеводороды. Отработавшие газы автотранспорта оказываются обогащёнными более реакционноспособными и токсичными соединениями, чем исходное топливо.

Наряду с углеводородами в результате их частичного окисления при работе двигателя в выхлопных газах образуется большое число кислородсодержащих соединений. В основном это альдегиды, кетоны, спирты, фенолы, нитрометан. Их концентрация в выхлопных газах автомобиля гораздо ниже, чем углеводородов, но сами эти соединения обладают высокой биологической активностью.

В выхлопных газах как бензиновых, так и дизельных двигателей присутствуют также полиядерные ароматические углеводороды (ПАУ) и их кислород- и азотсодержащие производные, которые являются канцерогенными соединениями.

Количества выбрасываемых промышленными предприятиями в атмосферу загрязнителей могут достигать нескольких процентов от массы готовой продукции (табл. 4).

Качественный состав выбросов промышленных предприятий характеризуется большим разнообразием. Особенно широкий ассортимент загрязнителей поступает от предприятий химического и нефтехимического профиля, среди которых присутствует множество компонентов исходного сырья, промежуточных, побочных и целевых продуктов производства. Очень велики потери используемых в промышленности растворителей. Так, в газовых выбросах заводов жирозаменителей и синтетических моющих средств содержатся алканы, подвергаемые окислению, а также промежуточные и побочные продукты – карбонильные соединения, эфиры и карбоновые кислоты. Предприятия лесохимической промышленности выделяют низшие альдегиды, кетоны, спирты и карбоновые кислоты C_1-C_6 , множество сложных эфиров и терпенов. Целлюлозно-бумажные комбинаты выбрасывают большие количества углеводородов, газообразных одорантов, формальдегида, алифатических и ароматических спиртов.

Эмиссия органических соединений при производстве некоторых видов промышленной продукции

Таблица 4

Продукция	Выделяемые загрязнители	Фактор эмиссии, кг/т
Синтетический каучук	Полухлорированные растворители, фенолы, спирты, другие органические вещества	37
Пластмассы: поливинилхлорид, полипропилен	распада остатков организмов и аллохтонные – органические вещества, поступающие в водную среду с поверхностными стоками, атмосферными осадками, сточными водами.	3,1 0,14
Полиамидное волокно	Растворители	1,4
Фталевый ангидрид	Для сточных вод наиболее характерно наличие органических веществ, поступающих в водосборной площади, а для морей, озёр и водохранилищ – веществ, образующихся в результате внутриводоёмных процессов.	14,5

Общее количество органических соединений, поступающих в атмосферу от промышленных предприятий, насчитывает несколько десятков тысяч наименований.

Растворённые органические вещества в природных водах, по существу, органические формы биогенных элементов. Эта группа веществ включает различные органические соединения: органические кислоты, спирты, альдегиды и кетоны, сложные эфиры, в том числе эфиры жирных кислот (липиды), фенолы, гуминовые вещества, ароматические соединения, углеводы, азотсодержащие соединения (белки, аминокислоты, амины) и т. д. Ввиду сложности определения индивидуальных органических веществ, их многообразия и малых природных концентраций для количественной характеристики растворённых органических веществ часто используют косвенные показатели: общее содержание органического углерода, органического азота, органического фосфора, перманганатную или бихроматную окисляемость воды (ХПК), биохимическое потребление кислорода (БПК).

Органические вещества присутствуют в поверхностных водах в относительно небольших концентрациях (обычно $<0,1$ мг/дм³ или $<10^{-5}$ М). Как правило, основной вклад в растворённые органические вещества

вносят фульвокислоты. Для сточных вод наиболее характерно наличие органических веществ, поступающих в водосборной площади, а для морей, озёр и водохранилищ – веществ, образующихся в результате внутриводоёмных процессов.

Спирты попадают в водоёмы со сточными водами производств получения и применения спиртов. Например, метанола в сточных водах предприятий целлюлозно-бумажной промышленности содержится 4,5–58 г/дм³, производств фенолоформальдегидных смол – 20–25 г/дм³, лаков и красок – 2 г/дм³, синтетических волокон и пластмасс – до 600 мг/дм³, в сточных водах газогенераторных станций, работающих на буром, каменном угле, торфе, древесине – до 5 г/дм³.

Спирты, попадая в воду, снижают содержание в ней растворённого кислорода (вследствие окисления спиртов), влияют на санитарный режим водоёмов, приводят к торможению биологических процессов в

водоёмах. Например, концентрация метанола 3 мг/дм³ стимулирует рост сине-зелёных водорослей и нарушает потребление кислорода дафниями, летальные концентрации для рыб составляют 0,25–17 г/дм³.

Наибольшее распространение как при исследовании состава атмосферы и природных вод, так и при изучении продуктов фотохимических реакций органических соединений получили хроматографические методы. В особенности это относится к газовой хроматографии, что объясняется относительно невысокой стоимостью серийной аппаратуры и большими возможностями этого метода исследования летучих органических веществ. Основные проблемы, связанные с использованием различных вариантов хроматографического анализа, возникают при отборе проб и подготовке их к анализу. Сама же процедура проведения анализа и обработки его результатов при современном уровне автоматизации, оснащённости селективными детекторами и доступности наполнителей хроматографических колонок обычно не вызывает больших затруднений.

2. Определение концентрации одноатомных спиртов в выбросах промышленных предприятий

2.1. Характеристика метода

Для определения концентраций спиртов в газовых выбросах используется метод газожидкостной хроматографии, основанный на детектировании компонентов пламенно-ионизационным детектором.

В основу определения положены разрешенные к использованию в аккредитованных лабораториях аналитического контроля Республики Беларусь следующие аттестованные методики № 1.4.25, 1.4.31, 1.4.33, 1.4.69.3, 1.4.83, 1.4.87.2, 1.4.136.4. «МВИ концентрации бутилового, гексилового, гептилового, метилового, пентилового, пропилового, этилового спиртов методом ГХ».

Интервал определяемых концентраций – 0,50–200 мг/м³.

Сопутствующие вещества: фенолы, ароматические углеводороды, органические кислоты, парафиновые углеводороды определению спиртов не мешают.

Относительная суммарная погрешность измерений при принятой доверительной вероятности 0,95 составляет для метанола $\pm 10,50\%$, этанола $\pm 12,51\%$, н-пропанола $\pm 11,23\%$, н-бутанола $\pm 9,28\%$, н-пентанола $\pm 9,67\%$, н-гексанола $\pm 8,43\%$, н-гептанола $\pm 8,46\%$.

2.2. Порядок выполнения работы

Подготовка измерительной аппаратуры

Стальную хроматографическую колонку длиной 2 м промывают с помощью водоструйного насоса горячей водой, ацетоном и бензолом, а затем высушивают в токе воздуха.

В фарфоровую чашку высыпают 6 г хромотона N-AW-HMDS и заливают его 20 см³ 0,03 М раствора фосфорной кислоты. Испаряют воду в вытяжном шкафу при осторожном перемешивании шпателем полученной суспензии, нагревая её на водяной бане до тех пор, пока фаза не станет сыпучей. Затем в чашку заливают 20 см³ раствора полиэтиленгликольадипината и испаряют хлороформ в вытяжном шкафу при осторожном перемешивании, нагревая полученную суспензию на водяной бане до тех пор, пока фаза не станет сыпучей. Окончательно высушивают фазу при температуре 60–70°C в течение 30 мин. Полученную фазу хранят в закрытой ёмкости.

В колонку со стороны, с которой её подключают к детектору, вкладывают тампон стекловаты и присоединяют этот конец колонки к вакуумному насосу. Постукивая по колонке, заполняют её через воронку полученной фазой. Фазу закрепляют в колонке вторым тампоном стекловаты.

Подготовленную колонку подключают к испарителю хроматографа и продувают азотом с расходом 30 см³/мин сначала при программировании температуры от 50 до 225°C со скоростью 2°C/мин, а затем в изотермическом режиме при 225°C в течение трёх часов, после чего колонку охлаждают, присоединяют к детектору и кондиционируют при температуре 225°C до тех пор, пока дрейф нулевой линии не уменьшится до 5% от длины шкалы регистратора за 1 ч при чувствительности, соответствующей минимально определяемой концентрации.

Построение калибровочного графика

Калибровочную характеристику, выражающую зависимость высоты хроматографического пика или его площади от концентрации спирта в растворе устанавливают по пяти сериям растворов.

Серию калибровочных растворов готовят последовательным двукратным разбавлением свежеприготовленного калибровочного раствора А, для приготовления которого в мерную колбу вместимостью 50 см³ заливают 20–30 см³ бидистиллированной воды и помещают в неё строго фиксированные количества каждого спирта (табл. 5). После этого добавляют бидистиллированную воду до метки.

В пять пронумерованных пробирок вместимостью 10 см³ заливают пипеткой по 5 см³ бидистиллированной воды. Той же пипеткой отбирают 5 см³ калибровочного раствора А, переносят его в пробирку № 1 и перемешивают её содержимое, после чего 5 см³ полученного раствора 1 переносят в пробирку № 2 и снова перемешивают. Аналогично готовят растворы 3–5. Полученные растворы хроматографируют.

Пример приготовления калибровочных растворов спиртов представлен в табл. 5.

Таблица 5

Содержание спирта в градуировочном растворе, мкг/см³

Спирт	Масса навески в градуировочном растворе А, мкг	Номер раствора для градуировки				
		1	2	3	4	5
Метанол	37 850	378,500	189,250	94,625	23,656	11,828
Этанол	11 300	113,000	56,500	28,250	7,063	3,531
н-Пропанол	25 650	256,500	128,250	64,125	16,031	8,016
н-Бутанол	31 950	319,500	159,750	79,875	19,969	9,984
н-Пентанол	35 300	353,000	176,500	88,250	22,063	11,031
н-Гексанол	31 700	317,000	158,500	79,250	19,813	9,906
н-Гептанол	19 800	198,000	99,000	49,500	12,375	6,188

Калибровочные растворы готовят перед самым их использованием. Каждый раствор хроматографируют не менее шести раз, начиная с раствора с самой низкой концентрацией.

Условия хроматографического анализа:

- объём вводимой в хроматограф пробы – 8 мкл;
- температура испарителя – 220°С;
- температура детектора – 220°С;
- температура термостата колонок – изотермический режим при 75°С в течение 4 мин с последующим программированным нагревом до 220°С со скоростью 8°С/мин;
- расход газа-носителя (азота) через колонку – 30 см³/мин;
- расход водорода – 30 см³/мин;
- расход воздуха – 300 см³/мин;
- скорость протяжки ленты самописца – 240 мм/ч.

Время удерживания метанола составляет 100 с, этанола – 113 с, н-пропанола – 152 с, н-бутанола – 235 с, н-пентанола – 363 с, н-гексанола – 500 с, н-гептанол – 630 с.

Измеряют высоты пиков каждого спирта на хроматограмме (при наличии интегратора измеряют площади) и приводят их к одной шкале измерителя тока. Для установления градуировочной характеристики вычисляют средние значения результатов шести параллельных измерений.

Наклон градуировочного графика определяется градуировочным коэффициентом прибора, который вычисляют по формуле

$$(5)$$

где k – градуировочный коэффициент прибора; h – высота пика компонента на хроматограмме, мм; C – концентрация компонента в растворе, мкг/см³.

По полученным значениям строят калибровочный график на миллиметровой бумаге, который затем вклеивают в отчёт по работе.

Анализ исследуемых проб

Отбор проб производственных газозооных выбросов должен производиться в соответствии с требованиями инструкций по технике безопасности, действующих на предприятии, и СНиП 111-4-80.

Отбор проб газозооных выбросов производят путём их аспирирования со скоростью 1 дм³/мин через три последовательно соединенных поглотительных прибора, помещенных в сосуды Дьюара со льдом. В каждом поглотительном приборе содержится по 5 см³ бидистиллированной воды.

К поглотительным приборам присоединяют пробоотборную трубку и помещают её в центр газозода навстречу потоку. Время отбора проб зависит от предполагаемой концентрации спиртов в выбросе и определяется по табл. 6.

Таблица 6

Условия отбора проб воздуха

Концентрация спиртов в выбросах, мг/м ³	Время отбора пробы, мин	Отобранный объём воздуха, м ³
До 25	30	0,3
25–100	20	0,2
100–150	10	0,1
150–200	5	0,05

По окончании аспирации растворы из поглотительных приборов переносят в градуированную пробирку с притёртой пробкой.

Срок хранения отобранных проб в холодильнике – не более 10–12 ч.

В месте отбора измеряют температуру термометром метеорологическим и атмосферное давление барометром-анероидом. Время отбора проб измеряют секундомером.

Определяют объём отобранной пробы в градуированной пробирке, после чего её анализируют так же, как калибровочные растворы, вводя 8 мкл пробы в испаритель хроматографа.

Измеряют высоту (площадь) пика каждого спирта на хроматограмме. Каждая проба хроматографируется не менее шести раз.

Массовую концентрацию каждого спирта рассчитывают по формуле

$$C_i = \frac{h \cdot V_1}{k \cdot V_0}, \quad (6)$$

где C_i – массовая концентрация компонента в воздухе, мг/м³; h – высота пика компонента на хроматограмме, мм; V_1 – объём раствора в поглотительном приборе, см³; V_0 – объём газа, отобранный для анализа и приведённый к нормальным условиям, дм³; k – градуировочный коэффициент прибора для данного спирта.

При аспирационном отборе проб воздуха объём V_0 вычисляют по формуле

(7)

где V_0 – объём газа, отобранный для анализа и приведённый к нормальным условиям, дм³; V_1 – объём газа, взятый для анализа, дм³; P – атмосферное давление, Па; t – температура в месте отбора пробы, °С.

За результат анализа принимают среднее арифметическое из концентраций спиртов, найденных по шести параллельным определениям высот хроматографических пиков.

Результаты измерений заносят в табл. 7.

Таблица 7

Форма представления результатов измерений концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах

Дата	Наименование объекта исследования	Температура в месте отбора пробы t , °С	Атмосферное давление P , мм рт.ст.	Вещество	Высота пика на хроматограмме h , мм	Масса определяемого вещества в пробе m , мкг	Объём газа, отобранный для анализа и приведённый к нормальным условиям V , дм ³	Массовая концентрация вещества в воздухе C_i , мг/м ³

3. Определение концентрации одноатомных спиртов в сточных водах промышленных предприятий

3.1. Характеристика метода

Для определения концентраций спиртов в сточных водах используется метод газожидкостной хроматографии, основанный на детектировании компонентов пламенно-ионизационным детектором.

В основу определения положена разрешенная к использованию в аккредитованных лабораториях аналитического контроля Республики Беларусь аттестованная методика № 2.2.46. «МВИ концентраций одноатомных спиртов ряда C_1 – C_7 методом ГХ».

Интервал определяемых концентраций – 5,0–300 мг/дм³.

Сопутствующие вещества: фенолы, ароматические и парафиновые углеводороды, органические кислоты определению не мешают.

Относительная суммарная погрешность измерений при принятой доверительной вероятности 0,95 составляет: для метанола ±9,44%, этанола ±10,65%, н-пропанола ±10,28%, н-бутанола ±10,59%, н-пентанола ±9,94%, н-гексанола ±8,76%, н-гептанола ±8,73%.

$$V_0 = \frac{293 \cdot V_1 \cdot P}{101325 \cdot (273 + t)}$$

3.2. Порядок выполнения работы

Подготовка измерительной аппаратуры, построение калибровочного графика производится так же, как в пункте 2.2.

Отбор проб производственных сточных вод проводят в соответствии с инструкцией по отбору проб для анализа сточных вод НВН 33-5.3.ОК.85. Срок хранения отобранной пробы в холодильнике при температуре 4°С – не более 10–12 ч.

Пробы анализируют так же, как калибровочные растворы, вводя 8 мкл пробы в испаритель хроматографа. Проба воды не должна содержать нерастворённых частиц, чтобы избежать закупоривания иглы шприца.

Высоту или площадь пика, соответствующего каждому спирту, измеряют на хроматограмме.

Каждую пробу хроматографируют не менее шести раз.

Массовую концентрацию каждого спирта рассчитывают по формуле

$$C_i = \frac{h}{k}, \quad (8)$$

где C_i – массовая концентрация компонента в воде, мг/дм³; h – высота пика компонента на хроматограмме, мм; k – градуировочный коэффициент прибора для данного спирта.

Полученные результаты сравнивают с нормативными концентрациями спиртов, разрешенными к выбросу или сбросу конкретным промышленным предприятием в компоненты окружающей среды. Эти данные могут использоваться для расчёта приземных концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе, обоснования ПДВ (предельно допустимый выброс загрязняющих веществ в атмосферный воздух) и ПДС (предельно допустимый сброс загрязняющих веществ в природный водоток).

Вопросы для самоконтроля

1. Охарактеризуйте источники выделения загрязняющих веществ в атмосферный воздух.
2. Какие факторы влияют на выброс органических веществ из антропогенных источников в атмосферный воздух?
3. Какие органические соединения входят в состав природных вод? Какими общими показателями их определяют?
4. На какие две группы по происхождению делятся растворённые органические вещества природных вод?
5. Какие методы при определении органических соединений в атмосферном воздухе и природных водах получили наибольшее распространение?
6. На чём основано определение концентрации одноатомных спиртов в выбросах и в сточных водах промышленных предприятий?

Лабораторная работа № 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЁННОГО В ВОДЕ КИСЛОРОДА

Цель работы – ознакомиться с йодометрическим методом определения концентрации растворённого в воде кислорода и дать оценку качеству воды по его содержанию.

Приборы, посуда. Кислородные склянки; пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 см³; бюретка на 25 см³; колбы конические вместимостью 250 и 125 см³; стеклянные воронки для фильтрования.

Приготовление реактивов

Хлорид марганца ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$). Взвешивают на технических весах 210 г хлорида марганца $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ и растворяют в 200 см³ дистиллированной воды. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доливают дистиллированной водой до метки на колбе, перемешивают.

Проверку чистоты приготовленного раствора хлорида марганца проводят после проверки чистоты йодида калия (KI). К 100 см³ дистиллированной воды добавляют 1 см³ раствора хлорида марганца, 0,2 г сухого йодида калия, 5 см³ раствора соляной кислоты (HCl) и 1 см³ раствора крахмала. Отсутствие спустя 10 мин синей окраски указывает на чистоту реактива и его пригодность для проведения анализа.

В противном случае для очистки раствора на каждые 100 см³ добавляют около 0,5–1,0 г безводной соды (Na_2CO_3), хорошо перемешивают, отстаивают в течение суток, а затем фильтруют.

Сульфат марганца ($MnSO_4 \cdot 4H_2O$). Растворяют 480 г сульфата марганца $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ в дистиллированной воде и доводят объём до 1 дм³. Раствор фильтруют.

Йодид калия (KI), 15%-ный щелочной раствор. Взвешивают на технических весах 15 г йодида калия и растворяют в 20 см³ дистиллированной воды. Взвешивают на технических весах 50 г гидроксида натрия (NaOH) и растворяют в 50 см³ дистиллированной воды. Полученные растворы смешивают в мерной колбе вместимостью 100 см³ и дистиллированной водой доливают раствор до метки.

Если раствор окажется мутным, его следует приготовить заново из других реактивов или профильтровать через стеклянную вату, или дать ему отстояться в течение 15–20 дней, после чего прозрачный раствор сливают через сифон.

Щелочной раствор йодида калия следует хранить в склянке из тёмного стекла с резиновой пробкой.

Проверка чистоты и очистка йодида калия и гидроксида натрия. Для проверки чистоты йодида калия 1 г сухого йодида калия (KI) растворяют в 50 см³ дистиллированной воды, приливают 10 см³ раствора соляной кислоты (2:1), 1 см³ 0,5%-ного раствора крахмала и добавляют 100 см³ свежеперегнанной и охлаждённой до комнатной температуры дистиллированной воды. Если в течение 5 мин не появится голубая окраска, реактив пригоден для использования. В противном случае йодид калия должен быть очищен.

Для этого 15 г йодида калия растворяют в 10 см³ дистиллированной воды в склянке с притертой пробкой. Продувают током CO₂ и оставляют в темноте на 2–3 суток. Затем к раствору добавляют картофельный крахмал (0,5–1 г), растёртый в ступке с 10 см³ дистиллированной воды. Раствор встряхивают и быстро фильтруют через бумажный фильтр. Раствор при стоянии не должен приобретать жёлтую окраску. В противном случае операция очистки должна быть повторена. Проверку чистоты и очистку йодида натрия проводят аналогичным образом.

Для проверки чистоты гидроксида натрия 5,0 г гидроксида натрия, отмытого от поверхностного слоя соды дистиллированной водой, растворяют в 10 см³ дистиллированной воды. К 1 см³ полученного раствора добавляют 100 см³ воды, 0,2 г сухого, проверенного на чистоту йодида калия, 5 см³ раствора соляной кислоты (2:1) и 1 см³ 0,5%-ного раствора крахмала. Если в течение 5 мин не появится голубая окраска, реактив пригоден для использования.

В противном случае 50 г гидроксида натрия, предварительно отмытого водой, растворяют в 30–40 см³ дистиллированной воды и кипятят в течение 10 мин с металлическим алюминием. Раствору дают остыть и отстояться, а затем сливают с осадка сифоном. Проверку чистоты и окраску KOH (если в этом есть необходимость) проводят аналогичным способом.

Йодид калия (KI), 10%-ный щелочной раствор. Растворяют 10 г KI в дистиллированной воде, прибавляют 1 см³ 1 н. раствора NaOH и доводят до 100 см³ дистиллированной водой.

Соляная (HCl) (серная (H₂SO₄)) кислота 2:1. Мерным цилиндром отмеривают 340 см³ концентрированной кислоты и добавляют к 170 см³ дистиллированной воды. Перемешивают.

Соляная (HCl) (серная (H₂SO₄)) кислота 1:4. Мерным цилиндром отмеривают 100 см³ концентрированной кислоты добавляют небольшими порциями к 400 см³ дистиллированной воды.

Проверка чистоты соляной кислоты. Для проверки чистоты кислоты к 50 см³ дистиллированной воды добавляют 1 см³ раствора крахмала, 1 г сухого чистого йодистого калия и 10 см³ раствора соляной кислоты (или серной кислоты). Если в течение 5 мин не появится синяя окраска, кислота может быть использована в анализе. В противном случае следует заменить исходный реактив.

Крахмал, 0,5%-ный раствор. Взвешивают на технических весах 0,5 г растворимого крахмала (рисовый, пшеничный, маисовый), растворяют в 100 см³ холодной дистиллированной воды и нагревают до кипения. Раствор крахмала готовят ежедневно перед работой.

Бихромат калия (K₂Cr₂O₇), 0,01 н. раствор. На аналитических весах в бюксе взвешивают 0,4903 г перекристаллизованного бихромата калия. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют дистиллированной водой, доливают этой же водой до метки. Перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в защищённом от света месте. Срок хранения раствора – 3 месяца.

Перекристаллизация бихромата калия. Для перекристаллизации взвешивают на технических весах 50 г бихромата калия и растворяют в 50 см³ дистиллированной воды при температуре 100°C. Горячий раствор фильтруют через стеклянный фильтр. Фильтр охлаждается льдом. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и высушивают сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при температуре 180–200°C в течение 1,5 ч. Реактив хранят в эксикаторе в бюксе над слоем безводного карбоната кальция. Перед приготовлением раствора реактив желателно снова высушить в сушильном шкафу при температуре 180–200°C в течение 1,5 ч.

Тиосульфат натрия (Na₂S₂O₃ · 5H₂O, натрий серноватистоокислый), 0,01 н. раствор:

Первый вариант. Взвешивают в бюксе на аналитических весах 2,5 г тиосульфата натрия. Навеску растворяют в 1 дм³ предварительно прокипячённой в течение 1,5 ч и охлаждённой до комнатной температуры воде. К раствору добавляют 10 см³ амилового или изобутилового спирта (или 1–2 см³ ксилола или хлороформа). Раствор используют через 10 дней после приготовления. Хранят раствор в склянке из тёмного стекла.

Второй вариант. Реактив можно приготовить из фиксанала. Содержимое одной ампулы стандарт-титра тиосульфата натрия количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Таким образом, получают раствор с кон-

центрацией 0,1 н. Далее отбирают 100 см³ этого раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. В результате получают раствор с концентрацией 0,01 н.

Определение концентрации раствора тиосульфата натрия. В коническую колбу вместимостью 250 см³ наливают 35 см³ дистиллированной воды, добавляют 0,5 г сухого йодида калия, 15 см³ раствора бихромата калия с концентрацией 0,01 н., отобранного пипеткой вместимостью 10 см³, и 10 см³ раствора соляной кислоты (2:1).

Титрование раствором тиосульфата начинают сразу после растворения йодистого калия, непрерывно помешивая до появления слабо-жёлтой окраски. Затем добавляют 50–100 см³ дистиллированной воды и 1 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения окраски. Определение повторяют и при отсутствии расхождения более 0,05 см³. За результат определения берут среднее арифметическое значение.

Вычисляют концентрацию раствора тиосульфата с точностью до пятого знака после запятой по формуле

(9)

где C_1 – концентрация раствора тиосульфата натрия, моль-экв/дм³; C_2 – концентрация раствора бихромата калия, моль-экв/дм³; V_1 – объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см³; V_2 – объём раствора бихромата калия, взятый для определения концентрации, см³.

1. Общие сведения

Растворённый кислород находится в природной воде в виде молекул O₂. На уровень его содержания в воде влияют две группы противоположно направленных процессов: одни увеличивают концентрацию кислорода, другие уменьшают её. К первой группе процессов, обогащающих воду кислородом, следует отнести:

- процесс растворения кислорода из атмосферы;
- выделение кислорода водной растительностью в процессе фотосинтеза;
- поступление в водоёмы с дождевыми и снеговыми водами, которые обычно пересыщены кислородом.

Растворение кислорода из атмосферы происходит в верхних слоях воды водного объекта. Скорость этого процесса повышается с пониже-

нием температуры, с повышением давления и понижением минерализации. Аэрация – обогащение глубинных слоёв воды кислородом – происходит в результате перемешивания водных масс, в том числе в результате ветрового воздействия, вертикальной температурной циркуляции и т. д.

Кислород, выделяемый водными зелёными растениями, характеризуется в 5 раз большей растворимостью, чем кислород, поступивший из воздуха, в котором содержание этого газа составляет лишь 21%. Это объясняется тем, что растворимость в воде кислорода обуславливается его парциальным давлением.

Фотосинтетическое выделение кислорода происходит при ассимиляции¹ диоксида углерода водной растительностью (прикреплёнными, плавающими растениями и фитопланктоном). Процесс фотосинтеза протекает тем сильнее, чем выше температура воды, интенсивность солнечного освещения и больше биогенных (питательных) веществ (P, N и др.) в воде. Продуцирование кислорода происходит в поверхностном слое водоёма, глубина которого зависит от прозрачности воды (для каждого водоёма и сезона может быть различной, от нескольких сантиметров до нескольких десятков метров).

К группе процессов, уменьшающих содержание в воде кислорода, относятся реакции потребления его на окисление органических веществ: биологическое (дыхание организмов), биохимическое (дыхание бактерий, расход кислорода при разложении органических веществ) и химическое (окисление Fe²⁺, Mn²⁺, NO₂⁻, CH₄, H₂S). Скорость потребления кислорода увеличивается с повышением температуры, количества бактерий и других водных организмов и веществ, подвергающихся химическому и биохимическому окислению.

Помимо естественных факторов, влияющих на содержание растворённого в воде кислорода, существуют и антропогенные. Важнейшими из них являются химическое и тепловое загрязнения.

¹ **Ассимиляция** – усвоение организмом поступающих из окружающей среды веществ в процессе роста и развития.

Ассимилирующая способность водного объекта – способность водного объекта принимать определённую массу загрязняющих веществ (также определённое количество теплоты) в единицу времени без нарушения норм качества воды в контрольном пункте или пункте водопользования.

□ **Ассимиляционная ёмкость экосистемы** – показатель максимальной динамической вместимости количества загрязняющего вещества, которое может быть за единицу времени накоплено, разрушено, трансформировано и выведено за пределы экосистемы без нарушения нормальной её деятельности.

Под **химическим загрязнением** в данном случае следует понимать загрязнение воды веществами и материалами любого происхождения (органического или минерального), на окисление которых расходуется растворённый в воде кислород.

Тепловое загрязнение вызывается сбросом в поверхностные водоёмы нагретой воды, используемой для охлаждения агрегатов промышленных предприятий или ТЭС, АЭС. Тепловое загрязнение стимулирует рост водорослей, обуславливающих «цветение» водоёмов (массовое развитие фитопланктона, вызывающее изменение окраски воды).

В поверхностных водах содержание растворённого кислорода варьирует в широких пределах – от 0 до 14 мг/дм³ – и подвержено сезонным и суточным колебаниям. Суточные колебания зависят от интенсивности процессов его продуцирования и потребления и могут достигать 2,5 мг/дм³ растворённого кислорода. В зимний и летний периоды распределение кислорода носит характер стратификации². Дефицит кислорода чаще наблюдается в водных объектах с высокими концентрациями загрязняющих органических веществ и в эвтрофированных³ водоёмах, содержащих большое количество биогенных и гумусовых веществ.

Содержание кислорода имеет большое значение:

- при оценке качества поверхностных и слабозагрязнённых сточных вод;
- при контроле работы очистных сооружений;
- при оценке коррозионных свойств воды.

Кислород обычно не определяют при анализе питьевых, грунтовых и большинства неочищенных сточных вод.

² **Стратификация** (Stratification, от лат. Stratum – слой + Facio – делаю) – вертикальный градиент в распределении характеристик местообитания. Различают температурную стратификацию в глубоководных водоёмах, стратификацию растительности и др.

Стратификация атмосферы – распределение температуры воздуха по высоте, определяющее условия равновесия в атмосфере, благоприятствующие или неблагоприятствующие развитию вертикальных перемещений воздуха.

Стратификация вод – разделение водной толщи морских и пресных водоёмов на слои различной плотности. Наличие вертикального градиента плотности препятствует перемешиванию вод. Чем больше увеличение плотности воды с глубиной, тем выше устойчивость стратификации вод. В океанах и морях стратификация вод определяется главным образом изменениями температуры и солёности на поверхности воды и в её толще. В пресных водоёмах стратификация вод зависит только от температуры.

³ **Эвтрофикация** – обогащение водоёма биогенными веществами, приводящее к чрезмерному развитию планктонных водорослей, а затем к исчерпанию запасов растворённого кислорода при разложении мертвых водорослей редуцентами.

Содержание растворённого кислорода выражают в миллиграммах в 1 дм³ и в процентах по отношению к равновесной концентрации кислорода при данной температуре. Равновесные концентрации кислорода в дистиллированной воде при нормальном атмосферном давлении в зависимости от температуры приведены в табл. 8.

Таблица 8

Равновесная концентрация кислорода (мг/дм³) в воде в зависимости от температуры (атмосферное давление 101 325 Па (760 мм рт. ст.))

Температура, °С	Десятые доли значения температуры									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	14,65	14,61	14,57	14,53	14,49	14,45	14,41	14,37	14,33	14,29
1	14,25	14,21	14,17	14,13	14,09	14,05	14,02	13,98	13,94	13,90
2	13,86	13,82	13,79	13,75	13,71	13,68	13,64	13,60	13,56	13,53
3	13,49	13,46	13,42	13,38	13,35	13,31	13,28	13,24	13,20	13,17
4	13,13	13,10	13,06	13,03	13,00	12,96	12,93	12,89	12,86	12,82
5	12,79	12,76	12,72	12,69	12,66	12,62	12,59	12,56	12,53	12,49
6	12,48	12,43	12,40	12,36	12,33	12,30	12,27	12,24	12,21	12,18
7	12,14	12,11	12,08	12,05	12,02	11,99	11,96	11,93	11,90	11,87
8	11,84	11,81	11,78	11,75	11,72	11,70	11,67	11,64	11,61	11,58
9	11,55	11,52	11,49	11,47	11,44	11,41	11,38	11,35	11,33	11,30
10	11,27	11,24	11,22	11,19	11,16	11,14	11,11	11,08	11,06	11,03
11	11,00	10,98	10,95	10,93	10,90	10,87	10,85	10,82	10,80	10,77
12	10,75	10,72	10,70	10,67	10,65	10,62	10,60	10,57	10,55	10,52
13	10,50	10,48	10,45	10,43	10,40	10,38	10,36	10,33	10,31	10,28
14	10,26	10,24	10,22	10,19	10,17	10,15	10,12	10,10	10,08	10,06
15	10,03	10,01	9,99	9,97	9,95	9,92	9,90	9,88	9,86	9,84
16	9,82	9,79	9,77	9,75	9,73	9,71	9,69	9,67	9,65	9,63
17	9,61	9,58	9,56	9,54	9,52	9,50	9,48	9,46	9,44	9,42
18	9,40	9,38	9,36	9,34	9,32	9,30	9,29	9,27	9,25	9,23
19	9,21	9,19	9,17	9,15	9,13	9,12	9,10	9,08	9,06	9,04
20	9,02	9,00	8,98	8,97	8,95	8,93	8,91	8,90	8,88	8,86
21	8,84	8,82	8,81	8,79	8,77	8,75	8,74	8,72	8,70	8,68
22	8,67	8,65	8,63	8,62	8,60	8,58	8,56	8,55	8,53	8,52
23	8,50	8,48	8,46	8,45	8,43	8,42	8,40	8,38	8,37	8,35
24	8,33	8,32	8,30	8,29	8,27	8,25	8,24	8,22	8,21	8,19
25	8,18	8,16	8,14	8,13	8,11	8,10	8,04	8,07	8,06	8,04
26	8,02	8,01	7,99	7,98	7,96	7,95	7,93	7,92	7,90	7,89
27	7,87	7,86	7,84	7,83	7,81	7,80	7,78	7,77	7,75	7,74
28	7,72	7,71	7,69	7,68	7,66	7,65	7,64	7,62	7,61	7,59
29	7,58	7,56	7,55	7,54	7,52	7,51	7,49	7,48	7,47	7,45
30	7,44	7,42	7,41	7,40	7,38	7,37	7,35	7,34	7,32	7,31

Содержание растворённого в воде кислорода является важным показателем качества воды в водоёме. Концентрация кислорода определяет величину окислительно-восстановительного потенциала и в значительной мере направление и скорость процессов химического и биохимического окисления органических и неорганических соединений.

Кислородный режим оказывает сильное влияние на жизнь водоёма. Минимальное содержание растворённого кислорода, обеспечивающее нормальное развитие рыб, составляет около 5 мг/дм³. Понижение его до 2 мг/дм³ вызывает массовую гибель (замор) рыбы, неблагоприятно сказывается на состоянии водного населения.

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водоёмов у пунктов питьевого и санитарного водопользования содержание растворённого кислорода в пробе, отобранной до 12 ч дня, не должно быть ниже 4 мг/дм³ в любой период года. Для водоёмов рыбохозяйственного назначения концентрация растворённого в воде кислорода не должна быть ниже 4 мг/дм³ в зимний период (при ледоставе) и 6 мг/дм³ – в летний.

Определение кислорода в поверхностных водах включено в программы наблюдений с целью оценки условий обитания гидробионтов, в том числе рыб, а также как косвенная характеристика для оценки качества поверхностных вод и регулирования процесса очистки стоков. Содержание растворённого кислорода существенно для аэробного дыхания и является индикатором биологической активности (т. е. фотосинтеза) в водоёме.

В зависимости от значения данного показателя степень загрязнённости воды определяется по табл. 9.

Таблица 9
**Оценка качества воды
в зависимости от концентрации растворённого кислорода**

2. Характеристика метода	
$MnCl_2 + 2KOH = Mn(OH)_2 + 2KCl$	Концентрация растворённого кислорода
Степень загрязнения	Наибольшие распространение получил иодометрический метод определения растворённого кислорода по Винклеру. Он даёт возможность
$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 4H_2O$	Воспользоваться для определения содержания кислорода в пробе не ниже 0,2–0,3 мг/дм ³
Очень чистая	определять кислород при (чувствительность метода) 8–12 мг/дм ³
Чистая	Сущность метода заключается в следующем. В анализируемую пробу вводят соль марганца (II), которую окисляют. Образуется осадок гидроксида марганца (II), который окисляется растворённым кислородом, превращаясь в гидроксид марганца (IV), также нерастворимый в воде. В результате весь растворённый в воде кислород оказывается связанным, поэтому эту часть анализа называют фиксацией кислорода:
Умеренно загрязнённая	7–10 мг/дм ³
Загрязнённая	4–5 мг/дм ³
Грязная	2–3 мг/дм ³
Очень грязная	ниже 2 мг/дм ³

Нормативные требования к составу и свойствам воды водоёмов отличаются в зависимости от вида (категории) водопользования.

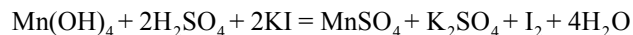
Водные объекты подразделяются на используемые:

- для хозяйственно-питьевого водопользования;
- рыбохозяйственных целей.

Так, содержание кислорода, растворённого в воде водоёма рыбохозяйственного назначения, не должно быть ниже минимально допустимой концентрации, которая составляет:

- для водоёмов, используемых для сохранения и воспроизводства ценных видов рыб (осетровые, форель), обладающих высокой чувствительностью к кислороду – 6 мг/дм³;
- для водоёмов, используемых для любых других рыбохозяйственных целей – 4 мг/дм³.

Для определения растворённого в воде кислорода известно несколько методов: йодометрический, полярографический и зондовый с мембранными электродами (амперометрический). Каждый из методов имеет свои достоинства и находит соответствующие условия применения.



Выделившийся йод (в присутствии крахмала раствор имеет синюю окраску) оттитровывают раствором тиосульфата натрия:

тёмно-синий бесцветный

Во избежание искажений результатов необходимо соблюдать правила отбора и подготовки проб к анализу. Для устранения влияния температуры и биохимических реакций фиксацию кислорода в пробе необходимо проводить немедленно после её отбора.

Если в пробе имеется много взвешенных веществ, их следует предварительно удалить, используя один из подходящих методов (отстаивание, фильтрование, коагуляция и др.). Определению кислорода мешают свободный хлор, хлорамин, бихроматы, перманганаты, железо (II), пероксиды, сульфиты и сульфиды. Перед анализом необходимо устранить их влияние. Влияние восстановителей можно устранить добавлением к пробе гипохлорита, железа (III) – добавлением фосфорной кислоты, нитритов – добавлением сульфаминовой кислоты и т. д.

3. Порядок выполнения работы

Для определения растворённого кислорода кислородную склянку 2–3 раза ополаскивают и затем наполняют исследуемой водой. Резиновая трубка, с помощью которой заполняют склянку, должна касаться её дна. Наполнение склянки продолжают до тех пор, пока из неё не выльется приблизительно 100 см³ воды, т. е. пока не вытеснится вода, соприкасавшаяся с воздухом, находившимся в склянке. Трубку вынимают не прекращая тока воды. Склянка должна быть заполнена пробой до краев и не иметь внутри на стенках пузырьков воздуха.

После заполнения кислородной склянки исследуемой водой приливают реактивы для фиксации кислорода. Порядок приливания следующий:

– 1 см³ раствора соли марганца (II) набирают в пипетку, затем пипетку опускают на дно кислородной склянки и выливают раствор, постепенно вынимая пипетку.

– Другой пипеткой к пробе прибавляют 1 см³ раствора гидроксида калия с йодидом калия (пипетку с раствором подводят только под уровень пробы в горлышке кислородной склянки).

При этом из склянки выливается 2 см³ анализируемой воды, т. е. столько, сколько налили реактивов. На эту потерю вносят при расчёте соответствующую поправку.

Склянку осторожно закрывают пробкой так, чтобы под пробкой не осталось пузырьков воздуха.

После этого тщательно перемешивают содержимое, переворачивая склянку вверх дном, до образования хлопьевидного осадка. Осадку дают собраться на дне склянки, после чего склянку открывают и приливают в неё пипеткой 5 см³ разбавленной (2:3) серной кислоты. Для того чтобы не взмутить осадок, пипетку с серной кислотой опускают до дна склянки, а потом открывают верхний конец пипетки и выливают кислоту, медленно поднимая пипетку. Кислородную склянку вновь закрывают пробкой и перемешивают содержимое до полного растворения осадка. После растворения осадка пробу из склянки количественно переносят в колбу для титрования (т. е. в колбу переливают содержимое склянки, ополаскивают склянку дистиллированной водой и сливают в ту же колбу). В колбу для титрования прибавляют 1 см³ раствора йодида калия и несколько капель раствора крахмала, всё тщательно перемешивают и оттитровывают выделившийся йод 0,01 н. раствором тиосульфата натрия до полного обесцвечивания раствора.

Содержимое растворённого в воде кислорода рассчитывают по формуле

$$O_2 = \frac{2Na_2S_2O_3 \cdot 1000 \cdot 8000aK + Na_2S_2O_3}{V_1 - V_2} \cdot K$$

(10)

где 8 – молярная масса эквивалента кислорода; a – объём тиосульфата натрия, израсходованного на титрование пробы, см³; K – поправочный коэффициент для нормальности тиосульфата натрия; N – нормальность тиосульфата натрия; V_1 – объём кислородной склянки, см³; V_2 – объём реактивов, прибавленных при фиксации кислорода, см³.

Относительное содержание в воде кислорода, выраженное в процентах от его нормального содержания, называется **степенью насыщения кислородом**. Эта величина зависит от температуры воды, атмосферного давления, солёности и вычисляется по формуле

$$H = \frac{C \cdot 101325}{C_i \cdot P} \cdot 100, \quad (11)$$

где H – степень насыщения воды кислородом, %; C – концентрация кислорода, мг/дм³; P – атмосферное давление в данной местности, Па; C_i – равновесная концентрация кислорода при данной температуре и общем давлении 101 325 Па, взятая из справочной табл. 8.

Полученные результаты концентрации округляются до 0,1 мг/дм³.

Определение поправочного коэффициента к нормальности раствора тиосульфата натрия. В колбу вместимостью 125 см³ последовательно приливают 25 см³ дистиллированной воды, 1,5 см³ разбавленной (1:4) серной кислоты, 5 см³ 10%-ного раствора йодида калия и 5 см³ 0,01 н. раствора бихромата калия. После перемешивания раствор оставляют в закрытой колбе на 5 мин в тёмном месте, а затем оттитровывают тиосульфатом натрия в присутствии раствора крахмала. Титрование проводят 2–3 раза, рассчитывают среднее значение и вычисляют поправочный коэффициент:

$$K = \frac{5}{V}, \quad (12)$$

где 5 – объём 0,01 н. раствора бихромата калия, см³; V – объём раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, см³.

Если значение величины поправочного коэффициента K лежит в интервале 0,995–1,005, при расчётах его принимают равным 1. При других значениях в формулу для расчёта концентрации растворённого кислорода подставляют полученный поправочный коэффициент.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие процессы и факторы влияют на концентрацию растворённого в воде кислорода? Охарактеризуйте эти процессы и факторы.
2. В каких водах обязательно контролируют содержание растворённого кислорода? Почему?
3. В каких водах обычно не контролируют содержание растворённого кислорода? Почему?
4. Зачем необходимо контролировать содержание растворённого в воде кислорода? Какая размерность данного показателя?

5. Какие значения минимально допустимой концентрации растворённого в воде кислорода установлены для водоёмов рыбохозяйственного назначения?

6. Какие виды (категории) водопользования выделяют?

7. Какие методы применяют для определения растворённого в воде кислорода?

8. В чём заключается сущность йодометрического метода определения растворённого кислорода по Винклеру?

9. Расскажите правила отбора и подготовки проб к анализу.

10. Что понимают под степенью насыщения воды кислородом? От каких факторов зависит этот показатель?

Лабораторная работа № 5
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ
ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

Цель работы – ознакомиться с методами определения окисляемости природных и сточных вод и научиться оценивать качество воды по перманганатной и бихроматной окисляемости.

Аппаратура, посуда. Колбы плоскодонные конические вместимостью 250 и 125 см³; пипетки вместимостью 5, 10, 50 см³; бюретки вместимостью 25 см³; стеклянные шарики (центры кипения); плитка электрическая; воронки или часовые стекла.

Приготовление реактивов

Для приготовления всех растворов применяют свежую дистиллированную воду.

Бихромат калия (K₂Cr₂O₇), 0,5 н. раствор. Раствор готовят из стандарт-титра. Содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³, растворяют в дистиллированной воде и объём раствора доводят до метки дистиллированной водой.

Бихромат калия (K₂Cr₂O₇), 0,25 н. раствор. 100 см³ раствора бихромата калия 0,5 н. помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³ и доводят объём раствора до метки дистиллированной водой.

В случае отсутствия стандарт-титра помещают 12,258 г бихромата калия, высушенного в течение двух часов при температуре 105°C, в мерную колбу вместимостью 1 дм³, частично заполненную дистиллированной водой, растворяют и доводят объём дистиллированной водой до метки.

Бихромат калия (K₂Cr₂O₇), 0,1 н. раствор. Раствор готовят из стандарт-титра. Содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в дистиллированной воде и объём раствора доводят до метки дистиллированной водой.

В случае отсутствия стандарт-титра помещают 4,903 г бихромата калия, высушенного в течение двух часов при температуре 105°C, в мерную колбу вместимостью 1 дм³, частично заполненную дистиллированной водой, растворяют и доводят объём дистиллированной водой.

Бихромат калия (K₂Cr₂O₇), 0,025 н. раствор. 100 см³ раствора бихромата калия 0,25 н. помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и объём раствора доводят до метки дистиллированной водой.

В случае отсутствия стандарт-титра помещают 1,2258 г бихромата калия, высушенного в течение двух часов при температуре 105°C, в мерную колбу вместимостью 1 дм³, частично заполненную дистиллированной водой, растворяют и доводят объём дистиллированной водой до метки.

Соль Мора (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6H₂O), 0,25 н. раствор. Навеску соли Мора в количестве 98,0357 г помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, заполненную на 50% дистиллированной водой, растворяют, прибавляют пипеткой 20 см³ концентрированной серной кислоты и после охлаждения доводят объём дистиллированной водой до метки.

Титр раствора для каждой серии определений устанавливается следующим образом. Разбавляют 25 см³ раствора бихромата калия 0,25 н. дистиллированной водой приблизительно до 100 см³, прибавляют 20 см³ концентрированной серной кислоты (96% мас.; плотность 1,84 г/см³) и после охлаждения титруют раствором соли Мора с концентрацией 0,25 н. при добавлении пяти капель раствора N-фенилантраниловой кислоты.

Нормальность соли Мора N_m вычисляют по формуле

$$N_m = \frac{a \cdot N}{V}, \quad (13)$$

где a – количество бихромата калия, см³; N – нормальность бихромата калия; V – количество соли Мора, затраченной на титрование, см³.

Соль Мора (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6H₂O), 0,1 н. раствор. 100 см³ 0,25 н. раствора соли Мора помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³ и объём раствора доводят до метки дистиллированной водой.

Соль Мора (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6H₂O), 0,025 н. раствор. 100 см³ 0,25 н. раствора соли Мора помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и объём раствора доводят до метки дистиллированной водой.

N-фенилантраниловая кислота (C₆H₅NHC₆H₄COOH, о-анилинобензойная кислота), индикатор. 0,1 г N-фенилантраниловой кислоты растворяют в 100 см³ 0,2%-ного раствора карбоната натрия при нагревании.

Карбонат натрия (Na₂CO₃), 0,2%-ный раствор. 2 г карбоната натрия растворяют в 998 см³ дистиллированной воды.

Серная кислота (H₂SO₄), 1:3. К трём объёмам дистиллированной воды при перемешивании прибавляют один объём 96%-ной серной кислоты (плотность 1,84 г/см³). Для окисления восстановителей, присутствующих в кислоте, к полученному раствору при 40°C добавляют по каплям 0,01 н. раствор перманганата калия до устойчивой слабо-розовой окраски.

Перманганат калия (KMnO_4), 0,1 н. раствор. Растворяют 3,2 г KMnO_4 в 1 дм³ дистиллированной воды. Раствор хранят в тёмной бутылке, его можно применять не ранее чем через 2–3 недели.

Перманганат калия (KMnO_4), 0,01 н. раствор. В мерную колбу вместимостью 1 дм³ отбирают 100 см³ отстоявшегося основного раствора перманганата калия и разбавляют до метки водой.

Для установления титра в коническую колбу наливают 100 см³ дистиллированной воды, прибавляют 5 см³ (1:3) серной кислоты. Смесь нагревают до кипения и, слегка охладив (80–90°C), прибавляют 10 см³ 0,01 н. щавелевой кислоты и затем титруют 0,01 н. раствором перманганата калия до слабо-розовой окраски.

Нормальность раствора перманганата калия (N) вычисляют по формуле

$$N = \frac{10 \cdot N_1}{V}, \quad (14)$$

где N_1 – нормальность раствора щавелевой кислоты; V – объём раствора перманганата калия, израсходованного на титрование 10 см³ щавелевой кислоты, мл.

Нормальность раствора перманганата калия устанавливают в день анализа.

Щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 0,1 н. (основной раствор). Растворяют 6,3030 г $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в разбавленной (1:15) серной кислоте и доводят объём в мерной колбе до 1 дм³. Раствор хранят в тёмной бутылке.

Щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 0,01 н. (рабочий раствор). Доводят 100 см³ 0,1 н. основного раствора щавелевой кислоты до 1 дм³ разбавленной (1:15) серной кислоты.

Серно-хромовая смесь. Содержимое стандарт-титра бихромата калия или 4,9 г соли помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и растворяют приблизительно в 300 см³ дистиллированной воды. Затем добавляют 250 см³ концентрированной серной кислоты (96% мас., плотность 1,84 г/см³), перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой.

1. Общие сведения

Основным источником поступления органических веществ в природную воду являются почвенный и торфяной гумус, продукты жизнедеятельности и распада растительных и животных организмов, бытовые и промышленные сточные воды.

Для водоёмов особую опасность представляют сточные воды, в составе которых могут быть белки, жиры, углеводы, органические кислоты, эфиры, спирты, фенолы, нефтепродукты и множество других соединений.

Наличие в воде органических соединений резко ухудшает её органолептические показатели (вкус, запах), повышает цветность, вспениваемость, отрицательно действуя на организм человека и животных.

Следовательно, содержание в воде органических веществ является важным показателем для оценки качества воды. Однако большое разнообразие органических соединений в воде затрудняет их качественное определение. Поэтому общее содержание органических веществ в воде определяют косвенно, по их окисляемости.

Окисляемость – количество кислорода, которое расходуется на химическое окисление органических и легкоокисляемых неорганических веществ, содержащихся в 1 дм³ воды.

Поскольку окисляемость воды чаще всего обусловлена наличием в ней органических веществ, то этот показатель позволяет косвенно судить о количестве последних.

На практике в качестве окислителя используют не кислород, а растворы сильных окислителей. Существует несколько методов определения окисляемости воды:

- перманганатный;
- бихроматный;
- йодатный;
- цериевый.

Наиболее высокая точность определения достигается методами бихроматной и йодатной окисляемости воды. Для удобства использования полученные результаты пересчитывают и представляют в виде количества кислорода, эквивалентного израсходованному окислителю.

Наиболее распространёнными являются методы перманганатной и бихроматной окисляемости. Причём в литературе, как правило, употребляя термин «окисляемость» подразумевают перманганатный метод определения этой величины, а ХПК (химическое потребление кислорода) – бихроматный метод.

Выбор метода определения зависит от количества загрязнителей в воде и от их природы (органические или минеральные).

Так, для анализа питьевой воды и слабозагрязнённых поверхностных вод (окисляемость которых не выше 100 мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$) применяют перманганатный метод. Этот метод даёт частичную (неполную) окисляе-

мость, так как при окислении перманганатом калия расходуется лишь около 25% окислителя (т. е. около 25% окисляющихся веществ вступают в реакцию), необходимого для полного окисления.

Бихроматный метод обеспечивает практически полную окисляемость. При использовании в качестве окислителя бихромата калия большинство органических веществ окисляются до диоксида углерода и воды (сера – до триоксида серы, фосфор – до пентаоксида фосфора), по меньшей мере, на 95–98%. Азот аммиака, аминов, амидов и нитритов переходит в нитрат-ионы. Недостигающая 100% величина, т. е. потеря около 2–5% объясняется образованием летучих, устойчивых к окислению продуктов распада (оксид углерода, метан). В связи с изложенным выше бихроматную окисляемость называют общей, а также **химическим потреблением кислорода (ХПК)**. Этот метод используется при анализе сильнозагрязнённых природных и сточных вод (окисляемость более 100 мг $O_2/дм^3$).

Для массовых экспресс-анализов разработаны некоторые их краткие модификации. При использовании этих модификаций получаемые результаты надо периодически проверять унифицированными арбитражными методами.

Если для пробы воды определить общую и частичную окисляемость, то разность между результатами окисляемости покажет содержание в воде стойких органических веществ.

Поскольку содержание в воде неорганических веществ (каждого в отдельности) можно сравнительно легко и точно определить аналитическими методами, то, вычитая из общего значения окисляемости (**общей окисляемости**) расход окислителя, соответствующий содержанию в воде неорганических восстановителей, можно по разности с достаточной точностью найти величину «**окисляемости с поправкой**», которая является характеристикой содержания органических веществ в исследуемой воде.

Необходимо помнить, что при определении окисляемости воды аналитик получает ориентировочные сведения о качестве воды, указывающие лишь на химическую природу загрязнителей и их косвенное количество по израсходованному окислителю. Конкретного ответа о качественном составе загрязнителей, присутствующих в воде, окисляемость не даёт.

В поверхностных водах органические вещества находятся в растворённом, взвешенном и коллоидном состояниях. Последние при анализе отдельно не учитываются, поэтому различают окисляемость фильтро-

ванных (растворённое органическое вещество) и нефилтрованных (общее содержание органических веществ) проб.

Для оценки качества воды водоёмов различных категорий водопользования окисляемость является важнейшим показателем, так как даёт возможность очень быстро получить ответ об общем состоянии воды в исследуемом объекте.

В природных водах окисляемость воды обусловлена присутствием гуминовых веществ, сероводорода, сульфит-ионов, соединений железа (II) и др.

Наименьшей величиной перманганатной окисляемости (около 2 мг $O_2/дм^3$) характеризуются родниковые и артезианские воды. Окисляемость грунтовых вод зависит от глубины их залегания. Чем глубже залегает вода, тем меньше её окисляемость.

В различных видах природных вод перманганатная окисляемость имеет следующие значения:

- грунтовые незагрязнённые воды – около 4 мг $O_2/дм^3$;
- озёрные – 5–8 мг $O_2/дм^3$;
- болотные – до 400 мг $O_2/дм^3$;
- речные воды – от 1 до 60 мг $O_2/дм^3$.

Резкое повышение окисляемости воды свидетельствует о загрязнении водного объекта и требует применения соответствующих мероприятий в случае его использования для различных видов водопользования и водопотребления.

Вода водоёмов в зависимости от величины перманганатной окисляемости считается:

- незагрязнённой – до 2 мг $O_2/дм^3$;
- умеренно загрязнённой – 3 мг $O_2/дм^3$;
- загрязнённой – 4 мг $O_2/дм^3$;
- грязной – 5–15 мг $O_2/дм^3$;
- очень грязной – более 15 мг $O_2/дм^3$.

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водоёмов величина ХПК не должна превышать:

- у пунктов питьевого водопользования 15 мг $O_2/дм^3$;
- в зонах рекреации 30 мг $O_2/дм^3$.

2. Характеристика методов

В основе определения окисляемости природных и сточных вод лежат титриметрические методы анализа, т. е. методы, основанные на точ-

розовым, то по истечении 10 мин колбу снимают с плитки, убирают прикрывающую её воронку и прибавляют пипеткой 10 см³ 0,01 н. раствора щавелевой кислоты и хорошо взбалтывают. Раствор обесцвечивается за счёт того, что щавелевая кислота вступает в реакцию с избытком перманганата калия, оставшимся после окисления органических примесей в воде. Горячую обесцвеченную смесь титруют 0,01 н. раствором перманганата калия до появления слабо-розового окрашивания.

Параллельно проводят холостой опыт со 100 см³ дистиллированной воды (разбавляющей), который учитывает поведение окислителя в условиях анализа (самопроизвольное разложение перманганата калия в условиях опыта).

Окисляемость рассчитывают по формуле

$$X = \frac{0,01 \cdot 8 \cdot 1000 \cdot (a - \epsilon) \cdot K}{V} = \frac{80 \cdot (a - \epsilon) \cdot K}{V}, \quad (15)$$

где a – количество 0,01 н. раствора перманганата калия, пошедшего на титрование пробы, см³; ϵ – количество 0,01 н. раствора перманганата калия, пошедшего на титрование холостой пробы, см³; K – поправочный коэффициент для раствора перманганата калия; V – объём пробы, взятой для анализа, см³.

Результаты определения округляют с точностью до 0,01 мг при значении окисляемости от 0 до 10 мг О₂ в 1 дм³, с точностью до 1 мг – от 10 до 100 мг О₂ в 1 дм³.

Определение поправочного коэффициента к нормальности раствора перманганата калия. Проверку нормальности раствора КМnО₄ проводят в том же растворе, в котором определяли окисляемость. Не дав оттитрованной жидкости остыть (70–80°С), добавляют в неё 5 см³ 0,01 н. раствора щавелевой кислоты и титруют раствором перманганата калия, как указано выше. Если температура раствора ниже 70°С, его перед титрованием подогревают, но не допускают кипения, так как при этом разлагается щавелевая кислота. Титрование проводят 2–3 раза, берут среднее значение объёма перманганата калия, пошедшего на титрование пробы, и рассчитывают поправочный коэффициент (K) к нормальности раствора КМnО₄:

$$K = \frac{5}{V}, \quad (16)$$

где 5 – объём 0,01 н. раствора щавелевой кислоты, см³; V – объём перманганата калия, пошедшего на титрование, см³.

Если значение величины поправочного коэффициента K лежит в интервале 0,995–1,005, то при расчётах его принимают равным единице. При других значениях в формулу для расчёта окисляемости подставляют полученный поправочный коэффициент.

3.2. Экспресс-метод определения ХПК

В колбу из термостойкого стекла вместимостью 125 см³ помещают 5 см³ исследуемой пробы воды и осторожно приливают 10 см³ сернохромовой смеси. Содержимое колбы перемешивают, помещают туда центр кипения (стеклянный или фарфоровый шарик), сверху колбу закрывают стеклянной воронкой. Затем колбу устанавливают на песчаную баню или плитку, покрытую листовым асбестом, и доводят до кипения, поддерживая его в течение 10 мин. После этого колбу с исследуемой водой охлаждают, аккуратно по стенке вливают 15 см³ дистиллированной воды, добавляют 5–7 капель N-фенилантраниловой кислоты и титруют 0,1 н. раствором соли Мора до изумрудно-зелёного цвета.

Параллельно проводят опыт с 5 см³ дистиллированной воды.

Бихроматную окисляемость (ХПК, мг О₂/дм³) вычисляют по формуле

$$\text{ХПК} = \frac{800 \cdot (a - \epsilon) \cdot K}{V}, \quad (17)$$

где a – объём раствора соли Мора, израсходованного в холостом опыте, см³; ϵ – объём раствора соли Мора, пошедшего на титрование пробы, см³; K – поправочный коэффициент к нормальности раствора соли Мора; V – объём пробы воды, взятой для анализа, см³.

Определение поправочного коэффициента к нормальности раствора соли Мора. С целью сокращения времени определение поправочного коэффициента можно проводить в растворе после определения окисляемости. Для этого в оттитрованный раствор вносят пипеткой 5 см³ 0,1 н. бихромата калия и титруют аналогично. Титрование проводят 2–3 раза, берут среднее значение объёма раствора соли Мора, пошедшего на титрование и рассчитывают поправочный коэффициент:

$$K = \frac{5}{V}, \quad (18)$$

где 5 – объём 0,1 н. раствора бихромата калия, см³; V – объём раствора соли Мора, пошедшего на титрование, см³.

При использовании экспресс-анализа получаемые результаты надо периодически проверять унифицированным арбитражным методом. В Республике Беларусь это методика № 2.2.58.3. «МВИ ХПК бихроматным методом».

3.3. Определение ХПК бихроматным методом (по МВИ № 2.2.58.3)

В зависимости от цели исследований анализируют либо профильтрованную пробу, либо пробу вместе с присутствующим в ней осадком. Если анализ выполняется с целью определения эффективности очистки сточных вод от органических веществ, то проба перед определением ХПК должна быть профильтрована. Если анализируется прошедшая через отстойник очищенная сточная вода перед выпуском её в водоём, то часто возникает необходимость анализа воды вместе с оставшимися в ней частицами осадка. В последнем случае пробу сточной воды гомогенизируют с помощью магнитной мешалки, отбирают пробу на анализ пипеткой, опуская её до середины объёма жидкости в стакане, состав сточной воды в котором однороден по всему объёму.

При предварительном фильтровании пробы через бумажный фильтр необходимо сначала промыть его горячей водой (чтобы избежать возможного влияния бумаги фильтра на результаты анализа). Нельзя фильтровать сточные воды, содержащие вещества, которые могут улетучиваться или окисляться кислородом воздуха при фильтровании. В таких случаях фильтрование заменяют отстаиванием сточной воды и для анализа отбирают пипеткой верхний (прозрачный) слой.

Сильно загрязнённые воды разбавляют перед определением до 200 см³ дистиллированной водой, чтобы на окисление расходовалось не более 50% добавляемого бихромата калия.

Объём сточной воды для анализа и необходимую степень разбавления выбирают руководствуясь табл. 10.

Определение ХПК проводят следующим образом. Отбирают пипеткой 20 см³ пробы, помещают её в колбу со шлифом для кипячения. Прибавляют 10 см³ раствора бихромата калия соответствующей концентрации (табл. 10), 0,4 г сульфата серебра (кристаллического) и стеклянные шарики или кусочки пемзы. Смесь перемешивают. Осторожно помешивая, приливают 30 см³ концентрированной серной кислоты. К колбе присоединяют обратный холодильник и нагревают на песчаной бане до слабого равномерного кипения, которое поддерживают в

течение двух часов. Кипячение проводят в вытяжном шкафу под тягой. Затем смесь охлаждают до комнатной температуры, отсоединяют холодильник, смывают продукты реакции с холодильника 25 см³ дистиллированной воды. Приливают в колбу 75 см³ дистиллированной воды и смесь вновь охлаждают до комнатной температуры. Затем добавляют 5 капель N-фенилантраниловой кислоты и титруют избыток бихромата калия титрованным раствором соли Мора соответствующей концентрации (табл. 10) до изменения окраски индикатора от травянисто-зелёной до изумрудно-зелёной.

Таблица 10
Рекомендуемое разбавление проб сточной воды при определении ХПК

Величина ХПК, мг О ₂ /дм ³	Разбавление, n	Объём пробы в 200 см ³ раствора, см ³	Концентрации используемых растворов бихромата калия и соли Мора, н.
5–50	1	200	0,025
50–200	1	200	0,1
200–500	1	200	0,25
500–2000	4	50	0,25
2 000–5 000	10	20	0,25
5 000–10 000	20	10	0,25
10 000–25 000	50	4	0,25
25 000–50 000	n 100	2	0,25

$$\text{ХПК} = \frac{1000 \cdot (a - b) \cdot K \cdot N}{V \cdot E}$$

Таким же образом проводят холостой опыт с 20 см³ дистиллированной воды.

Необходимо следить, чтобы при кипячении сохранялся золотисто-жёлтый оттенок жидкости. Если проба становится жёлто-зелёной, значит, добавленного количества бихромата не хватает на полное окисление органических веществ. В этом случае следует обеспечить необходимое разбавление пробы дистиллированной водой.

Величину ХПК (мг О₂/дм³) сточных вод рассчитывают по формуле

(19)

где *a* – количество титрованного раствора соли Мора, израсходованное на холостой опыт, см³; *b* – количество титрованного раствора соли Мора, израсходованное на титрование пробы, см³; *N* – нормальность титрованного раствора соли Мора; *K* – поправка для приведения концентрации раствора соли Мора к точно используемой нормальности; *E* – мо-

лярная масса эквивалента кислорода, равная 8; V – количество пробы, взятой для определения, см³; n – степень разбавления.

Нормальность титрованного раствора соли Мора вычисляется по формуле

$$N = \frac{N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot 25,0}{V_{\text{см}}}, \quad (20)$$

где $N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ – нормальность титрованного раствора бихромата калия; 25,0 – объём титрованного раствора бихромата калия, взятый для определения, см³; $V_{\text{см}}$ – объём раствора соли Мора, пошедший на титрование, см³.

Поправка для приведения концентрации раствора соли Мора к точно используемой нормальности рассчитывается по формуле

$$K = \frac{N}{N_{\text{т}}}, \quad (21)$$

где N – нормальность раствора соли Мора, рассчитанная по формуле (20); $N_{\text{т}}$ – теоретическая нормальность раствора соли Мора.

За результат анализа принимают среднее арифметическое из значений ХПК, найденных по двум параллельным определениям.

Результаты измерений заносят в табл. 11.

Расхождение между значениями параллельных определений не должно превышать 20% при значениях ХПК от 5 до 50 мг О₂/дм³ и 5% при значениях ХПК выше 50 мг О₂/дм³.

Таблица 11

Оформление результатов измерений химического потребления кислорода (ХПК)

Наименование пробы	Разбавление, n	Концентрации (N) использованных растворов соли Мора и бихромата калия	Поправочный коэффициент (K) раствора соли Мора	Объём соли Мора, израсходованный на титрование, см ³		Расчёт
				холостой опыт, a	рабочая проба, b	

Вопросы для самоконтроля

1. Объясните значимость показателя «окисляемость».
2. Что понимают под окисляемостью воды?
3. Поясните, окисляемость является качественным или количественным показателем содержания загрязняющих веществ в воде?

4. Какие вещества используют в качестве окислителя при определении окисляемости?

5. Какие вы знаете методы определения окисляемости?

6. Почему в качестве окислителя в лабораторных условиях не используют кислород?

7. От чего зависит выбор метода определения окисляемости?

8. Охарактеризуйте перманганатную окисляемость. В каких случаях применяется этот метод?

9. Что означает ХПК?

10. В каких случаях применяется бихроматный метод определения окисляемости?

11. Что понимают под общей окисляемостью и окисляемостью с поправкой?

12. Как классифицируют воды по степени загрязнённости в зависимости от значения перманганатной окисляемости?

13. Как нормируется значение ХПК для водоёмов разного назначения?

14. Охарактеризуйте титриметрические методы анализа.

15. На чём основан перманганатный метод определения окисляемости (метод Кубеля)?

16. На чём основан бихроматный метод определения окисляемости (ХПК)?

17. Зачем необходимо предварительно разбавлять пробы воды перед определением окисляемости?

Лабораторная работа № 6
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ
В СТОЧНОЙ ВОДЕ

Цель работы – научиться оценивать качество сточной воды по общему содержанию в ней примесей.

Аппаратура, посуда и реактивы. Муфельная печь, сушильный шкаф, водяная баня, тигли и чашки (кварцевые, фарфоровые), весы аналитические, эксикатор, колба Бунзена и воронка Бюхнера, фильтры бумажные обеззоленные с диаметром 9 или 11 см, насос водоструйный лабораторный.

Воронки стеклянные, цилиндры мерные на 50, 100, 500, 750, 1000 и 2000 см³, стаканы из термостойкого стекла.

Вода дистиллированная, хлорид кальция (CaCl₂) плавленый или гранулированный, разбавленная соляная кислота (HCl) (30 см³ концентрированной соляной кислоты с плотностью 1,19 г/см³ смешивают со 170 см³ дистиллированной воды).

1. Общие сведения

Все вещества, содержащиеся в воде, разделяются на растворённые и взвешенные, минеральные и органические. Растворённые вещества отделяют от взвешенных фильтрованием или центрифугированием.

Количество (мг) растворённых солей, содержащихся в 1 дм³ воды, характеризуется таким показателем как сухой остаток.

Сухой остаток показывает содержание минеральных и частично органических примесей, не улетучивающихся с водяным паром и не разлагающихся при температуре 105°С. Масса органических веществ в сухом остатке обычно не превышает 10–15%, поэтому сухой остаток даёт представление о степени минерализации (солесодержании) воды.

Минеральный состав воды на 85% и более обусловлен катионами Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ и анионами Cl⁻, SO₄²⁻ и др. и микроэлементы (Fe²⁺, Fe³⁺, Г, Cu²⁺ и др.).

Суммарное содержание всех найденных при химическом анализе воды минеральных веществ обычно выражается в миллиграммах в 1 дм³ (при минерализации до 1000 мг/дм³) и промилле (‰) или тысячная доля

(при минерализации более 1000 мг/дм³). Концентрация, выраженная в промилле, характеризует количество граммов вещества в 1 кг раствора.

Вода с минерализацией до 1000 мг/дм³ называется пресной, свыше 1000 мг/дм³ – минерализованной.

Гигиеническое значение этого показателя заключается в том, что воды, содержащие избыточное количество минеральных солей, непригодны для питья, так как имеют солёный или горьковато-солёный вкус. Их употребление, в зависимости от состава, приводит к различным неблагоприятным физиологическим отклонениям в организме: способствует перегреву в жаркую погоду, ведёт к нарушению чувства утоления жажды, увеличению гидрофильности тканей, изменению секреции желудка и др. С другой стороны, слабоминерализованная вода с сухим остатком ниже 50–100 мг/дм³ неприятна на вкус, длительное её употребление может привести к некоторым неблагоприятным физиологическим сдвигам в организме. Такая вода, как правило, содержит мало фтора и некоторых микроэлементов.

Пресные воды в зависимости от содержания солей классифицируют:

50–100 мг/дм³ солей – слабоминерализованная;

100–300 мг/дм³ – удовлетворительно минерализованная;

300–500 мг/дм³ – оптимальной минерализации;

500–1000 мг/дм³ – повышенно минерализованная.

Категория вод	Минерализация, г/дм ³
Ультрапресные	< 0,2
Пресные	0,2–0,5
Воды с относительно высоким содержанием солей	0,5–1,0
Солоноватые	1–25
Солёные	25–50
Воды повышенной солёности	50–100
Рассолы	> 100

Кроме этих существуют и другие группы природных вод, классифицируемых по солесодержанию. Наиболее распространённая классификация природных вод по минерализации представлена в табл. 12.

Таблица 12

Классификация природных вод по минерализации

Многие производства, сельское хозяйство, предприятия питьевого водоснабжения предъявляют определённые требования к качеству вод, в частности, к минерализации, так как воды, содержащие большое количество солей, отрицательно влияют на растительные и животные организмы, технологию производства и качество продукции, вызывают образование накипи на стенках котлов, коррозию, засоление почв.

В соответствии с гигиеническими требованиями к качеству питьевой воды суммарная минерализация не должна превышать величины 1000 мг/дм³. По согласованию с органами санэпиднадзора для водопровода, подающего воду без соответствующей обработки (например, из артезианских скважин), допускается увеличение минерализации до 1500 мг/дм³.

Рост антропогенного воздействия на состояние окружающей среды приводит к нарушению природного химического состава поверхностных вод. Основным источником воздействия являются промышленные и сточные воды.

Взвешенными веществами называются крупные частицы минерального и органического происхождения, задерживающиеся бумажными фильтрами. Взвешенные твёрдые вещества, присутствующие в природных водах, состоят из частиц глины, песка, ила, суспендированных органических и неорганических веществ, планктона и различных микроорганизмов. Концентрация взвешенных частиц связана с сезонными факторами и режимом стока, зависит от пород, слагающих русло, а также от антропогенных факторов, например, сельскохозяйственной деятельности, горных разработок и т. п.

При повышении содержания взвешенных частиц ухудшается прозрачность воды, проникновение в неё света, изменяется состав растворённых компонентов поверхностных вод, адсорбция токсичных веществ, распределение их между толщей воды и донными отложениями, снижается активность фотосинтеза, ухудшается жаберное дыхание у гидробионтов. Вода, в которой много взвешенных частиц, не подходит для рекреационного использования по эстетическим соображениям. По мере того как твёрдые частицы оседают на дно, уменьшается активность придонных флоры и фауны.

Взвешенные вещества попадают в воду в результате смыва твёрдых частиц верхнего покрова земли дождями или водами во время весенних и осенних паводков, а также в результате размыва русла рек. Наименьшая мутность водоёмов наблюдается зимой, когда они покрыты льдом,

наибольшая – весной в период паводка, а также весной и летом вследствие выпадения дождей, таяния снега в горах и развития мельчайших плавающих живых организмов и водорослей. Повышение мутности может быть вызвано также выделением из воды некоторых карбонатных солей, окислением соединений железа (II) кислородом воздуха, сбросом неочищенных сточных вод и др.

Подземные воды содержат меньше взвешенных веществ, так как от них они освобождаются при проникновении через грунт.

Вода с наличием взвешенных веществ не пригодна для хозяйственно-питьевых целей, её нельзя использовать в теплоэнергетике, на предприятиях по приготовлению пищевых продуктов, при производстве бумаги, тканей и др.

Содержание взвешенных веществ в воде – один из основных санитарных показателей загрязнённости бытовых и промышленных сточных вод. Наличие взвешенных веществ – важный показатель оценки эффективности работы сооружений механической очистки сточных вод.

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водных объектов для хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения содержание взвешенных веществ в результате спуска в них сточных вод не должно увеличиваться соответственно более чем на 0,25 мг/дм³ и 0,75 мг/дм³. Для водоёмов, содержащих в межень⁴ более 30 мг/дм³ природных минеральных веществ, допускается увеличение концентрации взвешенных веществ в пределах до 5%.

Определение содержания взвешенных частиц проводят при контроле процессов биологической и физико-химической обработки сточных вод и при оценке состояния природных водоёмов.

2. Характеристика метода

В основе определения общего содержания примесей в воде лежит гравиметрический метод анализа.

Гравиметрический анализ – метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого ком-

⁴ **Межень** – низкий уровень воды в реке, озере, а также период, когда сохраняется такой уровень. Обычно это маловодные периоды продолжительностью не менее 10 дней. Связаны они с периодами сухой или морозной погоды, когда водность реки поддерживается главным образом грунтовым питанием при сильном уменьшении или прекращении поверхностного стока.

понента пробы, выделенного либо в элементарном виде, либо в виде соединения определённого состава.

Это достаточно точный метод анализа, но трудоемкий.

Определение общего содержания примесей в воде характеризуется следующими показателями:

- общее содержание примесей в пробе (сухой остаток);
- остаток при прокаливании;
- потери при прокаливании;
- содержание растворённых и взвешенных веществ в пробе.

Общее содержание примесей (сухой остаток) – сумма всех растворённых и взвешенных веществ, которые определяются выпариванием пробы воды, высушиванием остатка при 105°C и взвешиванием.

Остаток после прокаливания – это вещества, которые остаются после прокаливания высушенных остатков при 600°C.

Масса прокалённого остатка даёт ориентировочное представление о минерализации воды.

Потери при прокаливании характеризуют наличие в пробе веществ, которые улетучиваются при 600°C.

К этим веществам относятся органические и частично неорганические компоненты: кристаллизационная и гигроскопическая вода, диоксид углерода из карбонатов кальция и магния, хлороводород, образующийся при гидролизе хлорида магния, и оксиды азота, образующиеся при восстановлении нитратов.

Растворённые вещества определяют выпариванием, высушиванием при 105°C профильтрованной пробы и её взвешиванием.

Взвешенные вещества – вещества, которые остаются на бумажном фильтре при фильтровании исследуемой пробы воды.

При анализе питьевых вод определяют только общее содержание примесей, а для поверхностных и сточных вод также определяют остаток и потери при прокаливании.

Пробы воды отбирают в стеклянную посуду. Использование полиэтиленовой посуды допускается, если анализ пробы будет выполнен в тот же день. Объём отбираемой пробы воды должен быть не менее 1 дм³. Отобранные пробы не консервируют. Определение выполняют сразу или не позднее чем через сутки.

В соответствии с «Перечнем методик выполнения измерений, допущенных к применению в деятельности лабораторий экологического контроля предприятий и организаций Республики Беларусь» эти

показатели определяют по методикам № 2.2.13.1. «МВИ концентрации взвешенных веществ гравиметрическим методом», № 2.2.50.2. «МВИ концентрации растворённых веществ (сухой остаток) гравиметрическим методом».

3. Порядок выполнения работы

3.1. Определение общего содержания примесей, остатка при прокаливании и потерь при прокаливании

В предварительно взвешенную фарфоровую чашку отбирают 20–100 см³ анализируемой воды (содержание примесей в пробе должно быть от 10 до 250 мг) и досуха выпаривают на водяной бане. При выпаривании чашку наполняют водой не более чем на 3/4 объёма. После выпаривания всей воды внешнюю поверхность чашки (для удаления накипи) тщательно протирают фильтровальной бумагой, смоченной разбавленной соляной кислотой, затем ополаскивают дистиллированной водой, сушат бумажным фильтром. Остаток высушивают при 105°C до постоянной массы (в течение трёх часов), охлаждают в эксикаторе, взвешивают и прокаливают в муфельной печи при 600°C до постоянного веса (примерно 1 ч). После охлаждения остаток взвешивают. Необходимо следить за цветом прокалённого остатка: тёмный цвет указывает на содержание большого количества органических соединений. В таком случае необходимо повторить прокаливание, предварительно смочив остаток дистиллированной водой. Если окрашивание не исчезло, остаток увлажняют 10%-ным раствором нитрата аммония и повторяют прокаливание. Иногда это приходится повторять несколько раз. После прокаливания и охлаждения в эксикаторе остаток взвешивают. Расчёт ведут по формулам:

$$C_c = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V} \quad (22)$$

$$C_{\text{п}} = \frac{(m_3 - m_1) \cdot 1000}{V}; \quad (23)$$

$$C_{\text{п.п}} = \frac{(m_2 - m_3) \cdot 1000}{V}, \quad (24)$$

где C_c – общее содержание примесей в пробе (сухой или плотный остаток), мг/дм³; C_n – остаток после прокаливания (прокалённый остаток), мг/дм³; $C_{п.п}$ – потери при прокаливании, мг/дм³; m_1 – масса пустой чашки, мг; m_2 – масса чашки с высушенным остатком, мг; m_3 – масса чашки с остатком после прокаливания, мг; V – объём пробы для анализа, см³.

3.2. Определение содержания растворённых веществ

Определённый объём анализируемой воды в зависимости от предполагаемого содержания солей (50–1000 см³) профильтровывают через бумажный фильтр. Фильтрат по частям помещают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха. При выпаривании чашку наполняют водой не более чем на 3/4 объёма. После выпаривания всей воды внешнюю поверхность чашки тщательно обтирают фильтровальной бумагой, смоченной разбавленной соляной кислотой, затем ополаскивают дистиллированной водой, сушат бумажным фильтром, помещают чашку с сухим остатком в сушильный шкаф, нагретый до 105°С, и выдерживают чашку с осадком при этой температуре в течение трёх часов, охлаждают в эксикаторе в течение 30–50 мин и быстро взвешивают с точностью до 0,0002 г. Проверку полноты высушивания проводят повторным высушиванием в течение 30 мин. Разница в массах не должна превышать 0,0002 г. Затем высушенный остаток прокаливают в муфельной печи при 600°С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Масса сухого остатка должна быть от 10 до 250 мг. Расчёты ведут по следующим формулам:

$$C_c^p = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V}; \quad (25)$$

$$C_n^p = \frac{(m_3 - m_1) \cdot 1000}{V}; \quad (26)$$

$$C_{п.п}^p = \frac{(m_2 - m_3) \cdot 1000}{V}, \quad (27)$$

где C_c^p – содержание растворённых веществ в пробе, мг/дм³; – остаток после прокаливания, мг/дм³; – потери при прокаливании, мг/дм³.

3.3. Определение содержания взвешенных веществ

Для точного определения небольших количеств взвешенных веществ применяют фильтрование через тигель Гуча, для определения больших количеств целесообразно применять бумажный фильтр. Выбор метода фильтрования пробы зависит от характера взвешенных веществ в пробе, от преследуемых целей анализа. Но общим для всех методов остаётся принцип определения, основанный на задержании на фильтре осадка взвешенных частиц, его высушивании при 105°С и последующем прокаливании при 600°С. После высушивания и прокаливания до постоянной массы проводят взвешивание.

Рассмотрим определение взвешенных веществ фильтрованием через бумажный фильтр (для анализа используется фильтр «белая лента»).

Вкладывают подготовленный взвешенный фильтр в стеклянную воронку или воронку Бюхнера (в случае фильтрования под вакуумом) и фильтруют через него отобранный объём пробы (фильтром «синяя лента» следует пользоваться при фильтровании под вакуумом вод, содержащих тонкодисперсную взвесь). Пробу воды тщательно взбалтывают. Затем быстро, не давая осесть взвеси, отмеряют такой объём воды, чтобы в нём содержалось 100–250 мг взвешенных веществ, и фильтруют его через предварительно подготовленный фильтр. Ополаскивают мерную ёмкость несколько раз небольшими порциями фильтрата, перенося затем этот фильтрат на фильтр, промывают фильтр 1–2 см³ дистиллированной воды для отмывания осадка от фильтрата. Затем фильтр с осадком помещают во взвешенный тигель, высушивают в сушильном шкафу в течение двух часов при 105 ± 2°С и после охлаждения взвешивают. При необходимости (привес более 250 мг) проводят повторное высушивание в течение 30 мин. Если разница в привесах составляет не более 0,0002 г, высушивание считают законченным. Затем тигель с высушенным фильтром помещают в муфельную печь, осторожно сжигают фильтр (для этого тигель с пробой помещают в зону печи с относительно невысокой температурой и обугливают фильтр, не допуская его интенсивного горения) и остаток прокаливают при 600°С до постоянной массы. Охлаждают в эксикаторе, взвешивают. Расчёт проводят по формулам:

$$C_c^b = \frac{(m_3 - m_1 - m_2) \cdot 1000}{V}; \quad (28)$$

$$C_n^b = \frac{(m_4 - m_2) \cdot 1000}{V}; \quad (29)$$

(30)

где C_c^b – содержание взвешенных веществ, мг/дм³; – остаток при прокаливании, мг/дм³; – потери при прокаливании, мг/дм³; m_1 – масса высушенного фильтра, мг; m_2 – масса тигля, мг; m_3 – масса тигля с фильтром и высушенными взвешенными веществами, мг; m_4 – масса тигля с прокалённым остатком, мг.

Во всех определениях необходимо округлять результаты до целых миллиграммов, а значения, превышающие 1000 мг, – до 10 мг.

По полученным результатам делают вывод о качестве исследуемой воды, пригодности её использования в разных видах водопользования и водопотребления, сравнивают пробы между собой.

Вопросы для самоконтроля

1. Как классифицируют вещества, содержащиеся в воде?
2. Какой показатель характеризует степень минерализации воды? Охарактеризуйте этот показатель. Какая у него размерность? Как классифицируются воды в зависимости от его значения?
3. Какие элементы характеризуют минеральный состав воды?
4. Зачем необходимо определять степень минерализации воды?
5. Что понимают под взвешенными веществами в природных водах? Охарактеризуйте их состав и факторы, влияющие на их концентрацию в воде.
6. Перечислите основные причины поступления взвешенных веществ в природные воды.
7. Как нормируют содержание взвешенных веществ в природных водах?
8. Что понимают под гравиметрическим анализом?
9. По каким показателям характеризуют общее содержание примесей в воде?
10. Охарактеризуйте следующие показатели: общее содержание примесей (сухой остаток), остаток после прокаливании, потери при прокаливании, содержание растворённых и взвешенных веществ. Зачем необходимо оценивать воду по этим показателям?
11. Какие показатели определяют для питьевых, поверхностных, сточных вод?
12. Правила отбора пробы, хранения, консервирования для определения общего содержания примесей в воде.

Лабораторная работа № 7 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АММИАКА И ИОНОВ АММОНИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

Цель работы – оценить качество исследуемой воды по содержанию в ней азота аммонийного с помощью ионометрического и фотоколориметрического методов анализа.

Аппаратура, посуда:

По пункту 2: иономер или рН-метр; ионоселективный аммонийный электрод; электрод сравнения (хлорсеребряный, насыщенный раствором хлорида калия); стаканы химические вместимостью 200 см³; мерные колбы вместимостью 25 см³.

По пункту 3: спектрофотометр (или ФЭК); рН-метр; мерные колбы вместимостью 25, 50 см³; фильтровальная бумага.

По пункту 4: лабораторный рН-метр (типа рН-150 или иономер) со стеклянным электродом измерения и хлорсеребряным электродом сравнения; весы технические лабораторные; весы аналитические; магнитная мешалка; пипетки вместимостью 1, 5, 10 см³; колбы мерные вместимостью 1 дм³; цилиндры мерные вместимостью 100 см³; бюретки вместимостью 25 см³; стаканы химические вместимостью 50, 100 см³.

$$[\text{NH}_4^+] = C_c^b - C_n^b,$$

Приготовление реактивов

По пункту 2: хлорид аммония (NH₄Cl), 0,1 М раствор. 5,3491 г хлорида аммония помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят до метки и перемешивают.

По пункту 3: хлорид аммония (NH₄Cl) (№ 1 – основной раствор). 2,9650 г хлорида аммония растворяют в мерной колбе на 1 дм³ в небольшом количестве воды, а затем доводят до метки. 1 см³ раствора содержит 1 мг

Приготовленный раствор хранят в банке из тёмного стекла в течение года. Или используют стандартный образец с аттестованным содержанием ионов аммония 1 мг/см³.

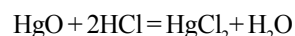
Хлорид аммония (NH₄Cl) (№ 2 – рабочий раствор). 1 см³ основного раствора или СО (стандартного образца) доводят до метки безаммиачной водой в мерной колбе на 200 см³. 1 см³ раствора содержит 0,005 мг

Применяется свежеприготовленный раствор.

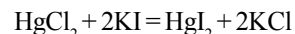
Реактив Несслера ($K_2[HgI_4]$). Используют выпускаемый промышленностью реактив. В случае отсутствия готовят в лабораторных условиях из оксида ртути (II) одним из указанных ниже методов.

Исходный материал: хлорид ртути, йодид ртути.

$HgCl_2$ (хлорид ртути (II)). Готовят растворением оксида ртути (II) в разбавленной соляной кислоте:



HgI_2 (йодид ртути). Получают при взаимодействии хлорида ртути (II) с йодидом калия:



Для приготовления реактива Несслера по первому методу растворяют в 50 см^3 безаммиачной воды 50 г йодида калия. Отдельно 30 г хлорида ртути (II) растворяют в 150 см^3 нагретой до кипения безаммиачной воде. Горячий раствор хлорида ртути (II) приливают к раствору йодида калия до появления не исчезающего при перемешивании красного осадка. Затем фильтруют через пористый стеклянный фильтр или слой прокалённого асбеста и к фильтрату прибавляют раствор 150 г гидроксида калия в 300 см^3 безаммиачной воды. Разбавив полученный раствор до 1 дм^3 , вводят в него ещё 5 см^3 насыщенного раствора хлорида ртути (II) и оставляют в тёмном месте до полного осветления. Хранят в тёмном месте в склянке, закрытой корковой пробкой. При употреблении отбирают пипеткой прозрачную жидкость, не взмучивая осадка со дна склянки.

Второй метод включает растворение в небольшом количестве безаммиачной воды 100 г безводного йодида ртути (II) и 70 г безводного йодида калия. Полученную смесь медленно, при непрерывном перемешивании переносят в охлаждённый раствор 160 г гидроксида натрия в 500 см^3 безаммиачной воды. Полученную смесь разбавляют безаммиачной водой до 1 дм^3 .

Калий-натрий виннокислый ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) (сегнетова соль). 50 г $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ растворяют в бидистиллированной воде, разбавляют до 100 см^3 и прибавляют $0,2\text{--}0,5\text{ см}^3$ реактива Несслера. Раствор можно применять после фильтрации.

Алюминия гидроксид ($Al(OH)_3$), суспензия для коагуляции. 125 г алюмокалиевых квасцов $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды, нагревают до 60°C и постепенно прибавляют в него 55 см^3 концентрированного раствора аммиака при постоянном перемешивании. Дают смеси постоять около часа, промывают осадок гидроксида

алюминия многократной декантацией дистиллированной водой до удаления хлоридов, нитритов, нитратов и аммиака.

По пункту 4: дистиллированная вода. Для приготовления боратных и фосфатных буферных растворов пользуются дистиллированной водой, не содержащей CO_2 . Удаление CO_2 проводят кипячением. При охлаждении дистиллированную воду защищают от атмосферного CO_2 .

Буферные растворы готовят одним из двух представленных ниже способом.

Буферный раствор, $pH \sim 1,68$.

1) Растворяют $12,61\text{ г}$ гидрооксалата калия $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ в дистиллированной воде и доводят объём при 20°C до 1 дм^3 .

2) Содержимое одной ампулы стандарт-титра гидрооксалата калия количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, затем доводят её до метки, перемешивают.

Буферный раствор, $pH \sim 4,00$.

1) Растворяют $10,12\text{ г}$ гидрофталата калия $C_6H_4COOK \cdot COOH$, высушенного при 110°C , в дистиллированной воде и доводят объём при 20°C до 1 дм^3 .

2) Содержимое одной ампулы стандарт-титра гидрофталата калия количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Буферный раствор, $pH \sim 6,87$.

1) Растворяют $3,39\text{ г}$ KH_2PO_4 и $3,53\text{ г}$ Na_2HPO_4 (или $4,43\text{ г}$ $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$), высушенных при 110°C , одновременно в дистиллированной воде и доводят объём при 20°C до 1 дм^3 .

2) Содержимое одной ампулы стандарт-титра смеси дигидрофосфата калия и гидрофосфата калия количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Буферный раствор, $pH \sim 7,48$. Растворяют одновременно в свежeproкипячённой и охлаждённой дистиллированной воде $1,179\text{ г}$ Na_2HPO_4 и $4,30\text{ г}$ KH_2PO_4 , высушенных при 100°C (или $5,39\text{ г}$ $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$), и доводят объём при 20°C до 1 дм^3 .

Буферный раствор, $pH \sim 9,20$.

1) Растворяют в дистиллированной воде $3,80\text{ г}$ $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, сохраняемого продолжительное время в эксикаторе над бромидом натрия, и доводят объём при 20°C до 1 дм^3 .

1. Общие сведения

2) Содержимое одной ампулы стандарт-титра тетрабората натрия количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Буферные растворы: рН 9,97; 11,08; 12,30. Растворяют в дистиллированной воде 19,108 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, доводят объём до 1 дм³. Затем приготавливают раствор гидроксида натрия с концентрацией приблизительно 0,1 моль/дм³. Далее раствор доводят точно до 0,1 моль/дм³, исходя из результатов титрования 20 см³ раствора NaOH точным 0,1 моль/дм³ раствором соляной кислоты с индикатором метиловым оранжевым. Пользуясь точными бюретками, составляют следующие смеси: 4,0; 5,0; 6,0 см³ раствора NaOH концентрацией 0,1 моль/дм³ и соответственно 6,0; 5,0; 4,0 см³ раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Полученные в результате смешивания растворы имеют при 18°C рН 9,97; 11,08; 12,30.

Буферный раствор рН 12,45. Содержимое одной ампулы стандарт-титра гидроксида кальция количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Буферные растворы лучше всего хранить в полиэтиленовых сосудах. Не рекомендуется пользоваться растворами, хранившимися более месяца.

Соляная кислота (HCl) 0,1 М раствор. Разбавляют 8,2 см³ концентрированной HCl (12,14 моль/дм³; 37,23% мас.; плотность 1,19 г/см³) дистиллированной водой до 1 дм³.

Титр или поправку определяют по 0,05 моль/дм³ раствору карбоната натрия (Na_2CO_3). Для приготовления 0,05 моль/дм³ раствора отвешивают 5,3002 г Na_2CO_3 , высушенного при 270–300°C, растворяют при 20°C и доводят объём до 1 дм³ свежeproкипячённой и охлаждённой дистиллированной водой.

Из этого раствора берут 20 см³, разбавляют до 100 см³ прокипячённой дистиллированной водой и титруют 0,1 моль/дм³ раствором соляной кислоты при строгом соблюдении тех же условий, что и при определении общей щёлочности. В особенности следует соблюдать рекомендованные условия продувания воздуха. Титрованный раствор кислоты в случае необходимости приготавливают так, чтобы его титр или поправка равнялись 0,99–1,01. После корректирования снова определяют титр или поправку и в дальнейшем время от времени их проверяют.

Насыщенный раствор хлорида калия (KCl). 35 г хлорида калия помещают в коническую колбу с притертой пробкой, добавляют 100 см³ дистиллированной воды, перемешивают.

Азотсодержащие вещества (аммиак, нитриты, нитраты) образуются в воде в результате протекания химических процессов, гниения растительных остатков, а также за счёт разложения белковых соединений, поступающих со сточными бытовыми и промышленными водами. Конечным продуктом распада белковых веществ является аммиак. Присутствие в воде аммиака растительного или минерального происхождения не опасно в санитарном отношении. Воды, причиной образования аммиака в которых является разложение белковых веществ, непригодны для питья.

По наличию в воде тех или иных азотсодержащих соединений судят о времени её загрязнения. Наличие в воде аммиака и отсутствие нитритов указывает на свежее загрязнение. Совместное присутствие этих веществ свидетельствует о том, что с момента загрязнения уже прошло некоторое время. Отсутствие аммиака при наличии нитритов и особенно нитратов свидетельствует о протекании в воде процессов самоочищения.

Перечисленные процессы связаны с жизнедеятельностью двух видов микроорганизмов. Первый вид (нитритные) окисляет ион аммония в соли азотистой кислоты сравнительно быстро, а второй (нитратные) окисляет нитриты в присутствии большого количества кислорода.

Основными источниками поступления ионов аммония в водные объекты являются животноводческие фермы, хозяйственно-бытовые сточные воды, поверхностный сток с сельхозугодий в случае использования аммонийных удобрений, а также сточные воды предприятий пищевой, коксохимической, лесохимической и химической промышленности. В стоках промышленных предприятий содержится до 1 мг/дм³ ионов аммония, в бытовых стоках – 2–7 мг/дм³.

В большинстве своем азотсодержащие соединения не токсичны, но ведут к тяжёлым последствиям для водных экосистем. Соединения азота относятся к биогенным элементам и способствуют эвтрофированию водоёмов. Присутствие ионов аммония в концентрациях порядка 1 мг/дм³ снижает способность гемоглобина рыб связывать кислород. Признаки интоксикации: возбуждение, судороги, рыба мечется по воде и выпрыгивает на поверхность. Механизм токсического действия – возбуждение центральной нервной системы, поражение жаберного эпителия, гемолиз (разрыв) эритроцитов. Токсичность ионов аммония возрастает с повышением рН среды.

Повышенная концентрация ионов аммония может быть использована в качестве индикаторного показателя, отражающего ухудшение санитарного состояния водного объекта, процесса загрязнения поверхностных и подземных вод, в первую очередь, бытовыми и сельскохозяйственными стоками.

Как правило, в чистых природных водах содержится 0,01–0,1 мг/дм³ азота аммонийных солей. Пригодной для питьевых целей считается вода, содержащая лишь следы аммиака и нитритов, а по санитарно-гигиеническим нормам допускается содержание не более 1 мг/дм³ аммонийных ионов и не более 10 мг/дм³ нитратов. При наличии в воде более 50 мг/дм³ нитратов наблюдается нарушение окислительной функции крови – метгемоглобемия.

Вода считается умеренно загрязнённой, пригодной для водопоя скота при содержании ионов аммония не более 0,3 мг/дм³; загрязнённой, пригодной для промышленных нужд – не более 1 мг/дм³ ионов аммония.

Степень загрязнения воды в зависимости от содержания азота аммонийного определяется по табл. 13.

Содержание азота аммонийного
в водоёмах с различной степенью загрязнённости

Таблица 13

Степень загрязнения (классы водоёмов)	Аммонийный азот, мг/дм ³
Очень чистые	0,01–0,1
Чистые	0,1–1
Умеренно загрязнённые	1–10
Загрязнённые	10–50
Грязные	50–100
Очень грязные	>100

Для контроля за содержанием аммиака в воде разработано несколько методов, имеющих принципиальные отличия:

- метод отгонки с колориметрическим или объёмным окончанием;
- кулонометрическое титрование;
- фотоколориметрический метод с реактивом Несслера;
- прямая потенциометрия и др.

Выбор метода зависит от концентрации определяемого компонента и условий определения.

Для использования в аккредитованных лабораториях аналитического контроля Республики Беларусь рекомендуется применять аттестован-

ные методики № 2.2.1.1. «МВИ концентрации ионов аммония фотометрическим методом с реактивом Несслера» и № 2.2.1.3. «МВИ концентрации аммиака и ионов аммония (суммарно) фотометрическим методом с реактивом Несслера».

2. Определение содержания аммиака и ионов аммония в воде потенциометрическим методом

2.1. Характеристика метода

Потенциометрический анализ – метод определения концентрации ионов, основанный на измерении электрохимического потенциала индикаторного электрода, погружённого в исследуемый раствор, относительно электрода сравнения, потенциал которого постоянен и не зависит от концентрации определяемого иона.

Различают метод прямой потенциометрии и метод потенциометрического титрования. *Сущность прямой потенциометрии (ионометрии)* заключается в определении разности потенциалов вспомогательного и ионоселективного электродов, значение которой зависит от концентра-

ции определяемых ионов аммония в растворе. *Сущность потенциометрического титрования* заключается в том, что в испытуемый раствор погружают индикаторный электрод и титруют его раствором, измеряя в процессе титрования потенциал электрода. Потенциометрическое титрование предпочтительнее обычного объёмного метода анализа; разница заключается в том, что точку эквивалентности определяют по характерному изменению потенциала электрода в процессе титрования, а не при помощи цветных индикаторов.

Ионометрия отличается от других физико-химических методов, прежде всего, простотой методик, а необходимые измерительные приборы относятся к числу наиболее дешёвых. Ионоселективные электроды изготавливают серийно, они просты в эксплуатации, не требуют специальных условий для их хранения. Подготовка к определению и собственно определение занимают сравнительно мало времени.

Электроды характеризуются высокой чувствительностью, часто их применяют для определения низких концентраций (1 мкг/дм³). Прямое определение можно проводить в любом объёме анализируемой жидкости, а сама жидкость может быть окрашенной, вязкой, непрозрачной и содержать взвешенные частицы. Соединения или ионы, мешающие

определению данным ионоселективным электродом, можно маскировать или удалить.

Ионоселективные электроды – это электрохимические полуэлементы, в которых разность потенциалов на границе раздела фаз электродный материал – электролит зависит от концентрации (точнее, активности) определяемого иона в растворе.

Электродный материал представляет собой твёрдую или жидкую мембрану, в которую введено вещество, способное отщеплять подлежащие определению ионы. Эти ионы, в зависимости от концентрации анализируемого раствора, при соприкосновении мембраны с водой или водным раствором электролита способны переходить в него или, наоборот, ионы из раствора проникают в мембрану. В результате поверхность мембраны приобретает заряд, противоположный заряду перешедших в раствор ионов, и на границе раздела фаз возникает потенциал, значение которого зависит от активности данных ионов в растворе.

Предложено много мембранных электродов, с помощью которых измеряют активность (концентрацию) различных ионов. Широко применяют электроды для определения ионов натрия, калия, кальция, магния, цинка, свинца, хлора, брома, йода, фтора, нитрата, аммония.

В соответствии с природой электродного материала мембраны ионоселективные электроды можно классифицировать следующим образом:

1) Электроды с твёрдой мембраной, для изготовления которых используются моно- или поликристаллические материалы, или стеклянные электроды (из литиевого, алюмосиликатного или многокомпонентного стекла).

Твёрдые мембранные электроды могут быть гомогенными и гетерогенными. В гомогенных электродах материалом для изготовления мембран служат малорастворимые соединения, содержащие определяемые ионы. Гетерогенные мембраны содержат какой-либо инертный связующий материал (матрицу) для придания электроду необходимой механической прочности (парафин, полиэтилен, каучук).

2) Электроды на основе жидких ионообменников, мембрана которых состоит из жидких или твёрдых ионитов или их растворов в подходящих органических растворителях, не смешивающихся с водой.

3) Газовые или ферментные электроды (пример: водородный электрод).

4) Ионоселективные полевые транзисторы (пример: термооксиметр).

Мембранные электроды могут проявлять селективность по отношению к ионам определённого вида в растворах, содержащих посторон-

ние ионы, не входящие в состав мембраны. Это свойство особенно важно для анализа объектов окружающей среды, так как токсичность веществ зависит от химической формы нахождения их в пробе. Именно с этой точки зрения следует рассматривать основные различия между свободными ионами и ионами, связанными в комплексные соединения. В то же время большинство инструментальных методов анализа позволяют оценить лишь общую концентрацию веществ. А с помощью ионометрии можно оценить активность свободных ионов и определить количественное распределение данных ионов между их различными химическими формами. Это даёт возможность сравнить действительное содержание загрязняющего вещества с определённым критическим значением (например, с ПДК).

Ионоселективные электроды применяют в основном, при контроле содержания анионов, так как для определения катионов разработано больше методов. Эти электроды применяют при анализе вод (поверхностных, морских, подземных, питьевых, сточных), атмосферы и почвы.

По аппаратурному оформлению используемые в лаборатории потенциометры бывают двух типов: потенциометры, работающие по принципу компенсации, и ламповые.

Электрическая схема состоит из индикаторного электрода, электрода сравнения, прибора для измерения ЭДС анализируемого раствора. Электрод сравнения составляет вместе с ионоселективным электродом электродную пару, его потенциал постоянен и значение известно.

В методе прямой потенциометрии измеряют потенциал электрода, погружённого в исследуемый раствор, и затем по соответствующему уравнению или калибровочному графику вычисляют концентрацию определяемых ионов.

2.2. Порядок выполнения работы

Подготовка электродов к работе

Новый ионоселективный электрод промывают дистиллированной водой и ополаскивают дважды приэлектродным раствором 10^{-1} М NH_4Cl . Затем электрод заполняют этим раствором и в течение 24-х часов выдерживают в растворе NH_4Cl с концентрацией 10^{-3} моль/дм³ при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$. После этого электрод отмывают в дистиллированной воде и калибруют по контрольным растворам.

Построение калибровочного графика

Для калибровки используют раствор хлорида аммония следующих концентраций: 10^{-1} , $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-5} моль/дм³.

Калибровку проводят от низких концентраций к высшим, предварительно промывая электрод раствором, в котором предстоит измерение потенциала.

По полученным значениям строят калибровочный график на миллиметровой бумаге в координатах ЭДС (мВ) – рNH₄, представляющий собой прямую, характеризующую аммониевую функцию электрода. Крутизна электродной характеристики составляет 57 ± 3 мВ/рNH₄ при температуре 25°C. Калибровочный график вклеивают в отчёт по работе.

Анализ исследуемых проб воды

После построения калибровочного графика приступают к измерениям неизвестной активности контролируемого иона в исследуемых пробах воды.

Отбирают 50 см³ исследуемой воды. В анализируемую пробу опускают гальванический элемент, состоящий из аммоний-селективного и хлорсеребряного электродов, и измеряют значение ЭДС. Для уменьшения погрешности измерения значение потенциала снимают и записывают сразу же после прекращения дрейфа показания прибора (не позже чем через 2 мин). После этого электродную пару промывают дистиллированной водой, промокают фильтровальной бумагой и только потом погружают в следующую анализируемую пробу.

Проводят замер рН (по пункту 4) и температуры анализируемой пробы.

По результатам определения ЭДС и градуировочному графику определяют рNH₄ в исследуемой пробе.

Концентрация (мг/дм³) в исследуемой пробе рассчитывается по формуле

$$(31)$$

где 18,03 – молярная масса эквивалента NH₄⁺.

Учитывая то, что отношение концентраций свободного аммиака NH₃ и ионов аммония является функцией концентрации водородных ионов, можно определить содержание NH₃ в пробе (мг/дм³) по формуле

$$(32)$$

где a – относительное содержание NH₃, % (определяют по табл. 14); 17,03 – молярная масса эквивалента NH₃.

Таблица 14

Содержание NH₃ в зависимости от рН и температуры пробы, %

3. Определение фотоколориметрическим методом

3.1. Характеристика метода

В питьевых и поверхностных водах определение проводят методом

Температура, °С	рН	18,03	15,7	22,8	31,9	42,5	54,1	78,7	92,2
25	34,8	46,0	57,5	68,1	77,4	84,5	94,4	98,2	
15	20,5	29,0	39,2	50,6	61,7	72,0	86,9	96,3	
5	10,5	15,7	22,8	31,9	42,5	54,1	78,7	92,2	

Интенсивность окраски раствора пропорциональна массовой концентрации аммиака и ионов аммония, измеряется на фотоколориметре при длине волны 400–425 нм.

Определению мешают амины, ацетон, альдегиды, спирты и ряд других соединений. Поэтому сточные воды без предварительной отгонки аммиака анализировать по данному методу не рекомендуется. Мешающее влияние жёсткости солей в поверхностных и питьевых водах устраняется с помощью комплексона III. Взвешенные вещества удаляют предварительным центрифугированием или фильтрованием. Мешающее влияние железа и сульфидов устраняют добавлением 1 см³ раствора

сульфата цинка (100 г/дм³), а хлора – 1 см³ раствора тиосульфата натрия (3,5 г/дм³). Гуминовые вещества удаляют в результате отгонки или добавления 2–5 см³ суспензии гидроксида алюминия к 300 см³ пробы.

Объём отбираемой пробы должен быть не менее 500 см³. Анализ проводят в день отбора пробы. Если определение в день отбора пробы не проводится, пробу консервируют добавлением 1 см³ концентрированной серной кислоты на 1 дм³ пробы. Консервированная проба может храниться до двух суток при температуре 3–4°C.

3.2. Порядок выполнения работы

Построение калибровочного графика

Для построения графика берут 12 мерных колб на 25 см³ и приливают в них количество стандартного раствора хлорида аммония № 2, указанное в табл. 15.

Аликвоты обрабатывают, как и пробу воды (см. ниже «Анализ исследуемых проб воды»), измеряют оптическую плотность и на миллиметровой бумаге строят график в координатах оптическая плотность – концентрация, который затем вклеивают в отчёт по работе.

Приготовление стандартных растворов для построения калибровочного графика

Таблица 15

Характеристика раствора	Объём мерной колбы											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Стандарт, раствор № 2, см ³	0	0,25	0,5	1,0	2,0	4	6	8	10	12	14	16
Суммарный объём реактивов и дистиллированной воды, см ³	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Содержание NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	0	0,05	0,1	0,2	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4	2,8	3,8

(или 1 см³ сегнетовой соли), перемешивают и затем добавляют 1 см³ реактива Несслера. Общий объём доводят до 50 см³ дистиллированной водой, перемешивают и для выявления окрашивания выдерживают раствор 10 мин. После этого измеряют оптическую плотность раствора при λ = 400–425 нм (фиолетовый светофильтр). В качестве раствора сравнения используют смесь реагентов, содержащую дистиллированную воду, комплексон III (сегнетовую соль) и реактив Несслера в указанных выше количествах.

Содержание общего аммиака в аликвоте находят по калибровочному графику. Для определения концентрации (C, мг/дм³, и C_м, ммоль-экв/дм³) общего аммиака в исследуемом источнике используют формулы:

$$C = \frac{C_k \cdot V}{a}; \quad (33)$$

$$C_m = \frac{C_k \cdot V}{18,03 \cdot a}, \quad (34)$$

где C_к – концентрация определённая по калибровочному графику, мг/дм³; a – аликвотная часть исследуемого раствора, взятая для анализа из общего объёма, см³; V – общий объём анализируемого раство-

ра, см³; 18,03 – эквивалент. Определяется таким образом содержание аммиака является общим, т.е. отражает суммарное содержание NH₃ и NH₄⁺. Отношение концент-

зависит от pH. Расчет содержания ионов аммония и свободного аммиака в отдельности проводят следующим образом:

- измеряют pH и температуру анализируемой воды;
- по значениям pH и температуры в табл. 14 находят относительное содержание NH₃ (%);
- по разности между 100% и найденным процентным содержанием NH₃ находят относительное содержание (%);
- умножают найденные значения (доли единицы) на суммарное содержание и NH₃ (ммоль-экв/дм³) и находят содержание каждого вещества в отдельности;
- для перевода концентраций из ммоль-экв/дм³ в мг/дм³ умножают соответствующие величины на 17,03 и 18,03 (эквиваленты NH₃ и

Округление результатов проводится в зависимости от величины концентрации по табл. 16.

Таблица 16

Округление результатов анализа

По полученным результатам делают вывод о соответствии анализируемых проб санитарно-гигиеническим нормам, о возможности применения воды в различных сферах деятельности человека.

4. Определение активной реакции среды

4.1. Общие сведения

Активная реакция – это природное свойство воды, обусловленное наличием свободных ионов водорода (H⁺), характеризующее степень кислотности или щёлочности воды.

Согласно предложению Серенсена, активную реакцию среды выражают водородным показателем рН, представляющим собой отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов:

Он служит количественной характеристикой кислотности растворов, которая оказывает существенное влияние на направление и скорость многих химических и биохимических процессов. При обычных температурах (точнее, при 22°С) рН = 7 для нейтральных, рН < 7 для кислых и рН > 7 для щелочных растворов. Точное измерение и регулирование рН необходимо как при лабораторных химических и биохимических исследованиях, так и в многочисленных промышленных технологических процессах, а также при оценке свойств почвы и проведении мероприятий по повышению её плодородия.

Для поверхностных вод, содержащих небольшие количества диоксида углерода, характерна щелочная реакция. Изменения рН тесно связаны с процессами фотосинтеза (при потреблении СО₂ водной растительностью высвобождаются ионы ОН⁻). Источником ионов водорода являются также гумусовые кислоты, присутствующие в почвах. Гидролиз солей тяжёлых металлов играет роль в тех случаях, когда в воду попадают значительные количества сульфатов железа, алюминия, меди и других металлов.

Значение рН варьирует в речных водах обычно в пределах 6,5–8,5, в атмосферных осадках 4,6–6,1, в болотах 5,5–6,0 (так как содержат гуминовые кислоты), в морских водах 7,9–8,3, в подземных – 6,0–9,0 (из-за большого количества карбонатов). Концентрация ионов водорода подвержена сезонным колебаниям. Зимой величина рН для большинства речных вод составляет 6,8–7,4, летом – 7,4–8,2. Величина рН природных вод определяется в некоторой степени геологией водосборного бассейна.

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водоёмов у пунктов питьевого водопользования, величина рН воды водных объектов в зонах рекреации, а также воды водоёмов рыбохозяйственного назначения, не должна выходить за пределы интервала значений 6,5–8,5. Постоянство рН, от которого зависит протекание в воде различных биологических и физико-химических процессов, приводящих к самоочищению, поддерживается в природных водах карбонатной буферной системой, состоящей из растворённой в воде угольной кислоты, гидрокарбонатных и карбонатных ионов.

Изменение значения рН свидетельствует о загрязнении воды продуктами распада органических соединений, стоками химических заводов и других предприятий.

Гигиеническое значение этого показателя заключается в том, что он:

- 1) определяет природные свойства воды;
- 2) является индикатором загрязнения открытых водоёмов при выпуске в них кислых или щелочных производственных сточных вод (табл. 17);
- 3) позволяет контролировать эффективность подщелачивания (иногда на водоочистой станции производят подщелачивание воды, чтобы улучшить процесс осветления, тогда величина рН воды увеличивается до 9,5).

Величина рН воды – один из важнейших показателей качества вод. Величина концентрации ионов водорода имеет большое значение для химических и биологических процессов, происходящих в природных водах. От величины рН зависит развитие и жизнедеятельность водных растений, устойчивость различных форм миграции элементов, агрессивное действие воды на металлы и бетон. Величина рН воды также влияет на процессы превращения различных форм биогенных элементов, изменяет токсичность загрязняющих веществ.

Диапазон концентрации, мг/дм ³	0,05–2,0	2,0–5,0	5,0–10,0	10,0–20,0
Округление, мг/дм ³	Изменение значения рН свидетельствует о загрязнении воды продуктами распада органических соединений, стоками химических заводов и других предприятий.			

Таблица 17

Классификация воды по качеству в зависимости от pH

Степень загрязненности	pH	Пригодность воды				
		Пищевая промышленность	Рыбное хозяйство	Промышленное использование		Сельское хозяйство
				для технологических целей	для оборотных систем	
Чистая	6,5–8,5	Пригодна	Пригодна	Пригодна		Пригодна
Умеренно загрязнённая	6–6,5 8,5–9	Пригодна с очисткой	Пригодна для некоторых видов рыб	Пригодна с очисткой	Пригодна	Пригодна с ограничением
Загрязнённая	5–6 9–10				Пригодна с очисткой	
Грязная	4–5 10–11	Непригодна	Непригодна	Непригодна	Непригодна	Пригодна в отдельных случаях
Очень грязная	2–4 11–13					

Природные воды в зависимости от pH рационально делить на семь групп (табл. 18).

Контроль активной реакции среды важно проводить не только в природных водах, но и в сточных. При этом pH определяют в сточных водах не только на выходе из очистных сооружений, но и на входе в них, поскольку для обеспечения нормальной жизнедеятельности микроорганизмов, осуществляющих биохимическую очистку воды, требуется реакция среды, близкая к нейтральной (pH = 6,5–8,5). При резком отклонении pH от этих значений процесс биохимической очистки может нарушиться и даже полностью прекратиться.

Таблица 18

Группы природных вод в зависимости от pH

Группа	pH	Примечание
Сильнокислые воды	<3	Результат гидролиза солей тяжёлых металлов (шахтные и рудничные воды)
Кислые воды	3–5	Поступление в воду угольной кислоты, фульвокислот и других органических кислот в результате разложения органических веществ
Слабокислые воды	5–6,5	Присутствие гумусовых кислот в почве и болотных водах (воды лесной зоны)
Нейтральные воды	6,5–7,5	Наличие в водах Ca(HCO ₃) ₂ , Mg(HCO ₃) ₂
Слабощелочные воды	7,5–8,5	
Щелочные воды	8,5–9,5	Присутствие Na ₂ CO ₃ или NaHCO ₃
Сильнощелочные воды	9,5	

4.2. Характеристика метода

Активную реакцию воды чаще всего определяют колориметрическим или электрометрическим методом. Для точных определений pH используют преимущественно методы потенциометрии. При определениях, не требующих высокой точности, pH измеряют с помощью набора индикаторов, каждый из которых меняет свою окраску при определённом pH. Шкала pH обычно используется для растворов, имеющих концентрации ионов водорода от 1 моль-экв/дм³ и меньше.

В соответствии с «Перечнем методик выполнения измерений, допущенных к применению в деятельности лабораторий экологического контроля предприятий и организаций Республики Беларусь» этот показатель определяют по методике № 2.2.15. «МВИ pH потенциометрическим методом».

Определение pH колориметрическим методом основано на изменении окраски индикатора в зависимости от концентрации ионов водорода. К отмеренной порции исследуемой воды прибавляют рекомендуемый для определённых пределов pH индикатор, окраска которого изменяется в зависимости от pH воды. Полученную окраску сравнивают с окраской, появляющейся с тем же индикатором в стандартных буферных растворах. При расхождении окрасок точную величину pH находят визуальным интерполированием между двумя ближайшими растворами.

Электрометрический метод определения pH основан на измерении потенциала, возникающего на поверхности раздела между стандартным электродом и раствором. В качестве стандартного электрода чаще всего применяют стеклянный электрод, так как он меньше других электродов (хингидронный, водородный) зависит от состава раствора, пригоден для работы в широком интервале pH – от 1 до 10, не боится присутствия окислителей и восстановителей. Он прост в обращении и удобен в работе. Изготовленный электрод требует только вымачивания в дистиллированной воде и не нуждается в иных подготовительных операциях.

Стеклянный электрод представляет собой трубку с напаянным на конце полым шариком из электродного стекла. При погружении электрода в раствор между поверхностью шарика и раствором происходит обмен ионами, в результате которого ионы водорода уносят в раствор положительный заряд, а на силикатном остове остаётся заряд отрицательный. Увеличение концентрации водородных ионов в растворе по-

давляет диссоциацию соединений, входящих в состав стекла, и уменьшает заряд его поверхности.

В качестве вспомогательного электрода сравнения используют хлор-серебряный электрод, корпус которого заполняется насыщенным раствором хлорида калия.

При погружении электродов в контролируемый раствор возникает ЭДС, линейно зависящая от активности ионов водорода и температуры раствора. Измеряемую величину потенциала получают в милливольтгах или непосредственно в единицах pH.

По сравнению с другими методами определения pH, потенциометрический метод обладает рядом преимуществ. Он даёт возможность определять pH окрашенных растворов при непрерывном его изменении, что важно для производственного контроля, и определять значение pH в присутствии сильных окислителей и восстановителей, когда другие методы определения pH неприменимы. Перечисленные достоинства данного метода дают возможность автоматического контроля и регулирования значения pH воды.

4.3. Порядок выполнения работы

Пробы отбирают в полиэтиленовые бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объём пробы должен быть не менее 100 см³. Пробу анализируют в день отбора проб. Её не консервируют.

Перед измерением pH проверяют прибор по стандартным буферным растворам. Электроды перед погружением в буферный раствор промывают дистиллированной водой и промокают фильтровальной бумагой. Если значения pH буферного раствора и показываемое прибором совпадают, то приступают к измерению pH исследуемых проб воды. Для этого электроды сначала промывают дистиллированной, затем исследуемой водой и только потом погружают в тщательно перемешанную воду для определения pH.

С изменением температуры контролируемого раствора изменяются и характеристики электродной системы. В связи с этим применяют специальный автоматический термокомпенсатор.

Полученный результат, измеренный на приборе в единицах pH, округляют до 0,1.

По окончании работы с прибором электроды для измерения pH должны оставаться погружёнными в дистиллированную воду или в 0,1 М раствор соляной кислоты.

Использование pH-метров для определения pH сточных вод требует особого внимания к чистоте обоих электродов, поскольку сточные воды часто содержат жиры, масла, нефтепродукты и другие вещества, покрывающие электроды плёнками. В случае образования пленок электроды необходимо промыть органическими растворителями, кислотами и щелочами, затем тщательно промыть дистиллированной водой, а показания прибора проверить на буферных контрольных растворах.

По полученным результатам делают выводы о том, к какой группе вод в зависимости от pH относится проба исследуемой воды, о степени загрязнённости исследуемой воды и возможности использования её в различных видах водопотребления и водопользования.

Вопросы для самоконтроля

1. Какую роль азотсодержащие вещества играют в водоёме? В каких процессах они принимают участие?

1. Как по азотсодержащим соединениям можно судить о времени загрязнения водоёма? С чем это связано?

2. Охарактеризуйте основные источники поступления ионов аммония в водные объекты.

3. К каким последствиям приводит загрязнение водоёмов соединениями азота?

4. Как классифицируются воды по степени загрязнённости в зависимости от содержания в них азота аммонийного?

5. Какие методы наиболее распространены для определения содержания аммиака общего в природных водах? От чего зависит выбор метода анализа?

6. На чём основан потенциометрический метод анализа?

7. Охарактеризуйте метод прямой потенциометрии и метод потенциометрического титрования: сущность методов, достоинства, недостатки, область применения.

8. Что представляют собой ионоселективные электроды? Опишите их принцип действия, классификацию, применение в контроле качества окружающей среды.

9. Что представляет собой электродная пара, используемая для измерения в потенциометрии? Зачем необходимы два электрода? Их назначение.

10. На чём основано фотоколориметрическое определение аммиака в лабораторных условиях?

11. Охарактеризуйте отбор, хранение и подготовку проб воды при контроле её качества по содержанию в ней аммиака.
12. Что понимают под активной реакцией среды?
13. Почему рН является важным показателем при контроле качества воды?
14. Какие факторы влияют на изменение рН воды водоёма?
15. В чём заключается гигиеническое значение рН как показателя?
16. Охарактеризуйте процесс закисления воды в водоёме.
17. Как от рН зависит пригодность воды для различных видов водопользования и водопотребления?
18. Охарактеризуйте методы, применяемые для измерения рН.
19. Что такое стеклянный электрод? Его назначение, принцип действия.
20. Какими показателями нормируют содержание загрязняющих веществ в воде? Охарактеризуйте их.

Лабораторная работа № 8
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТОВ
В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Цель работы – оценить качество исследуемой воды по содержанию в ней нитратов.

Приборы, посуда. Спектрофотометр (или ФЭК); мерные колбы вместимостью 25 см³; фарфоровые чашки; водяная баня; пипетки на 1, 5, 10, 15 и 20 см³.

Приготовление реактивов

Нитрат калия (KNO₃) (основной раствор). 0,1631 г нитрата калия переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, затем доводят до метки.

1 см³ раствора содержит 0,1 мг нитрат-ионов.

Нитрат калия (KNO₃) (рабочий раствор). 10 см³ основного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

1 см³ раствора содержит 0,01 мг нитрат-ионов.

Раствор гидроксида натрия (NaOH) и сегнетовой соли (KNaC₄H₄O₆ · 4H₂O, калий-натрий виннокислый). 400 г гидроксида натрия и 60 г сегнетовой соли осторожно растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, после охлаждения доводят объём до 1 дм³.

Натрия салицилат (НОС₆H₄COONa, натрий салициловокислый), 0,5%-ный раствор. 0,5 г салицилата натрия помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, частично заполненную дистиллированной водой, растворяют и доводят объём до метки дистиллированной водой.

Гидроксид алюминия (Al(OH)₃), суспензия. 125 г алюмоаммонийных (NH₄Al(SO₄)₂ · 12H₂O) или алюмокалиевых квасцов (AlK(SO₄)₂ · 12H₂O) растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды, раствор нагревают до 60°C и постепенно прибавляют 55 см³ концентрированного раствора аммиака (13,4 моль/дм³; 25% мас.; 0,91 г/см³), перемешивают. Отстаивают 1 ч, осадок отделяют и промывают большим количеством дистиллированной воды до полного удаления свободного аммиака.

1. Общие сведения

Под **общим азотом** понимают сумму минерального и органического азота в природных водах.

Азотсодержащие соединения находятся в поверхностных водах в растворённом, коллоидном и взвешенном состоянии и могут под влиянием многих физико-химических и биохимических факторов переходить из одного состояния в другое.

Средняя концентрация общего азота в природных водах колеблется в значительных пределах и зависит от трофности водного объекта, процессов, протекающих в водоёмах и др.

Концентрация нитратов в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям: минимальная – в вегетационный период, она увеличивается осенью и достигает максимума зимой, когда при минимальном потреблении азота происходит разложение органических веществ и переход азота из органических форм в минеральные. Амплитуда сезонных колебаний может служить одним из показателей эвтрофирования водного объекта.

Сумма минерального азота – это сумма аммонийного, нитратного и нитритного азота.

Присутствие нитратных ионов в природных водах обусловлено следующими причинами:

- внутриводоёмными процессами нитрификации аммонийных ионов в присутствии кислорода под действием нитрифицирующих бактерий;
- атмосферными осадками, которые поглощают образующиеся при атмосферных электрических разрядах оксиды азота (концентрация нитратов в атмосферных осадках достигает 0,9–1 мг/дм³), а также оксиды азота, образующиеся в результате протекания фотохимических процессов окисления в тропосфере и стратосфере;
- промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами, особенно после биологической очистки;
- стоком с сельскохозяйственных угодий и сбросными водами с орошаемых полей, на которых применяются азотные удобрения. (При современной технологии внесения удобрений растения усваивают только 50% от внесённого количества, остальные вымываются со стоком в почвенные горизонты, подземные воды. Из всех форм, в которых азот поступает в почву, нитратная форма вследствие большой подвижности легче других вымывается из почвы.)

Главными процессами, направленными на понижение концентрации нитратов, являются потребление их фитопланктоном и денитрофицирующими бактериями, которые при недостатке кислорода используют их на окисление органических веществ.

В незагрязнённых поверхностных водах концентрация нитрат-ионов не превышает величины десятков микрограммов в 1 дм³ (в пересчёте на азот). С нарастанием эвтрофикации абсолютная концентрация нитратного азота и его доля в сумме минерального азота возрастают, достигая десятых долей миллиграммов в 1 дм³. В незагрязнённых подземных водах содержание нитратных ионов обычно выражается сотыми, десятными долями миллиграмма и реже единицами миллиграммов в 1 дм³. Подземные водоносные горизонты в большей степени подвержены нитратному загрязнению, чем поверхностные водоёмы, так как процессы самоочищения в них идут медленнее.

При длительном употреблении питьевой воды и пищевых продуктов, содержащих значительные количества нитратов (от 25 до 100 мг/дм³ по азоту), резко возрастает концентрация метгемоглобина в крови. Это связано с тем, что нитраты в полости рта, желудке, кишечнике с помощью фермента нитратредуктазы восстанавливаются до нитритов. Нитриты, поступая в кровь, окисляют двухвалентное железо гемоглобина в трёхвалентное, образуя метгемоглобин, неспособный переносить кислород к тканям и органам. В результате нарушается обмен веществ и деятельность ферментативных систем, снижается способность организма сопротивляться разным заболеваниям, значительно снижается иммунитет, поражаются сердечно-сосудистая и центральная нервная системы и пр.

Эти изменения наиболее заметны при остром отравлении, когда на организм действуют повышенные дозы токсиканта. Увеличение содержания метгемоглобина в крови до 20–50% (синий цвет кожи и слизистых оболочек) сопровождается симптомами гипоксии (кислородной недостаточности), увеличением сердцебиения, в некоторых случаях потерей сознания и даже клинической смертью.

Крайне тяжело протекают метгемоглобемии у грудных детей (прежде всего, у искусственно вскармливаемых молочными смесями, приготовленными на воде с повышенным – порядка 200 мг/дм³ – содержанием нитратов) и у людей, страдающих сердечно-сосудистыми заболеваниями. Особенно в этом случае опасны грунтовые воды и питаемые ими колодцы, поскольку в открытых водоёмах нитраты частично потребляются водными растениями.

В воздействии на человека различают:

- первичную токсичность собственно нитрат-иона;
- вторичную, связанную с образованием нитрит-иона;
- третичную, обусловленную образованием из нитритов аминов, нитрозаминов.

Большинство нитрозаминов, образующихся в организме человека, оказывает канцерогенное действие. Образование нитрозаминов в организме человека происходит на протяжении многих тысячелетий, поскольку необходимые для их синтеза соединения (нитраты, амины, амиды) являются натуральными компонентами продуктов питания. Однако в последние десятилетия этот процесс активизировался из-за увеличения «нитратно-нитритной» нагрузки на человека.

Смертельная доза нитратов для человека составляет 8–15 г; допустимое суточное потребление по рекомендациям Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) – 5 мг/кг массы тела.

Наряду с описанными эффектами воздействия немаловажную роль играет тот факт, что азот – это один из важнейших биогенных (необходимых для жизни) элементов. Этим обусловлено применение соединений азота в качестве удобрений, но, с другой стороны, с этим связано развитие процессов эвтрофикации (неконтролируемого роста биомассы) водоёмов. Так, с одного гектара орошаемых земель выносятся в водные системы 8–10 кг азота.

Для профилактики загрязнения окружающей среды, особенно в районах высоких норм применения азотных удобрений, необходимо наблюдение за режимом грунтовых вод и содержанием в них нитратов. Определение нитратов в грунтовых водах может служить и оценкой характера процессов минерализации при фильтровании воды через почвенные слои. При исследовании поверхностных вод по содержанию нитратов можно судить о протекающих процессах самоочищения (так как нитраты – это конечное звено в окислении азотсодержащих соединений), а при биологической очистке сточных вод – о процессах нитрификации.

Разработано и применяется несколько способов определения нитратов в воде. Выбор метода определяется концентрацией нитратов и целью исследования. При анализе сточных вод, содержащих нитраты в количествах, превышающих 5 мг/дм³, можно использовать метод восстановления нитратов сплавом Дебарда до аммиака с последующей его перегонкой.

Для серийных анализов проб с концентрацией нитратов 5–30 мг/дм³ можно применять полярографический метод.

При наличии больших концентраций необходимо соответствующее разбавление проб.

Хорошие результаты даёт фотометрический метод с применением салицилата натрия. Интервал определяемых концентраций – 0,1–20 мг/дм³.

В соответствии с «Перечнем методик выполнения измерений, допущенных к применению в деятельности лабораторий экологического контроля предприятий и организаций Республики Беларусь» содержание нитратов в поверхностных водах определяют по методикам № 2.2.36.3. и № 2.2.36.4. «МВИ концентрации нитратов фотометрическим методом с салициловой кислотой».

2. Характеристика фотоколориметрического метода определения нитратов в воде

Фотоколориметрическое определение основано на реакции нитратов с салицилатом натрия в среде концентрированной серной кислоты. При этом образуется смесь 3-нитросалициловой и 5-нитросалициловой кислот, соли которых в щелочной среде имеют жёлтую окраску. Интенсивность окраски, пропорциональную концентрации нитрат-ионов, определяют фотометрически при длине волны 410 нм (фиолетовый светофильтр).

Мешающее влияние окрашенных органических веществ, взвешенных веществ устраняют обработкой пробы суспензией гидроксида алюминия. Определению мешают хлорид- и нитрит-ионы при концентрации более 1 мг/дм³. Хлориды осаждают раствором сульфата серебра, определив предварительно их концентрацию в исследуемой воде. Нитриты переводят в нитраты кипячением пробы воды с 0,5 см³ 30%-ного раствора пероксида водорода. Из результата определения нитратов вычитают содержание нитритов.

Для анализа отбирают пробу объёмом не менее 100 см³. Анализ проводят в день отбора пробы. Если определение содержания нитрат-ионов в день отбора не проводится, пробу консервируют добавлением концентрированной серной кислоты (на 1 дм³ воды – 1 см³ H₂SO₄ конц.). Консервированная проба может храниться не более двух суток.

3. Порядок выполнения работы

Построение калибровочного графика

Используют рабочий раствор нитрата калия, который в количествах, указанных в табл. 19, вносят в мерные колбы вместимостью 25 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Стандартные растворы обрабатывают так же, как и пробу воды (см. ниже «Анализ исследуемых проб»), измеряют оптическую плотность и строят калибровочный график на миллиметровой бумаге в координатах: оптическая плотность – содержание нитрат-ионов в пробе, мкг. Калибровочный график вклеивают в отчёт по работе.

Таблица 19

Приготовление стандартных растворов для построения калибровочного графика

Анализ исследуемых проб воды

Перед началом анализа необходимо внимательно осмотреть пробу. Если известно, что в ней присутствуют окрашенные органические соединения, необходимо отобрать 150 см³ пробы и прибавить 3 см³ суспензии гидроксида алюминия. После тщательного перемешивания дают пробе отстояться и фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата. Отбирают 20 см³ фильтрата (или пробы, если осветление не проводилось), добавляют 2 см³ салицилата натрия и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. Затем охлаждают чашку с осадком, добавляют в неё 2 см³ концентрированной серной кислоты и оставляют на 10 мин. По истечении этого времени в чашку приливают 15 см³ дистиллированной воды, 15 см³ раствора смеси гидроксида натрия и сегнетовой соли, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и охлаждают. После охлаждения

доводят объём раствора дистиллированной водой до метки, перемешивают и измеряют его оптическую плотность при длине волны 410 нм (фиолетовый светофильтр). Измерение нужно проводить не позднее чем через 10 мин после приливания гидроксида натрия, в противном случае окраска раствора изменится. Фотометрирование проводят в кювете с толщиной слоя 1–5 см. Параллельно готовят холостую пробу с 20 см³ дистиллированной воды, в которую добавляют все указанные реактивы, и проводят те же операции, что и с пробой. По оптической плотности на калибровочном графике находят содержание нитратов в растворе. По найденному значению рассчитывают содержание нитрат-ионов в пробе (C , мг/дм³):

$$(35)$$

где m – содержание нитрат-ионов, найденное по калибровочному графику, мкг; V – объём пробы, взятой для анализа, см³.

Округление результатов проводят в соответствии с диапазоном концентраций, указанных в табл. 20.

Таблица 20

Характеристика раствора	Округление результатов анализа												
	Диапазон мг/дм ³	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	20	
Объём стандартного раствора, содержащего 0,01 мг NO ₃ ⁻ /см ³	0,5	1	1,5	2,5	3	7,5	10	12,5	15	17,5	20	22,5	25
Содержание NO ₃ ⁻ , мг/дм ³	0,2	0,4	0,6	1,0	2	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10
Содержание NO ₃ ⁻ в пробе, мкг	4	8	12	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200

Вопросы для самоконтроля

1. Что понимают под «общим азотом», «минеральным азотом»?
2. В каких формах могут присутствовать соединения азота в природных водах?
3. Какие факторы влияют на содержание соединений азота в водоёме?
4. Назовите источники поступления соединений азота в водоёмы.
5. К каким негативным последствиям приводит загрязнение воды соединениями азота?

6. Какое воздействие оказывают нитраты на организм человека?
7. Зачем необходимо определять содержание нитратов в природных и сточных водах?
8. Какие методы определения концентрации нитратов в воде вам известны?
9. На чём основано фотоколориметрическое определение нитратов в воде?
10. Охарактеризуйте условия отбора, хранения и подготовки пробы воды к анализу.
11. Какими показателями нормируется содержание загрязняющих веществ в воде? Охарактеризуйте их.

Лабораторная работа № 9
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Цель работы – оценить качество исследуемой воды по содержанию в ней тяжёлых металлов.

Приборы, посуда.

По пункту 2 и 4: ФЭК, мерные колбы вместимостью 50 и 100 см³; конические колбы на 50 см³; пипетки вместимостью 1, 2, 5 и 20 см³.

По пункту 3: анализатор жидкости «Флюорат», рН-метр лабораторный, весы аналитические; пипетки мерные на 1, 2, 5, 10, 25 см³; мерные колбы вместимостью 50, 100, 200, 500 см³; пробирки мерные с делениями, шприц медицинский вместимостью 2 см³.

По пункту 5: анализатор вольтамперометрический ТА в комплекте с IBM-совместимым компьютером, ртутно-плёночный рабочий электрод на серебряной подложке, хлорсеребряные электроды сравнения и вспомогательный, стаканчики из оптически прозрачного кварца, весы лабораторные аналитические, дозаторы пипеточного типа с дискретностью установки доз 0,01–1,0 см³, шкаф сушильный, муфельная печь, пипетки мерные вместимостью 0,1; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 см³, колбы мерные вместимостью 25, 50, 100, 1000 см³, цилиндры вместимостью 10 см³, пробирки мерные вместимостью 10 и 15 см³, эксикатор, фарфоровые тигли.

По пункту 6: конические колбы на 400–500 см³, пипетки на 5, 10, 25 см³, бюретка для титрования, технические весы, электроплитка.

Приготовление реактивов

По пункту 2:

Дифенилкарбазид, 1%-ный спиртовой раствор. Растворяют 0,25 г дифенилкарбазида в 25 см³ этилового спирта. Раствор хранят в тёмной склянке. Если с течением времени раствор приобретает окраску, то использовать его не рекомендуется.

Серная кислота (H₂SO₄), разбавленный раствор 1:1. Смешивают равные объёмы серной кислоты (96% мас.; плотность 1,84 г/см³) и дистиллированной воды, осторожно приливая кислоту в воду.

Гидроксид натрия (NaOH), 0,1 М раствор. 4 г гидроксида натрия растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят до метки дистилли-

рованной водой. Хранят в полимерной посуде под защитой от контакта с воздухом.

Персульфат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$, аммоний надсерноокислый), свежеприготовленный 0,1%-ный раствор. 0,1 г персульфата аммония растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Применяют свежеприготовленный раствор.

Стандартный раствор Cr(VI) с концентрацией 10 мг/дм³. 0,0141 г бихромата калия $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ взвешивают на аналитических весах, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор перемешивают.

Стандартный раствор Cr(VI) с концентрацией 100 мкг/дм³. В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1 см³ раствора хрома (VI) с концентрацией 10 мг/дм³ и доводят до метки дистиллированной водой.

По пункту 3:

Бидистиллированная вода. Дистиллированную воду повторно дистиллируют в бидистилляторе или лабораторной установке для перегонки воды, выполненной из кварца или стекла. Все растворы готовят только на бидистиллированной воде.

Соляная кислота (HCl), 1 М раствор. В стакан из термостойкого стекла помещают 200–300 см³ бидистиллированной воды, приливают 41,2 см³ концентрированной соляной кислоты (12,14 моль/дм³; 37,23% мас.; плотность 1,19 г/см³), тщательно перемешивают стеклянной палочкой, а затем разбавляют бидистиллированной водой до 500 см³. Срок хранения не ограничен.

Соляная кислота (HCl), 0,001 М раствор. В мерную колбу вместимостью 500 см³ помещают 0,5 см³ 1 М соляной кислоты, разбавляют бидистиллированной водой до 500 см³ и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения раствора специально не устанавливается. Признаком его непригодности является существенное увеличение сигнала холостой пробы.

Гидроксид натрия (NaOH), 1 М раствор. 20 г гидроксида натрия растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды в стакане из термостойкого стекла, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой. Хранят в полимерной посуде. Срок хранения – 2 месяца.

Натрия тетраборат $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$, натрий тетраборнокислый), 0,05 М раствор. В стакане из термостойкого стекла нагревают 400–450 см³

бидистиллированной воды и растворяют 9,5 г натрия тетрабората, раствор хорошо перемешивают, охлаждают до комнатной температуры и разбавляют до 500 см³ бидистиллированной водой. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения – 2 месяца.

Трилон Б $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, комплексон III, динатриевая соль этилендиамина-N,N',N',N'-тетрауксусной кислоты (ЭДТА), 0,05 М раствор. В стакане из термостойкого стекла нагревают 400–450 см³ бидистиллированной воды до 60–70°C, растворяют 9,3 г трилона Б, раствор хорошо перемешивают, охлаждают до комнатной температуры и разбавляют до 500 см³ бидистиллированной водой. Срок хранения не ограничен.

Перманганат калия (KMnO_4) , 0,1 М раствор.

Первый способ. Растворяют 3,2 г KMnO_4 в 1 л дистиллированной воды. Раствор хранят в тёмной бутылке, его можно применять не ранее чем через 2–3 недели.

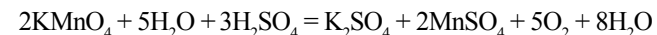
Второй способ. Раствор готовят из стандарт-титра. Содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в дистиллированной воде и объём раствора доводят до метки дистиллированной водой.

Серная кислота (H_2SO_4) , 1 М. 5,6 см³ концентрированной кислоты (96% мас.; плотность 1,84 г/см³) разбавляют до 100 см³ дистиллированной водой. Срок хранения не ограничен.

Внимание! Запрещается приливать воду к концентрированной серной кислоте.

Пероксид водорода (H_2O_2) , 1 М раствор. В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 11 см³ пероксида водорода, разбавляют бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор устойчив в течение месяца при хранении в сосуде из тёмного стекла. Точное значение концентрации раствора находят перманганатометрическим методом.

Определение концентрации пероксида водорода перманганатометрическим методом. Определение концентрации пероксида водорода основано на реакции взаимодействия пероксида водорода с перманганатом калия в кислой среде:



10 см³ раствора пероксида водорода помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают. Отбирают в конические колбы три аликвоты по 10 см³ каждая, добавляют по 15–20 см³ раствора серной кислоты и титруют

раствором перманганата калия при непрерывном перемешивании до устойчивой слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 40–60 с.

По результатам каждого титрования вычисляют молярную концентрацию пероксида водорода, используя формулу

(36)

где C – концентрация пероксида водорода, моль/дм³; V_t – объём перманганата калия, пошедшего на титрование, см³; V_n – объём аликвоты перманганата калия, взятого для титрования, см³.

Допускаемое расхождение между результатами параллельных титрований не должно превосходить 2%. За окончательный результат измерения принимают среднее арифметическое полученных значений.

Боратный буферный раствор, рН = 11,8. К 200 см³ раствора тетрабората натрия с концентрацией 0,05 М приливают при перемешивании 35 см³ 1 М раствора гидроксида натрия. Контролируют рН смеси при помощи рН-метра. Если рН меньше 11,8, то добавляют раствор гидроксида натрия. Если рН больше 11,8, то добавляют раствор тетрабората натрия. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения – 2 месяца.

Люминол (C₈H₇N₃O₂), 0,004 М раствор. В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают точную навеску люминола 0,0354 г, растворяют в 2 см³ 1 М раствора гидроксида натрия, добавляют 10 см³ 0,05 М раствора трилона Б, доводят до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным.

Смешанный реагент. В мерную пробирку вместимостью 20–25 см³ помещают 0,5 см³ 1 М раствора пероксида водорода и 10 см³ боратного буферного раствора. К полученному раствору приливают 10 см³ раствора люминола. Раствор готовят непосредственно перед проведением измерений.

Гидроксиламин гидрохлорид (НОНН₂ · НСl, гидроксиламин солянокислый), раствор с массовой долей 1%. Навеску 1 г гидроксиламина солянокислого помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды, перемешивают и доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора в холодильнике – 3 дня.

Хром (VI), концентрация раствора 100 мг/дм³. В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 5 см³ ГСО (государственный стандартный образец) состава раствора хрома (VI), разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 3 месяца.

Хром (VI), концентрация раствора 10 мг/дм³. В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 5 см³ раствора хрома (VI) с концентрацией 100 мг/дм³, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 3 месяца.

Хром (VI), концентрация раствора 1 мг/дм³. В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 5 см³ раствора хрома (VI) с концентрацией 10 мг/дм³, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 2 месяца.

Хром (VI), концентрация раствора 100 мкг/дм³. В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 5 см³ раствора хрома (VI) с концентрацией 1 мг/дм³, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 1 месяц.

Хром (III), концентрация раствора 100 мкг/дм³:

Первый способ. В стеклянный стаканчик или кварцевую чашку вместимостью 50 см³ помещают 25 см³ раствора хрома (VI) с концентрацией 100 мкг/дм³, добавляют 2,5 см³ 1 М раствора соляной кислоты, прибавляют 1 см³ пероксида водорода и упаривают до минимального объёма (приблизительно 1 капля). К остатку прибавляют 10 см³ 0,001 М раствора соляной кислоты, слегка нагревают до растворения солей, переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³ и разбавляют до метки тем же раствором соляной кислоты. Раствор готовят непосредственно перед употреблением.

Второй способ. Навеску 0,48 мг хромкалиевых квасцов (Cr₂(SO₄)₃ · K₂SO₄ · 24H₂O) помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой.

По пункту 4:

Азотная кислота (HNO₃), концентрированная (15,7 моль/дм³; 69,8% мас.; плотность 1,42 г/см³).

Основной раствор соли железа с концентрацией 100 мкг железа/см³. 0,8634 г железоммонийных квасцов FeNH₄(SO₄)₂ · 12H₂O растворяют в дистиллированной воде, прибавляют 2 см³ соляной кислоты (12,14 моль/дм³; 37,23% мас.; плотность 1,19 г/см³), разбавляют дистиллированной водой до 1 дм³.

Рабочий раствор соли железа с концентрацией 10 мкг железа/см³. Рабочий раствор готовят в день проведения анализа, разбавляя основной раствор в 10 раз: 10 см³ основного раствора доводят дистиллированной водой до метки в мерной колбе на 100 см³.

$$C = 0,5 \cdot \frac{V_t}{V_n}$$

Аммиак (NH_3), водный раствор 1:1. Смешивают равные объёмы концентрированного аммиака ($13,4 \text{ моль/дм}^3$, 25% мас., $0,91 \text{ г/см}^3$) и дистиллированной воды.

Хлорид аммония (NH_4Cl). 107 г хлорида аммония помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и дистиллированной водой доводят до метки.

Хлорид калия (KCl), насыщенный раствор. 10 г хлорида калия помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , растворяют в дистиллированной воде.

Сульфосалициловая кислота ($\text{HO}_3\text{S}(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2-окси-5-сульфобензойная кислота), 10%-ный раствор, или сульфосалицилат натрия ($\text{NaO}_3\text{S}(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), насыщенный раствор. К 10 г сульфосалициловой кислоты приливают 90 см^3 дистиллированной воды.

Сульфосалицилат натрия готовят следующим образом. При нагревании и перемешивании 138 г салициловой кислоты обрабатывают 56 см^3 серной кислоты плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$. Когда масса приобретает однородный жёлто-розовый цвет, нагревание прекращают. По охлаждению к полученной сульфосалициловой кислоте приливают двукратный объём насыщенного раствора хлорида натрия. Образовавшийся сульфосалицилат натрия отделяют на воронке Бюхнера и промывают сначала насыщенным раствором хлорида натрия, потом 2–3 раза холодной водой, после чего высушивают в сушильном шкафу при $60\text{--}70^\circ\text{C}$. Готовят насыщенный раствор.

По пункту 5:

Хлорид калия (KCl), 1 М раствор. На аналитических весах взвешивают навеску хлорида калия 7,46 г, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объём до метки обессоленной водой.

Цинк, основной раствор с концентрацией 100 мг/дм^3 . $0,4398 \text{ г}$ сульфата цинка ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , добавляют $0,5 \text{ см}^3$ концентрированной серной кислоты (96% мас.; плотность $1,84 \text{ г/см}^3$) и около 300 см^3 обессоленной воды, растворяют навеску соли металла и доводят до метки обессоленной водой. Раствор устойчив в течение шести месяцев.

Кадмий, основной раствор с концентрацией 100 мг/дм^3 . $0,2281 \text{ г}$ сульфата кадмия ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$) помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , добавляют $0,5 \text{ см}^3$ концентрированной серной кислоты (96% мас.; плотность $1,84 \text{ г/см}^3$) и около 300 см^3 обессоленной воды, растворяют навеску соли металла и доводят до метки обессоленной водой. Раствор устойчив в течение шести месяцев.

Свинец, основной раствор с концентрацией 100 мг/дм^3 . $0,1600 \text{ г}$ предварительно высушенного при температуре 105°C нитрата свинца

($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , добавляют 1 см^3 концентрированной азотной кислоты и около 300 см^3 обессоленной воды, растворяют навеску соли металла и доводят до метки обессоленной водой. Раствор устойчив в течение шести месяцев.

Медь, основной раствор с концентрацией 100 мг/дм^3 . $0,3929 \text{ г}$ сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , добавляют 1 см^3 концентрированной серной кислоты (96% мас., плотность $1,84 \text{ г/см}^3$) и около 300 см^3 обессоленной воды, растворяют навеску соли металла и доводят до метки обессоленной водой. Раствор устойчив в течение шести месяцев.

По пункту 6:

Винная кислота ($\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$), порошок.

Эриохром черный Т, 0,4%-ный спиртовой раствор. Растворяют $0,2 \text{ г}$ реактива в 50 см^3 этилового спирта.

Аммиак (NH_3), концентрированный раствор ($13,4 \text{ моль/дм}^3$, 25% мас., плотность $0,91 \text{ г/см}^3$).

Трилон Б ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, комплексон III, динатриевая соль этилендиамина-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты (ЭДТА)), $0,05 \text{ М}$ раствор. Растворяют $18,6 \text{ г}$ соли в 1 дм^3 дистиллированной воды.

1. Общие сведения

Тяжёлые металлы относятся к приоритетным загрязняющим веществам, проведение наблюдений за которыми обязательно во всех средах.

Термин «тяжёлые металлы», характеризующий широкую группу загрязняющих веществ, получил в последнее время значительное распространение. В различных научных и прикладных работах авторы по-разному трактуют значение этого термина. В качестве критериев принадлежности элементов к тяжёлым металлам используются многочисленные характеристики:

- атомная масса;
- плотность;
- токсичность;
- распространённость в природной среде;
- степень вовлечённости в природные и техногенные циклы.

Перечни элементов, отнесённых к тяжёлым металлам по этим формальным признакам, не совпадают. В некоторых случаях под определение тяжёлых металлов попадают элементы, относящиеся к металлоидам (например, мышьяк) или имеющие жидкое агрегатное состояние (например,

ртути). И хотя термин «тяжёлые металлы» неудачен, им приходится пользоваться, так как он прочно вошел в экологическую литературу.

В работах, посвящённых проблемам загрязнения окружающей природной среды, на сегодняшний день к тяжёлым металлам относят более 40 элементов периодической системы Д. И. Менделеева с атомной массой свыше 50: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi и др. При этом немаловажную роль в категорировании тяжёлых металлов играют следующие условия:

- их высокая токсичность для живых организмов при относительно низких концентрациях;

- способность к биоаккумуляции.

Практически все металлы, попадающие под это определение (за исключением свинца, ртути, кадмия и висмута, биологическая роль которых на настоящий момент не ясна), активно участвуют в биологических процессах, входят в состав многих ферментов.

Формально определению «тяжёлые металлы» соответствует большое количество элементов. Однако, по мнению исследователей, занятых практической деятельностью, связанной с организацией наблюдений за состоянием и загрязнением окружающей среды, соединения этих элементов не равнозначны как загрязняющие вещества (по токсичности, реакционной и миграционной способности и другим факторам). Поэтому во многих работах происходит сужение рамок группы тяжёлых металлов в соответствии с критериями приоритетности, обусловленными направлением и спецификой работ. Так, в работах Ю. А. Израэля в перечне химических веществ, подлежащих определению в природных средах на фоновых станциях в биосферных заповедниках, в разделе тяжёлые металлы поименованы Pb, Hg, Cd, As. С другой стороны, согласно решению Целевой группы по выбросам тяжёлых металлов, работающей под эгидой Европейской экономической комиссии ООН и занимающейся сбором и анализом информации о выбросах загрязняющих веществ в европейских странах, только Zn, As, Se и Sb были отнесены к тяжёлым металлам. По определению Н. Ф. Реймерса, отдельно от тяжёлых металлов стоят благородные и редкие металлы, соответственно, остаются только Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Sb, Sn, Bi, Hg. В прикладных работах к числу тяжёлых металлов чаще всего добавляют Pt, Ag, W, Fe, Au, Mn.

Ионы металлов являются обязательными компонентами природных водоёмов. В зависимости от условий среды (рН, окислительно-восстановительного потенциала, наличия лигандов) они существуют в разных степенях окисления и входят в состав разнообразных неорганических и

металлоорганических соединений, которые могут быть истинно растворёнными, коллоидно-дисперсными или входить в состав минеральных и органических взвесей.

Истинно растворённые формы металлов, в свою очередь, весьма разнообразны, что связано с процессами гидролиза, гидролитической полимеризации (образованием полиядерных гидроксокомплексов) и комплексообразования с различными лигандами. От форм существования металлов в водной экосистеме зависит их доступность для водных микроорганизмов.

Многие металлы образуют довольно прочные комплексы с органическими соединениями; эти комплексы являются одной из важнейших форм миграции элементов в природных водах. Большинство органических комплексов образуются по хелатному механизму и являются устойчивыми. Комплексы, образуемые почвенными кислотами с солями железа, алюминия, титана, урана, ванадия, меди, молибдена и других тяжёлых металлов, относительно хорошо растворимы в условиях нейтральной, слабокислой и слабощелочной реакции среды. Поэтому металлоорганические комплексы способны мигрировать в природных водах на весьма значительные расстояния. Особенно важно это для маломинерализованных и, в первую очередь, поверхностных вод, в которых образование других комплексов невозможно.

Для понимания факторов, которые регулируют концентрацию металла в природных водах, их химическую реакционную способность, биологическую доступность и токсичность, необходимо знать не только валовое содержание, но и долю свободных и связанных форм металла.

Переход металлов в водной среде в металлокомплексную форму имеет три следствия:

- может происходить увеличение суммарной концентрации ионов металла за счёт перехода его в раствор из донных отложений;

- мембранная проницаемость комплексных ионов может существенно отличаться от проницаемости гидратированных ионов;

- токсичность металла в результате комплексообразования может сильно измениться.

Так, хелатные формы Cu, Cd, Hg менее токсичны, нежели свободные ионы. Для понимания факторов, которые регулируют концентрацию металла в природных водах, их химическую реакционную способность, биологическую доступность и токсичность, необходимо знать не только их валовое содержание, но и долю связанных и свободных форм.

Основными источниками загрязнения вод тяжёлыми металлами служат сточные воды гальванических цехов, предприятий горнодобывающей промышленности, черной и цветной металлургии, машиностроительных заводов. Тяжёлые металлы могут попадать в водоёмы вместе со стоком с сельскохозяйственных угодий, так как используемые удобрения и пестициды содержат микроколичества таких металлов, как цинк, хром, кадмий, ванадий, свинец, мышьяк и др.

Повышение концентраций тяжёлых металлов в природных водах часто связано с другими видами загрязнения, например, с закислением. Выпадение кислотных осадков способствует снижению pH и переходу металлов из сорбированного состояния в свободное.

Прежде всего представляют интерес те металлы, которые в наибольшей степени загрязняют атмосферу вследствие использования их в значительных объёмах в производственной деятельности. В результате накопления во внешней среде они представляют серьёзную опасность с точки зрения их биологической активности и токсичных свойств (табл. 21). К ним относят свинец, ртуть, кадмий, цинк, висмут, кобальт, никель, медь, олово, сурьму, ванадий, марганец, хром, молибден и мышьяк.

Таблица 21

Биогеохимические свойства тяжёлых металлов

Свойство	Cd	Co	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Биохимическая активность	В	В	В	В	В	В	В
Токсичность	В	У	У	В	У	В	У
Канцерогенность	—	В	—	—	В	—	—
Обогащение аэрозолей	В	Н	В	В	Н	В	В
Минеральная форма распространения	В	В	Н	В	Н	В	Н
Органическая форма распространения	В	В	В	В	В	В	В
Подвижность	В	Н	У	В	Н	В	У
Тенденция к биоаккумуляции	В	В	У	В	В	В	У
Эффективность накопления	В	У	В	В	У	В	В
Комплексообразующая способность	У	Н	В	У	Н	Н	В
Склонность к гидролизу	У	Н	В	У	У	У	В
Растворимость соединений	В	Н	В	В	Н	В	В
Время жизни	В	В	В	Н	В	Н	В

Примечание. В – высокая, У – умеренная, Н – низкая

При значительном содержании металлов в крови и тканях развиваются острые и хронические отравления. Причину отравления объясняют образованием комплекса иона металла с аминокислотами, пептидами, альбумином и другими веществами в организме человека.

Рассмотрим характеристику наиболее распространённых в окружающей среде тяжёлых металлов.

Железо. Главными источниками соединений железа в поверхностных водах являются процессы химического выветривания горных пород, сопровождающиеся их механическим разрушением и растворением. В процессе взаимодействия с содержащимися в природных водах минеральными и органическими веществами образуется сложный комплекс соединений железа, находящихся в воде в растворённом, коллоидном и взвешенном состояниях. Значительные количества железа поступают с подземным стоком и со сточными водами предприятий металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной промышленности и с сельскохозяйственными стоками.

Основной формой нахождения Fe(III) в поверхностных водах являются его комплексные соединения с растворёнными неорганическими и органическими соединениями, главным образом гумусовыми веществами. При pH = 8,0 основной формой является Fe(OH)₃.

Содержание железа в поверхностных водах суши составляет десятые доли миллиграмма в 1 дм³, вблизи болот – единицы миллиграммов в 1 дм³. Повышенное содержание железа наблюдается в болотных водах, в которых оно находится в виде комплексов с солями гуминовых кислот – гуматами. Наибольшие концентрации железа (до нескольких десятков и сотен миллиграммов в 1 дм³) наблюдаются в подземных водах с низкими значениями pH.

Являясь биологически активным элементом, железо в определённой степени влияет на интенсивность развития фитопланктона и качественный состав микрофлоры в водоёме.

Концентрация железа подвержена заметным сезонным колебаниям. Например, обычно в водоёмах с высокой биологической продуктивностью в летний и зимний период заметно увеличение концентрации железа в придонных слоях воды. Осенне-весеннее перемешивание водных масс (гомותרмия) сопровождается окислением Fe(II) в Fe(III) и выпадением последнего в виде Fe(OH)₃.

В природных водах и источниках питьевого водоснабжения содержание железа колеблется в больших пределах – от 0,01 до 26,0 мг/дм³. Железо в концентрации более 0,05 мг/дм³ придаёт воде жёлтую окраску, а в концентрации 1 мг/дм³ – металлический привкус. Сульфат и хлорид железа придают воде привкус в концентрации 0,1–0,2 мг/дм³.

Содержание железа в воде выше 1–2 мг/дм³ значительно ухудшает органолептические свойства, придавая ей неприятный вяжущий вкус,

и делает воду малопригодной для использования в хозяйственно-питьевых и технических целях.

Соединения железа для людей и теплокровных животных при введении внутрь малотоксичны. Например, LD_{50} растворимых соединений хлорида железа составляет 900 мг/кг массы. Абсолютная смертельная доза хлорида железа при приёме внутрь через сутки составила: для кроликов 890 мг/кг, для крыс 984–1986 мг/кг массы; сульфата железа – для кроликов 2778,8 мг/кг, для крыс 1389–2778 мг/кг массы.

Соединения железа вызывают раздражение верхних дыхательных путей, нарушение функций печени, снижение желудочной секреции, бронхит.

При поступлении в водоёмы хлоридов, сульфатов и нитратов железа оно выпадает в осадок в виде гидроксида. Но малые концентрации железа остаются в растворе и при низком значении pH оказывают токсичное действие на рыб и мелкие водные организмы. Механизм вредного действия железа на рыб сводится к тому, что железо, находящееся в воде в виде гидроксида, осаждаясь на слизистой оболочке жабр рыб, закупоривает их и разъедает. В щелочной среде железо губительно для рыб даже в концентрации 0,9 мг/дм³. Для карпа железо губительно в концентрации 0,9 мг/дм³ при pH 5,5 и ниже; для щуки, линя и форели – в концентрации 1–2 мг/дм³ при pH 5,0–6,7; при концентрации 0,52 мг/дм³ оболочка икры байкальского омуля покрывается хлопьями оксида железа и почти утрачивает механическую прочность.

Хлорид железа в сточных водах в концентрации 5 мг/дм³ (в пересчёте на ион железа) задерживает образование активного ила на очистных сооружениях и сбрасывание осадка в метантенках; при этой концентрации гибнет микрофлора биологических фильтров.

Кадмий. В природные воды он поступает при выщелачивании почв, полиметаллических и медных руд, в результате разложения водных организмов, способных его накапливать. Соединения кадмия выносятся в поверхностные воды со сточными водами свинцово-цинковых заводов, рудообогатительных фабрик, ряда химических предприятий (например, производство серной кислоты), гальванического производства, а также с шахтными водами. Понижение концентрации растворённых соединений кадмия происходит за счёт процессов сорбции, выпадения в осадок гидроксида и карбоната кадмия и потребления их водными организмами.

Растворённые формы кадмия в природных водах представляют собой главным образом минеральные и органоминеральные комплексы. Основной взвешенной формой кадмия являются его сорбированные

соединения. Значительная часть кадмия может мигрировать в составе клеток гидробионтов.

В речных незагрязнённых и слабозагрязнённых водах кадмий содержится в субмикrogramмовых концентрациях, в загрязнённых и сточных водах концентрация кадмия может достигать десятков микрограммов в 1 дм³.

Медь. Медь – один из важнейших микроэлементов. Физиологическая активность меди связана главным образом с включением её в состав активных центров окислительно-восстановительных ферментов. Недостаточное содержание меди в почвах отрицательно влияет на синтез белков, жиров и витаминов и способствует бесплодию растительных организмов. Медь участвует в процессе фотосинтеза и влияет на усвоение азота растениями. Вместе с тем избыточные концентрации меди оказывают неблагоприятное воздействие на растительные и животные организмы.

Основным источником поступления меди в природные воды являются сточные воды предприятий химической, металлургической промышленности, шахтные воды, альдегидные реагенты, используемые для уничтожения водорослей. Медь может появляться в результате коррозии медных трубопроводов и других сооружений, используемых в системах водоснабжения. В подземных водах присутствие меди обусловлено взаимодействием воды с медьсодержащими горными породами (халькопирит, халькозин, ковеллин, борнит, малахит, азурит, хризаколла, бротантин).

Содержание меди в природных пресных водах колеблется от 2 до 30 мкг/дм³, в морских водах – от 0,5 до 3,5 мкг/дм³. Повышенные концентрации меди (до нескольких граммов в 1 дм³) характерны для кислых рудничных вод.

Медь придаёт воде неприятный привкус при концентрации 1,5 мг/дм³, окрашивает воду при концентрации 0,5 мг/дм³ и снижает её прозрачность при концентрации 101 мг/дм³.

Смертельная доза для человека составляет 10 г/кг массы, доза 60–100 мг/кг массы вызывает тошноту, рвоту, гастроэнтерит, а доза 10–30 мг/кг массы не оказывает токсического действия при потреблении меди внутрь в течение нескольких недель.

При концентрации меди 0,01 мг/дм³ замедляются процессы самоочищения водоёмов. При концентрации 0,4–0,5 мг/дм³ медь губительно действует на микрофлору, задерживает размножение микроорганизмов.

Поступая со сточными водами в почву при поливе, медь аккумулируется почвой и растениями, оказывает на них вредное действие, начиная с концентрации 0,1 мг/дм³. ОДК (ориентировочная допустимая кон-

центрация химического соединения в почве, установленная расчётным путём) с учётом фона: 33 мг/кг для песчаных и супесчаных почв, 66 мг/кг для кислых (суглинистых и глинистых) почв, 132 мг/кг для близких к нейтральным и нейтральных (суглинистых и глинистых) почв.

Свинец. Естественными источниками поступления свинца в поверхностные воды являются процессы растворения эндогенных (галенит) и экзогенных (англезит, церуссит и др.) минералов. Значительное повышение содержания свинца в окружающей среде (в том числе и в поверхностных водах) связано со сжиганием углей, с применением тетраэтил-свинца в качестве антидетонатора в моторном топливе, с выносом в водные объекты со сточными водами рудообогатительных фабрик, некоторых металлургических заводов, химических производств, шахт и т. д. Существенными факторами понижения концентрации свинца в воде является адсорбция его взвешенными веществами и осаждение с ними в донные отложения. В числе других металлов свинец извлекается и накапливается гидробионтами.

Свинец находится в природных водах в растворённом и взвешенном (сорбированном) состоянии. В растворённой форме встречается в виде минеральных и органоминеральных комплексов, а также простых ионов, в нерастворимой – главным образом в виде сульфидов, сульфатов и карбонатов.

В речных водах концентрация свинца колеблется от десятых долей до единиц микрограммов в 1 дм³. Даже в воде водных объектов, прилегающих к районам полиметаллических руд, концентрация его редко достигает десятков миллиграммов в 1 дм³.

Свинец в организм человека проникает главным образом через органы дыхания и пищеварения. Он накапливается в костях и поверхностных тканях. Свинец и его соединения – это цитоплазматические яды. Ионы свинца, поступившие в организм соединяются с сульфгидрильными и другими функциональными группами ферментов, что приводит к нарушению функционирования ферментных систем. Это приводит к постепенному развитию заболевания центральной нервной системы, изменению структуры и свойств клеток крови, в особенности эритроцитов, нарушению обмена углеводов. Свинцовая интоксикация⁵ проявляется нарушением функционирования желудочно-кишечного тракта и сердечно-сосудистой системы, т. е. поражаются практически все систе-

⁵ **Интоксикация** (от лат. in – в, внутрь и греч toxikyn – яд) отравление организма образовавшимися в нём самом или поступившими извне токсичными веществами.

мы организма. Соединения свинца не выводятся из организма и тем самым оказывают длительное токсичное воздействие.

Хром. В поверхностные воды соединения трёх- и шестивалентного хрома попадают в результате выщелачивания из пород (хромит, крокоит, уваровит и др.). Некоторое их количество поступает из почв в процессе разложения организмов и растений. Значительные количества могут поступать в водоёмы со сточными водами гальванических цехов, красильных цехов текстильных предприятий, кожевенных заводов и предприятий химической промышленности. Понижение концентрации ионов хрома может наблюдаться в результате потребления их водными организмами и процессов адсорбции.

В поверхностных водах соединения хрома находятся в растворённом и взвешенном состоянии, соотношение между которыми зависит от состава вод, температуры, pH раствора. Взвешенные соединения хрома представляют собой в основном сорбированные соединения хрома. Сорбентами могут быть глины, гидроксид железа, высокодисперсный оседающий карбонат кальция, остатки растительных и животных организмов. В растворённой форме хром может находиться в виде хроматов и бихроматов. При аэробных условиях Cr(VI) переходит в Cr(III), соли которого в нейтральной и щелочной средах гидролизуются с выделением гидроксида.

Содержание хрома в речных незагрязнённых и слабозагрязнённых водах колеблется от нескольких десятых долей микрограмма до нескольких микрограммов в 1 дм³, в загрязнённых водоёмах оно достигает нескольких десятков и сотен микрограммов в 1 дм³, средняя концентрация в морских водах – 0,05 мкг/дм³, в подземных водах – обычно в пределах 10–102 мкг/дм³. В водопроводной воде средняя концентрация составляет 2,3 мкг/дм³, максимальная – 79 мкг/дм³. Соединения хрома (VI) в водоёмах очень стабильны; в анаэробных условиях хром (VI) переходит в хром (III), соединения которого выпадают в осадок. В щелочной среде осаждение происходит быстрее.

Хромат и бихромат калия в концентрации 1 мг/дм³ придают воде горький привкус интенсивностью в 3 балла; запах не ощущается даже в концентрации 50 мг/дм³. Сульфат хрома при концентрации 4 мг/дм³ (в пересчёте на металл) придаёт воде неприятный привкус, при 2 мг/дм³ окрашивает воду в голубоватый цвет, при 1 мг/дм³ увеличивает мутность воды.

Соединения Cr(VI) и Cr(III) в повышенных количествах обладают канцерогенными свойствами. Соединения хрома преимущественно поражают глубинные дыхательные пути, приводят к появлению острой недостаточности почек, сухого кашля, бронхита, нарушению работы желудочно-

кишечного тракта. Соединения Cr(VI) являются более опасными. Соединения хрома (VI) оказывают на организм общетоксическое, раздражающее, канцерогенное⁶, кумулятивное⁷, аллергическое и мутагенное⁸ действие.

Соединения хрома (VI) и хрома (III) губительно действуют на флору и фауну водоёмов и тем самым замедляют процессы самоочищения.

Хром в концентрации 5 мг/дм³ вредно действует на растения, при концентрации 10 мг/дм³ наблюдается заметно выраженный хлороз, а при 15 мг/дм³ задерживается рост. В присутствии никеля вредное действие хрома проявляется при концентрации 2 мг/дм³. Хром аккумулируется в тканях растений.

Цинк. Цинк попадает в природные воды в результате протекающих в природе процессов разрушения и растворения горных пород и минералов (сфалерит, цинкит, госларит, смитсонит, каламин), а также со сточными водами рудообогатительных фабрик и гальванических цехов, производств пергаментной бумаги, минеральных красок, вискозного волокна и др.

В воде цинк существует главным образом в ионной форме или в форме его минеральных и органических комплексов, иногда встречается в нерастворимых формах: в виде гидроксида, карбоната, сульфида и др.

Цинк относится к числу активных микроэлементов, влияющих на рост и нормальное развитие организмов. В то же время многие соединения цинка токсичны, прежде всего, его сульфат и хлорид.

В природных водах цинк содержится в концентрациях 1–5770 мкг/дм³.

В речных водах концентрация цинка обычно колеблется от 3 до 120 мкг/дм³, в морских – от 1,5 до 10 мкг/дм³, в рудных и особенно в шахтных водах с низкими значениями pH содержание может быть значительным.

При концентрации 2 мг/дм³ воде сообщается привкус, при 5 мг/дм³ появляется вяжущий привкус, опалесценция, пескоподобный осадок. При 30 мг/дм³ вода становится непригодной для питья по вкусу и приобретает мутный молочный цвет.

Минимальная летальная доза для теплокровных животных при приеме внутрь составляет для хлорида цинка 100 мг/дм³, сульфата цинка

⁶ **Канцерогенное действие** (от лат. cancer – рак и греч. genes – рождающий, рожденный) – образование раковых и других злокачественных опухолей, а также доброкачественных новообразований.

⁷ **Кумулятивное действие** (позднелат. cumulatio – скопление, от лат. cumulo – накапливаю) – усиление действия вещества при повторном его введении.

⁸ **Мутагенное действие** – появление стойких наследственных изменений в живом организме.

750 мг/кг массы. Канцерогенное действие цинка проявляется при его содержании в питьевой воде в концентрациях 10–20 мг/дм³. По некоторым данным цинк проявляет мутагенное действие на организм.

Для рыб цинк во много раз токсичнее, чем для людей и теплокровных животных, и его вредное действие проявляется намного раньше, чем изменяются органолептические свойства воды.

Цинк способен к кумуляции тканями рыб и низших водных организмов.

Цинк в концентрациях от 0,1 мг/дм³ воды вредно действует на сельскохозяйственные культуры.

Цинк аккумулируется почвой, поэтому сточные воды, содержащие цинк, непригодны для орошения сельскохозяйственных культур. ОДК с учетом фона – 55 мг/кг для песчаных и супесчаных почв, 110 мг/кг для кислых почв, 220 мг/кг для близких к нейтральным и нейтральных почв.

Уровень содержания металлов в компонентах окружающей среды может изменяться в широких пределах, поэтому аналитические методы должны обеспечивать определение как следовых, так и высоких содержаний металлов.

В настоящее время применяются следующие методы определения металлов:

- фотоколориметрический;
- атомно-абсорбционный;
- эмиссионный;
- полярографический;
- флуоресцентный.

2. Фотоколориметрическое определение содержания хрома

2.1. Характеристика метода

Фотоколориметрический метод определения массовой концентрации ионов хрома основан на реакции дифенилкарбазида в кислой среде с бихромат-ионами с образованием соединения фиолетового цвета, в котором хром находится в восстановленной форме, в виде хрома (III), а дифенилкарбазид окислен до дифенилкарбазона.

Измерение проводят при длине волны 540 нм (жёлто-зелёный светофильтр).

В одной порции пробы проводят окисление хрома (III) до хрома (VI) персульфатом аммония и определяют суммарное содержание в пробе

обоих ионов хрома, в другой порции пробы окисление хрома (III) не проводят и определяют только содержание хрома (VI). По разности между полученными результатами находят содержание хрома (III).

Метод чувствительный, молярный коэффициент светопоглощения равен $30 \cdot 10^3$. Окраска устойчива.

2.2. Порядок выполнения работы

Построение калибровочного графика

Используют рабочий раствор Cr(VI) с концентрацией 100 мкг/дм^3 , который в количествах, указанных в табл. 22, вносят в мерные колбы вместимостью 50 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Затем отбирают две аликвоты по 20 см^3 , приливают в каждую по $0,5 \text{ см}^3$ серной кислоты, в одну из них $0,4 \text{ см}^3$ раствора дифенилкарбазида и через 10–15 мин определяют оптическую плотность раствора по отношению к порции воды, к которой не прибавляли дифенилкарбазид. Измерение оптической плотности проводят в кюветках с толщиной слоя 5 см при $\lambda = 540 \text{ нм}$. Калибровочный график строят на миллиметровой бумаге в координатах: оптическая плотность – концентрация, мг/дм^3 . Калибровочный график вклеивают в отчёт по работе.

Приготовление стандартных растворов для построения калибровочного графика

Таблица 22

$C = \frac{C_k \cdot V}{a}$	Характеристики раствора	Номер стандартного раствора
Количество раствора 100 мкг/дм^3 , см^3	Прибавляют 2,3 капли 2 н. серной кислоты, 10 см^3 раствора персульфата аммония и кипятят 20–25 мин	1, 2, 3, 4, 5
Количество дистиллированной воды, см^3	Водяного избыток персульфата аммония не очень важно, так как даже следы неразложившегося персульфата аммония мешают последующему фотоколориметрическому определению с дифенилкарбазидом.	0, 15, 25, 40, 45, 47,5
Концентрация раствора Cr(VI), мкг/дм^3		100, 70, 50, 20, 10

Анализ исследуемых проб

Определение хрома шестивалентного. Отбирают такой объём профильтрованной сточной воды, чтобы в нём содержалось $1,0\text{--}50,0 \text{ мкг}$ хрома (VI), переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Затем отбирают три аликвоты по 20 см^3 . Одну из них нейтрализуют $0,1 \text{ н.}$ раствором гидроксида натрия по фенолфталеину до слабо-розового окрашивания. Другую нейтрализуют таким же объёмом раствора гидроксида натрия, который пошёл

на титрование первой порции воды, но без прибавления индикатора, затем приливают $0,5 \text{ см}^3$ серной кислоты, $0,4 \text{ см}^3$ раствора дифенилкарбазида. Через 10–15 мин определяют оптическую плотность раствора по отношению к третьей порции воды, к которой прибавляют такое же количество гидроксида натрия, как и во вторую порцию воды, и $0,5 \text{ см}^3$ серной кислоты. Измерение проводят в кюветках с толщиной слоя 5 см при $\lambda = 540 \text{ нм}$.

По оптической плотности на калибровочном графике находят содержание хрома в растворе. По найденному значению рассчитывают содержание хрома (VI) в пробе (C , мг/дм^3):

$$(37)$$

где C_k – определённая по калибровочному графику концентрация хрома (VI), мг/дм^3 ; a – аликвотная часть исследуемого раствора, взятая для анализа из общего объёма, см^3 ; V – общий объём анализируемого раствора, см^3 .

Определение суммарного содержания хрома (III и VI). Отбирают две пробы профильтрованной сточной воды такого объёма, чтобы в них содержалось $1,0\text{--}50,0 \text{ мкг}$ хрома в обеих формах. Разбавляют пробы до 50 см^3 , одну из них нейтрализуют $0,1 \text{ н.}$ раствором гидроксида натрия по фенолфталеину до слабо-розового окрашивания, другую нейтрализуют таким же объёмом раствора гидроксида натрия, но без прибавления индикатора, затем приливают $0,5 \text{ см}^3$ серной кислоты, $0,4 \text{ см}^3$ раствора дифенилкарбазида. Через 10–15 мин определяют оптическую плотность раствора по отношению к третьей порции воды, к которой прибавляют такое же количество гидроксида натрия, как и во вторую порцию воды, и $0,5 \text{ см}^3$ серной кислоты. Измерение проводят в кюветках с толщиной слоя 5 см при $\lambda = 540 \text{ нм}$.

После охлаждения переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают. Затем отбирают три аликвоты по 20 см^3 . Одну из них нейтрализуют $0,1 \text{ н.}$ раствором гидроксида натрия по фенолфталеину до слабо-розового окрашивания. Другую нейтрализуют таким же объёмом раствора гидроксида натрия, который пошёл на титрование первой порции воды, но без прибавления индикатора, затем приливают $0,5 \text{ см}^3$ серной кислоты, $0,4 \text{ см}^3$ раствора дифенилкарбазида. Через 10–15 мин определяют оптическую плотность раствора по отношению к третьей порции воды, к которой прибавляют такое же количество гидроксида натрия, как и во вторую порцию воды, и $0,5 \text{ см}^3$ серной кислоты. Измерение проводят в кюветках с толщиной слоя 5 см при $\lambda = 540 \text{ нм}$.

Растворы для градуировки анализатора

Номер раствора	Компоненты	Объём, см ³	Концентрация хрома, мкг/дм ³
1	Раствор хрома (III), 100 мкг/дм ³ Раствор соляной кислоты, 0,001 М	10 до 25	40,0
2	Раствор хрома (III), 100 мкг/дм ³ Раствор соляной кислоты, 0,001 М	5 до 25	20,0
3	Раствор хрома (III), 100 мкг/дм ³ Раствор соляной кислоты, 0,001 М	5 до 50	10,0
4	Раствор № 3 Соляная кислота, 0,001 М	10 до 25	4,0
5	Раствор № 3 Соляная кислота, 0,001 М	5 до 25	2,0

По оптической плотности на калибровочном графике находят содержание хрома в растворе. По найденному значению рассчитывают суммарное содержание трёх- и шестивалентного хрома в пробе ($C_{\text{общ}}$, мг/дм³):

$$C_{\text{общ}} = \frac{C_{\text{к}} \cdot V}{a}, \quad (38)$$

где $C_{\text{к}}$ – определённая по калибровочному графику концентрация хрома (VI), мг/дм³; a – аликвотная часть исследуемого раствора, взятая для анализа из общего объёма, см³; V – общий объём анализируемого раствора, см³.

3. Флуоресцентный метод определения хрома

3.1. Характеристика метода

Измерение массовых концентраций хрома в пробах проводится на анализаторе жидкости «Флюорат-02» в соответствии с методикой выполнения измерений (МВИ) массовой концентрации хрома в пробах природной, питьевой и сточной воды.

Метод измерения массовой концентрации хрома в пробах основан на регистрации свечения хемилюминесценции продуктов реакции окисления люминола раствором пероксида водорода, катализируемого солями хрома (III) в щелочной среде. Перевод соединений хрома в соединения хрома (III) осуществляется на стадии пробоподготовки гидроксидом солянокислым при кипячении.

Диапазон измеряемых концентраций 0,002–0,2 мг/дм³ без разбавления пробы. При этом допустимо присутствие до 100 мг/дм³ щелочных, щелочноземельных элементов, магния, алюминия, цинка, хлорида, сульфата, нитрата, до 10 мг/дм³ фосфата, до 1 мг/дм³ кобальта, никеля.

3.2. Порядок выполнения работы

Построение калибровочного графика

Для определения концентрации хрома в пробах по стандартным растворам строят калибровочный график в координатах интенсивность свечения – концентрация, мкг/дм³.

Растворы для градуировки анализатора готовят непосредственно перед измерением, руководствуясь данными табл. 23.

Градуировка анализатора «Флюорат»

Входят в меню «Коррекция параметров измерения», затем в подменю «Выбор метода измерения», задают метод «Хемилюминесценция» и время интегрирования сигнала 10 с. Затем из меню «Коррекция параметров измерения» входят в подменю «Градуировка». При всех измерениях кювету помещают в специальный держатель, устанавливаемый в гнездо фильтра регистрации и накрываемый специальной крышкой, смешанный раствор вводят при помощи шприца через отверстие в крышке. Все измерения проводят при помощи параметра «J0» (т. е. в режиме «Фон»).

В кювету помещают 2 см³ подготовленного раствора для градуировки анализатора, кювету помещают в кюветное отделение прибора, накрывают специальной крышкой. Через отверстие в крышке с помощью шприца в кювету вводят 0,5 см³ смешанного раствора индикатора, нажимают клавишу «Фон» (или клавишу «Ent» при курсоре, установленном на метку «J0») и возможно быстро вводят содержимое шприца в кювету. Регистрируют интенсивность хемилюминесценции. Аналогичные операции проводят со всеми градуировочными растворами. Фиксируют также сигнал хемилюминесценции для нулевой пробы, в качестве которой используют 0,001 М раствор соляной кислоты.

Описанные операции проводят с каждым раствором не менее двух раз и находят среднее арифметическое полученных значений, если расхождение между ними не превышает 7% в диапазоне 0,02–0,2 мг/дм³ и 15% в диапазоне 0,002–0,02 мг/дм³. По полученным данным строят зависимость интенсивности хемилюминесценции от концентрации хрома (мкг/дм³).

Анализ исследуемых проб

Для выполнения анализа отбирают не менее двух параллельных проб воды и холостую пробу, для проведения которой отбирают 25 см³ бидистиллированной воды. Если разрушение органических веществ не проводится, то холостую пробу не готовят.

При выполнении измерений должны быть выполнены следующие работы: разрушение органических веществ и переводение хрома в реакционноспособную форму, приготовление рабочих растворов и измерение интенсивности их хемиллюминесценции.

Восстановление шестивалентного хрома до трёхвалентного.

В стеклянный стаканчик или кварцевую чашку вместимостью 50 см³ помещают 25 см³ исследуемой воды, устанавливают рН 3 при помощи раствора соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм³ (если пробу предварительно не консервировали), прибавляют 10–15 капель 1 М раствора гидроксилламина, доводят до кипения и кипятят в течение 5–7 мин.

Раствор охлаждают и приступают к выполнению измерений, если не предполагается разрушение органических веществ. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³, разбавляют до метки раствором 0,001 н. соляной кислоты, отбирают 2 см³ полученного раствора и анализируют его.

Разрушение органических веществ. К содержимому стакана (чашки) прибавляют 5 см³ концентрированной азотной кислоты и 0,5 см³ 1%-ного раствора пероксида водорода. Раствор упаривают досуха и вновь обрабатывают 5 см³ концентрированной азотной кислоты и 0,5 см³ 1%-ного раствора пероксида водорода.

После упаривания сухой остаток обрабатывают 5–10 см³ раствора 0,001 н. соляной кислоты, слегка упаривают, переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³ и разбавляют до метки раствором 0,001 н. соляной кислоты. Отбирают 2 см³ полученного раствора и анализируют его.

Измерение интенсивности хемиллюминесценции. 2 см³ анализируемого раствора помещают в кювету прибора, закрывают кюветное отделение, нажимают клавишу «Фон» (или устанавливают курсор на метку параметра «J0») и нажимают клавишу «Ent») и сразу же вводят при помощи шприца 0,5 см³ смешанного раствора индикатора. Регистрируют интенсивность хемиллюминесценции. Аналогично анализируют раствор холостой пробы.

Обработка результатов измерений. Обработку результатов измерения массовой концентрации хрома проводят по следующему алгоритму. Вычисляют массовую концентрацию хрома в пробе воды по формуле

$$C = C_{\text{изм}} - C_0, \quad (39)$$

где C – концентрация хрома в анализируемой пробе воды, мг/дм³; $C_{\text{изм}}$ – концентрация хрома в растворе, мг/дм³; C_0 – концентрация хрома в холостой пробе, мг/дм³.

Значения $C_{\text{изм}}$ и C_0 находят при помощи градуировочной зависимости либо используют расчётный метод двух эталонов, предполагающий линейную интерполяцию градуировочной зависимости на отдельных участках. Находят интервал, внутри которого оказывается значение интенсивности хемиллюминесценции исследуемого раствора (холостой пробы), причём в качестве границ интервала берут ближайшие значения интенсивности хемиллюминесценции, полученные при градуировке. Расчёт проводят по формуле

$$(40)$$

где J_x – интенсивность хемиллюминесценции исследуемого раствора (холостой пробы); J_1 и J_2 – граничные значения интенсивности хемиллюминесценции (меньшее и большее соответственно); C_1 и C_2 – массовая концентрация хрома в соответствующих градуировочных растворах, мг/дм³.

$C_{\text{изм}}$ (или C_0) = $\frac{(J_x - J_1) \cdot C_2 + (J_2 - J_x) \cdot C_1}{J_2 - J_1}$. **Примечания:** 1. Если J_x для исследуемой пробы выше, чем интенсивность хемиллюминесценции раствора с концентрацией хрома 0,2 мг/дм³, то необходимо разбавить исходную пробу и повторить определение.

2. Если J_x для холостой (рабочей) пробы выше, чем интенсивность хемиллюминесценции, полученной при градуировке для нулевой пробы, но меньше, чем для первого раствора, то расчёт ведут по той же формуле, полагая $C_1 = 0$.

4. Фотоколориметрическое определение содержания железа

4.1. Характеристика метода

Фотоколориметрическое определение содержания железа основано на образовании окрашенных комплексов железа с сульфосалициловой кислотой. В слабокислой среде (рН > 4) сульфосалициловая кислота взаимодействует только с ионами Fe³⁺, образуя комплекс красного цвета, устойчивый при рН 4–8. В щелочной среде (рН 8–11,5) сульфосалициловая кислота реагирует с ионами Fe³⁺ и Fe²⁺, образуя комплекс жёлтого цвета. Содержание Fe²⁺ находят по разности.

В соответствии с «Перечнем методик выполнения измерений, допущенных к применению в деятельности лабораторий экологического контроля предприятий и организаций Республики Беларусь» содержание железа в воде определяют по методике № 2.2.16.1. «МВИ концентрации железа (III) и железа общего фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой».

4.2. Порядок выполнения работы

Построение калибровочного графика

Используют рабочий раствор железа с содержанием 10 мкг/см³, который в количествах, указанных в табл. 24, вносят в мерные колбы вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Стандартные растворы обрабатывают так же, как и пробу воды (см. ниже), измеряют оптическую плотность и строят калибровочный график на миллиметровой бумаге в координатах: оптическая плотность – содержание железа, мкг/дм³. Калибровочный график вклеивают в отчёт по работе.

Таблица 24

Приготовление стандартных растворов для построения калибровочного графика

Характеристика раствора	Номер мерной колбы											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Объём стандартного раствора, содержащего 10 мкг железа/см ³	0	2	4	6	8	10	20	30	50	60	80	90
Концентрация железа, мкг/дм ³	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	2	3	5	6	8	9

Оптическую плотность растворов измеряют при длине волны 425 нм (фиолетовый светофильтр) для железа общего и длине волны 500 нм (зелёный светофильтр) для железа (III) в кюветах с толщиной слоя 5 см для растворов с концентрацией 0,2–2 мг/дм³ и в кюветах с толщиной слоя 1 см для растворов с концентрацией 2–9 мг/дм³ относительно холостого раствора, полученного с 100 см³ дистиллированной воды (раствор 1 по табл. 24).

Анализ исследуемых проб

Определение общего железа. Отобранный объём пробы, содержащий 0,02–0,9 мг железа, при необходимости фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 см³. Фильтр промывают 2–5 см³ дистиллированной

воды, присоединяют её к фильтрату и доводят дистиллированной водой до объёма 80 см³. Если нет необходимости устранения мешающего влияния органических веществ, то к отобранному объёму воды добавляют 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты и упаривают раствор до 1/3 объёма.

К полученному раствору приливают раствор аммиака (1:1) до нейтрализации (рН = 7) (по индикаторной бумаге), приливают 2 см³ хлорида аммония, 2 см³ сульфосалициловой кислоты или сульфосалицилата натрия, 2 см³ раствора аммиака 1:1. Доводят до метки дистиллированной водой. Через 5 мин измеряют оптическую плотность при длине волны 425 нм с соответствующим светофильтром относительно холостого раствора на дистиллированной воде

Определение трёхвалентного железа. Определение можно проводить только в тех случаях, когда пробу специально не обрабатывали с целью разрушения органических компонентов и не кипятили, так как при обработках двухвалентное железо окисляется до трёхвалентного.

Пробу объёмом 10–80 см³ помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, нейтрализуют раствором аммиака или соляной кислоты до рН = 3–5 (по индикаторной бумаге), прибавляют 2 см³ сульфосалициловой кислоты или сульфосалицилата натрия, доводят до метки дистиллированной водой и через 5 мин измеряют оптическую плотность при длине волны 500 нм в кюветах толщиной 1 или 5 см относительно холостого раствора.

Концентрацию железа (C , мг/дм³) в анализируемой пробе воды вычисляют по формуле

$$C = \frac{C_k \cdot V}{a},$$

(41)

где C_k – концентрация железа, найденная по калибровочному графику, мг/дм³; a – аликвотная часть исследуемого раствора, см³; V – общий объём анализируемого раствора, см³.

5. Определение цинка, кадмия, свинца и меди при их совместном присутствии в анализируемой пробе методом инверсионной вольтамперометрии

5.1. Характеристика метода

Определение проводят методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА.

Методика предназначена для анализа проб природных, питьевых и сточных вод с общей минерализацией не более 5 г/дм³. Факторы, влияющие на результаты определения содержания элементов, устраняются в процессе фотохимической пробоподготовки (ультрафиолетового облучения).

Метод ИВ-анализа основан на способности элементов, накопленных на рабочем электроде, электрохимически растворяться при определённом потенциале, характерном для каждого элемента. Регистрируемый максимальный анодный ток элемента линейно зависит от концентрации определяемого элемента. Процесс электронакопления (электролиз) на рабочем электроде проходит при определённом потенциале электролиза в течение заданного времени. Процесс электрорастворения элементов с поверхности электрода и регистрация аналитических сигналов (в виде пиков) на вольтамперограмме проводят при меняющемся потенциале.

Потенциалы максимумов регистрируемых анодных пиков (аналитических сигналов) Zn, Cd, Pb, Cu на фоне муравьиной кислоты соответственно равны: -0,9; -0,6; -0,4; -0,1 В.

Массовые концентрации элементов в пробе определяют по методу добавок контрольных растворов элементов.

5.2. Порядок выполнения работы

Подготовка проб

Иногда перед анализом проводят предварительную подготовку проб воды. Подготовку осуществляют в следующих случаях.

1) При анализе консервированных проб со значением pH < 4.

В фарфоровый тигель, предварительно проверенный на чистоту, с помощью мерной пипетки наливают 10 см³ анализируемой воды. Пробу выпаривают до влажных солей при температуре 150–200°C. Добавляют 1 см³ концентрированной соляной кислоты (12,14 моль/дм³; 37,23% мас.; плотность 1,19 г/см³) и выпаривают до влажного осадка. Осадок растворяют в 10 см³ обессоленной воды.

2) При анализе некоторых сточных вод, содержащих растворённые органические вещества, не разрушающиеся под воздействием УФ-облучения (на регистрируемых вольтамперограммах отсутствует пик цинка или вольтамперограммы имеют большой наклон).

В фарфоровый тигель, предварительно проверенный на чистоту, с помощью мерной пипетки наливают 10 см³ анализируемой воды.

Пробы выпаривают до влажных солей при температуре 200°C. Добавляют 0,5 см³ азотной кислоты и выпаривают при температуре 200–250°C. Стаканчик помещают в муфельную печь при температуре 450°C на 10–30 мин до получения белого осадка. Охлаждают до комнатной температуры. Добавляют 1 см³ концентрированной соляной кислоты (12,14 моль/дм³; 37,23% мас.; плотность 1,19 г/см³) и выпаривают до влажного осадка. Осадок растворяют в 10 см³ обессоленной воды.

Подготовка (отмывка) стаканчиков и электродов

Перед анализом каждой пробы проводят отмывку стаканчиков и электродов.

Из каталога готовых трасс загружают программу «Отмывка РПЭ». Подготовленные ртутно-плёночные и хлорсеребряные электроды устанавливают в анализатор. Стаканчики с 10–12 см³ обессоленной воды устанавливают в анализатор и запускают команду «Изменение/Фон». Получают три вольтамперограммы. Внешний вид вольтамперограмм не несет никакой полезной информации, поэтому их не обрабатывают.

После окончания отмывки содержимое стаканчиков выливают.

Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

Загружают программу «Определение ТМ».

В стаканчики вносят 10–12 см³ обессоленной воды, добавляют 0,2 см³ концентрированной муравьиной кислоты.

Стаканчики с полученным фоновым раствором устанавливают в анализатор и выполняют команду «Измерение/Фон».

Устанавливают масштаб вывода 0,1–0,25 мкА. Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы. При наличии на вольтамперограммах пиков определяемых элементов содержимое стаканчиков выливают, моют стаканчики и электроды, повторяют измерение фона.

Стаканчики, фоновый раствор и электроды считают чистыми, если на вольтамперограммах отсутствуют пики тяжёлых металлов.

Проверка работы ртутно-плёночного электрода методом «введено-найдено»

Проверку РПЭ проводят:

а) после нанесения ртутной плёнки на поверхность РПЭ;

б) при расхождении результатов параллельных определений свыше допустимого;

в) при отсутствии на вольтамперограммах пика цинка.

В проверенные на чистоту стаканчики наливают 10 см³ обессоленной воды, 0,2 см³ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики, ртутно-пленочные и хлорсеребряные электроды устанавливают в анализатор.

Загружают программу «Определение ТМ».

Выполняют программу «Измерение/Фон». Снимают вольтамперограммы фона в масштабе 0,25 мкА.

После серии измерений исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае измерения необходимо повторить.

Полученные вольтамперограммы обрабатывают. В текущей программе изменяют время подготовки на 30 с. (Облучение раствора в течение 300 с для дезактивации растворённого кислорода необходимо проводить только один раз, при последующих измерениях в этом же растворе можно уменьшить время подготовки до 30 с.)

В стаканчики добавляют по 0,04 см³ аттестованной смеси цинка, кадмия, свинца, меди концентрации 1 мг/дм³. Выполняют команду «Измерение/Проба». В появившуюся на экране таблицу вносят параметры пробы.

Объём аликвоты (мл): 1.000		
Объём минерализатора (мл): 1.000		
Масса навески по каналам (г):		
1 –	1.000	2 – 1.000
		3 – 1.000

Вольтамперограммы пробы снимают в масштабе 0,25 мкА, запуская команду «Пуск».

После серии измерений исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае измерения необходимо повторить.

Полученные вольтамперограммы обрабатывают. В центре экрана появится таблица со значениями потенциалов и токов определяемых элементов. Выполняют команду «Измерение/Проба с добавкой». В по-

явившуюся на экране таблицу вносят параметры добавки аттестованной смеси.

В каждую ячейку вводят по 0,04 см³ аттестованной смеси цинка, кадмия, свинца, меди концентрации 1 мг/дм³ и запускают измерение пробы с добавкой.

Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы. Их обрабатывают. В центре экрана появится таблица со значениями потенциалов и токов определяемых элементов.

Выполняют команду «Расчёт». При наличии на вольтамперограммах фона пиков тяжёлых металлов включают «Учёт фона». Если полученные значения концентрации каждого элемента входят в интервал 0,03–0,05 мг/дм³, то РПЭ готов к работе. Если расхождение между полученной концентрацией и введённой превышает 25%, проверку РПЭ повторяют с новым фоновым раствором.

Анализ исследуемых проб

В проверенные на чистоту стаканчики наливают 10 см³ пробы, если анализируемая вода природная или питьевая. При анализе сточных вод в стаканчики наливают 10 см³ обессоленной воды и 0,5–1,0 см³ пробы. Добавляют 0,2 см³ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики помещают в прибор. Устанавливают РПЭ и ХСЭ.

Загружают программу «Определение ТМ». Изменяют время накопления на 60 с. Выполняют команду «Изменение/Проба». В появившуюся на экране таблицу вносят параметры пробы.

Объём аликвоты (мл): 10.000 (0,5–1,0)		
Объём минерализатора (мл): 1.000		
Масса навески по каналам (г):		
1 –	1.000	2 – 1.000
		3 – 1.000

Вольтамперограммы пробы снимают в масштабе 0,25 мкА, запуская команду «Пуск».

Каждую пробу облучают в течение 300 с один раз. При повторном снятии вольтамперограмм пробы уменьшают время подготовки до 30 с.

Проводят съёмку вольтамперограмм пробы, выбрав масштаб вывода в интервале 0,1–0,5 мкА. Если пики элементов зашкаливают, уменьшают время накопления. Если пики элементов не проявляются в масштабе 0,1 мкА, увеличивают время накопления до 120 с.

При большом наклоне остаточного тока или отсутствии пика цинка подготовку пробы (облучение в течение 300 с) проводят повторно, добавив в стаканчики по 0,2 см³ муравьиной кислоты.

Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы пробы. Полученные вольтамперограммы обрабатывают. В центре экрана появится таблица со значениями потенциалов и токов определяемых элементов. В текущей программе изменяют время подготовки на 30 с. Выполняют команду «Измерение/Проба с добавкой». На экране появится таблица с рекомендуемыми добавками аттестованных смесей. В каждую ячейку вносят рекомендуемые добавки аттестованных смесей цинка, кадмия, свинца, меди и запускают измерение пробы с добавкой командой «Пуск».

Если добавка оказалась мала (высоты пиков увеличились менее чем на 50%), её можно увеличить, исправив в таблице объём (концентрацию) добавки на больший с учётом уже сделанной и повторить съёмку пробы с добавкой. Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы. Полученные вольтамперограммы обрабатывают. Выполняют команду «Расчёт». В результате будет получено по три значения концентрации определяемых элементов в исходной пробе.

5.3. Вычисление результатов анализа

Концентрацию элементов в анализируемой пробе вычисляют автоматически по формуле

(42)

где $C_{i\Box}$ – содержание данного элемента в анализируемой пробе, мг/дм³; C_d – концентрация аттестованной смеси элемента, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм³; V_d – объём добавки аттестованной смеси элемента, см³; I_1 – величина пика элемента в анализируемой пробе, мкА; $V_{\text{мин}}$ – объём минерализата, полученного растворением золы в известном объёме растворителя, см³; $V_{\text{ал}}$ – объём аликвоты, взятой для анализа из минерализата, см³; I_2 – величина пика элемента в пробе с добавкой, мкА; $V_{\text{пр}}$ – объём пробы, взятой для анализа, см³.

Если для анализа берут весь объём пробы, без аликвот, то делают допущение: $V_{\text{мин}} = 1 \text{ см}^3$ и $V_{\text{ал}} = 1 \text{ см}^3$.

6. Комплексометрическое определение содержания свинца

6.1. Характеристика метода

Известно несколько методов определения свинца в пробе воды. Например:

– Метод основанный на выделении оксида свинца электролизом на аноде с последующим взвешиванием.

– Фотокolorиметрический метод, основанный на образовании свинца с дитизоном – красное комплексное соединение, экстрагируемое хлороформом при pH 7,5–11,5. Этот метод отличается высокой чувствительностью, поэтому необходима предварительная очистка реактивов и дистиллированной воды.

– Полярографический и атомно-абсорбционный методы позволяют определять свинец в присутствии других металлов.

– Все объёмные методы основаны на образовании малорастворимых соединений свинца. Одним из наиболее распространённых методов является метод, основанный на образовании растворимого комплекса свинца при титровании в аммиачной среде в присутствии индикатора эрио-хрома черного Т пробы, содержащей свинец, раствором трилона Б.

$$C_i = \frac{I_1 \cdot C_d \cdot V_d \cdot V_{\text{мин}}}{(I_2 - I_1) \cdot V_{\text{пр}} \cdot K_{\text{ит}}}$$
 В соответствии с «Перечнем методик выполнения измерений, допущённых к применению в деятельности лабораторий экологического контроля предприятий и организаций Республики Беларусь» содержание свинца в воде определяют по методике № 2.2.41.1. «МВИ концентрации свинца полярографическим методом».

6.2. Порядок выполнения работы

В коническую колбу вместимостью 400–500 см³ помещают 200 см³ анализируемого раствора, содержащего свинец, прибавляют 2 г винной кислоты и 25 см³ концентрированного раствора аммиака. Далее содержимое колбы нагревают до 70–80°C, прибавляют несколько капель индикатора и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из розовой в синюю.

Содержание свинца в пробе (C , мг/дм³) определяют по формуле

$$C = \frac{1000 \cdot E \cdot N \cdot V_{\text{ЭДТА}}}{V_a}, \quad (43)$$

где E – молярная масса эквивалента свинца (207,19); N – нормальность

раствора трилона Б; $V_{\text{ЭДТА}}$ – объём раствора трилона Б, пошедшего на титрование, см³; $V_{\text{а}}$ – объём аликвоты, взятой для анализа, см³.

Полученные результаты сравнивают с санитарно-гигиеническими нормативами и делают вывод о пригодности исследуемой пробы воды к использованию.

Вопросы для самоконтроля

1. Что понимают под «тяжёлыми металлами»? Как и по каким признакам они классифицируются?
2. Назовите особенности тяжёлых металлов с точки зрения воздействия их на компоненты окружающей среды.
3. Охарактеризуйте естественные и антропогенные источники поступления тяжёлых металлов в окружающую среду.
4. В каких формах тяжёлые металлы присутствуют в окружающей среде?
5. С какими особенностями связана миграция и трансформация тяжёлых металлов в окружающей среде? К каким последствиям это может привести?
6. Какие свойства металлов важны с точки зрения их воздействия на окружающую среду?
7. Охарактеризуйте источники поступления в окружающую среду железа. В каких формах железо присутствует в окружающей среде, какую роль играет, к каким последствиям может приводить загрязнение этим компонентом воды? Аналогичную характеристику представьте по кадмию, меди, свинцу, хрому, цинку.
8. Какие методы получили наибольшее развитие в определении содержания тяжёлых металлов в воде?
9. Какими методами в лабораторной работе определяли содержание хрома? На чём основаны методы?
10. Каким методом в лабораторной работе определяли содержание железа? На чём основан метод?
11. На чём основано определение цинка, кадмия, свинца и меди при их совместном присутствии в пробе методом инверсионной вольтамперометрии?
12. Каким методом в лабораторной работе определяли содержание свинца? На чём основан метод?
13. Какие показатели нормируют содержание загрязняющих веществ в воде?

Лабораторная работа № 10 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДЕ И ПОЧВЕ

Цель работы – практическое изучение определения содержания нефтепродукта в воде и почве флуориметрическим и гравиметрическим методами.

Приборы, посуда и реактивы

По пункту 3: весы лабораторные 2-го класса точности; вентилятор комнатный типа ВН10-УЧ; термометр КШ-14/23; колбы конические К-250-ТХС; холодильник ХПТ или ХШ; колба КН-500; воронка ВД-3-1000, ВД-3-2000 ХС; цилиндр 1-1000; мензурка 100; стаканы для взвешивания (бюксы); стакан химический на 50 и 100 см³; колбы на 25 см³; пипетки мерные с делениями 0,1 см³ на 1, 5, 50 см³; колонка хроматографическая (стеклянная трубка длиной 100 мм, диаметром 10 мм с оттянутым до 4 мм концом); эксикатор; штативы лабораторные ШЛБ; стекловолокно. Вода дистиллированная, оксид алюминия для хроматографии, гексан для хроматографии; углерод четырёххлористый; хлороформ.

По пункту 4: анализатор «Флюорат-02»; весы аналитические; пипетки мерные на 1, 2, 5 см³; колбы мерные на 25, 50, 500 см³; цилиндр мерный; вода дистиллированная; гексан; кислота соляная; гидроксид натрия; государственный стандартный образец состава раствора нефтепродуктов в гексане 1 мг/см³.

Проведение определения. Предварительные указания

На точность определения нефтепродуктов в большей степени влияет чистота посуды и применяемых реактивов. Вся используемая при анализе посуда (воронки, колонки, колбы, мерные стаканы, бюксы) должна быть тщательно вымыта и освобождена от следов жира путём встряхивания с небольшим количеством четырёххлористого углерода. Реактивы и растворитель должны быть очищены и перегнаны.

Эффективность отделения нефтепродуктов зависит от способа подготовки оксида алюминия. Перед употреблением реактив активируют прокаливанием при $t = 600 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение четырёх часов. Срок хранения в посуде с прошлифованной пробкой – 6 месяцев.

Приготовление хроматографической колонки

Для очистки экстракта готовят колонку (рис. 2), представляющую собой стеклянную трубку высотой 12–15 см, диаметром 1 см с оттянутым

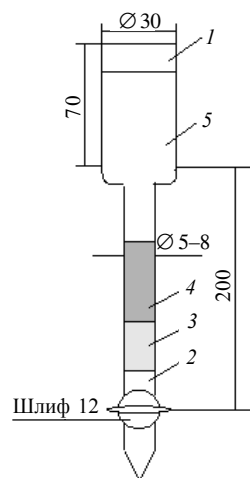


Рис. 2. Хроматографическая колонка: 1 – колонка; 2 – ватный тампон; 3 – оксид алюминия (Al_2O_3); 4 – почва или экстракт; 5 – растворитель

нижним концом до диаметра, равного 1 мм. В качестве колонки можно использовать обычную пипетку, градуированную на 10 см^3 . В нижнюю часть колонки вкладывают слой стеклянной ваты толщиной 1 см, затем колонку заполняют оксидом алюминия на 2–8 см. Количество загружаемого оксида алюминия определяется в зависимости от концентрации нефтепродуктов. Например, слоя оксида алюминия в 2–3 см достаточно для поглощения 50–100 мг полярных соединений. Далее наполнитель покрывают слоем стеклянной ваты. Оксид алюминия в колонке меняют после каждой пробы. Использованный оксид алюминия можно регенерировать промыванием его четырёххлористым углеродом или хлороформом, испарением растворителя и последующим прокаливанием при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ в течение четырёх часов.

Приготовленную колонку закрепляют в штативе, а её содержимое с помощью пипетки смачивают $3\text{--}5 \text{ см}^3$ гексана (если содержимое не смочить, то оксид алюминия при последующей фильтрации может попасть в фильтрат). Под носик колонки ставят взвешенный на аналитических весах пустой химический стакан вместимостью 50 см^3 . В таком виде фильтрационная колонка считается готовой к работе.

Приготовление реактивов

По пункту 4:

Гидроксид натрия (NaOH), раствор с массовой долей 5%. 5 г гидроксида натрия растворяют в 95 г дистиллированной воды. Срок хранения раствора в сосуде из полиэтилена – 2 месяца.

Соляная кислота (HCl), раствор с объёмной концентрацией 3%. В коническую колбу из термостойкого стекла наливают 970 см^3 воды и, медленно, тщательно перемешивая, добавляют 30 см^3 концентрированной соляной кислоты ($12,14 \text{ моль/дм}^3$, $37,23\%$ мас., плотность $1,19 \text{ г/см}^3$). Срок хранения не ограничен.

Раствор нефтепродукта в гексане, массовая концентрация 100 мг/дм^3 .

Первый способ. В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 5 см^3 стандартного образца состава раствора нефтепродуктов в гексане, разбавляют гексаном до метки и тщательно перемешивают. Раствор устойчив не менее 6 месяцев при хранении в колбе с притрифованной пробкой в условиях, исключающих улетучивание растворителя.

Второй способ. При известном источнике загрязнения для градуировки анализатора допускается использовать растворы нефтепродукта в гексане, составляющего основу загрязнения.

Высушенную мерную колбу с притрифованной пробкой вместимостью 25 см^3 взвешивают на аналитических весах с точностью до $0,2 \text{ мг}$ и при помощи пипетки с оттянутым концом вводят приблизительно 50 мг ($0,05 \text{ см}^3$) нефтепродукта и снова взвешивают. Содержимое колбы разбавляют до метки гексаном и перемешивают. Массовую концентрацию нефтепродуктов в полученном растворе (C , мг/см^3) вычисляют по формуле

$$C = \frac{1000 \cdot (m_1 - m_0)}{V_0}, \quad (44)$$

где m_0 – исходная масса мерной колбы, г; m_1 – масса мерной колбы с навеской, г; V_0 – объём мерной колбы, см^3 .

Растворы для градуировки анализатора с концентрацией нефтепродукта в гексане соответственно 10 и 1 мг/дм^3 . В мерные колбы вместимостью 50 см^3 отбирают 5 и $0,5 \text{ см}^3$ раствора нефтепродуктов с концентрацией 100 мг/дм^3 , разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают. Растворы устойчивы не менее 6 месяцев при хранении в колбе с притрифованной пробкой в условиях, исключающих улетучивание растворителя.

Внимание! Для приготовления градуировочных растворов используют гексан из той же партии, что и для экстракции нефтепродуктов из проб.

1. Общие сведения

Нефтепродукты относятся к числу наиболее распространённых и опасных веществ, загрязняющих поверхностные воды и почвы.

Нефтепродукты – смеси углеводородов и некоторых их производных, а также индивидуальные химические соединения, получаемые при переработке нефти и используемые в качестве топлив, смазочных материалов, электроизоляционных сред, растворителей, дорожных покрытий, нефтехимического сырья и для других целей.

Значительная часть нефтепродуктов представляет собой смеси отдельных углеводородных компонентов, содержащие различные добавки и присадки, улучшающие свойства нефтепродуктов и повышающие стабильность их эксплуатационных характеристик.

В настоящее время одной из актуальных проблем является загрязнение природных вод и почвы нефтепродуктами, так как в последние десятилетия выросли объёмы добычи, транспортировки и хранения нефти, производства и использования нефтепродуктов, а соответственно, и их количество, попадающее в окружающую среду.

Поскольку нефтепродукты – это сложные продукты, состоящие из множества углеводородов, принадлежащих к различным классам органических соединений, то процессы их распространения в воде и почве не определяются одной величиной, а зависят от соотношения в них различных углеводородов. Все процессы, протекающие в воде и почве, являются важными в цепи жизнедеятельности на земле. Этим объясняется большое значение наличия информации о качестве воды и почвы и о нефтепродуктах, присутствующих в них. Эта информация необходима для прогнозирования и разработки технических решений по охране окружающей среды, проведения исследований.

К нефтепродуктам обычно относят различные углеводородные фракции, получаемые из нефтей. Но в более широком смысле понятие «нефтепродукты» принято трактовать как товарные сырые нефти, прошедшие первичную подготовку на промысле, и продукты переработки нефти, используемые в различных видах хозяйственной деятельности: авиационные и автомобильные бензины, реактивные, тракторные, осветительные керосины, дизельные и котельные топлива, мазуты, растворители, смазочные масла, гудроны, нефтяные битумы и прочие нефтепродукты (парафин, нефтяной кокс, присадки, нефтяные кислоты и др.).

В аналитическом понимании к нефтепродуктам относят неполярные и малополярные соединения, растворимые в гексане. Под аналитическое определение попадают практически все топлива, растворители и смазочные масла, но не попадают тяжёлые смолы и асфальтены нефтей и битумов, ряд других нефтепродуктов, а также вещества, образующиеся из нефтепродуктов при длительном нахождении их в почвогрунтах и водах в результате микробиологических и физико-химических процессов.

Основные товарные виды жидких нефтепродуктов (углеводородные фракции, получаемые из нефти в процессе перегонки и вторичной

переработки) – бензины (C_4 – C_{12} , температура кипения 40–200°C), керосины (C_{12} – C_{16} , 200–300°C), дизельные топлива (C_{12} – C_{16} , 300–400°C), котельные топлива, масла разнообразного назначения, мазуты.

На миграцию нефтепродуктов в породах и природных водах существенно влияют физические и физико-химические свойства нефтепродуктов (плотность, вязкость, температура кипения, сорбируемость, растворимость и др.).

Температура кипения, вязкость, плотность определяются компонентным составом нефтепродуктов.

Температура кипения характеризует способность к улетучиванию. Отдельные нефтепродукты, например бензины, имеющие в составе значительные количества углеводородов с низкой температурой кипения, могут сравнительно легко испаряться с поверхности загрязнённых ими сред, образуя в зоне аэрации газовые ореолы.

Плотность зависит главным образом от молекулярного строения. Большинство нефтепродуктов имеет плотность меньше единицы; исключения составляют мазуты, смазочные масла.

Вязкость зависит от молекулярной массы и строения, т. е. от фракционного и группового состава нефтепродуктов; чем тяжелее фракционный состав, чем больше асфальтосмолистых веществ, тем выше вязкость.

В целом вязкость нефтепродуктов больше вязкости воды (принимаемой равной единице), в особенности это относится к маслам, котельным топливам. Вязкость бензина меньше вязкости воды. Пониженная по отношению к воде вязкость у бензинов обуславливает возможность их более быстрого передвижения в пористой среде, для остальных нефтепродуктов, напротив, – более медленного.

Молекулярная растворимость нефтепродуктов связана прежде всего с их химическим составом. Она уменьшается со снижением содержания в нефтепродуктах ароматических углеводородов и повышением концентраций циклопарафиновых и особенно парафиновых составляющих. Растворимость увеличивается в ряду: ароматические углеводороды > циклопарафины > парафины.

Свойства нефтепродуктов, их высокая миграционная способность обуславливает целый ряд специфических особенностей, учитываемых при организации работ по отбору проб воды и почвы для анализа.

Основными источниками загрязнения компонентов окружающей среды нефтепродуктами являются объекты нефтедобычи и нефтепродуктообеспечения (первичной и более глубокой переработки нефтей в

товарные нефтепродукты, транспортировки, хранения и перераспределения техногенных жидких нефтепродуктов) – нефтепромыслы, предприятия различных уровней нефтепереработки, транспортные магистральные и иные трубопроводы, нефтебазы, различающиеся по назначению, транспортным связям, объемам хранения и оборачиваемости нефтепродуктов и другим признакам, и заправочные станции, обслуживающие автомобильно-тракторные, железнодорожные, водные и авиационные транспортные средства. Они в силу производственной специфики и технологических особенностей служат антропогенными источниками загрязнения (внесения веществ-загрязнителей) таких составных элементов геологической среды, как земная поверхность, почвы и подстилающие горизонты подземных вод, а также загрязнения поверхностных вод – рек, водохранилищ, озёр, прибрежных зон морских акваторий и т. д.

Все случаи загрязнения нефтепродуктами можно разделить на две основные группы в зависимости от того, можно предвидеть загрязнение или нет. К первой группе относят загрязнения, связанные со складированием и переработкой нефти и нефтепродуктов. Ко второй группе относятся загрязнения, возникающие при авариях. Это главным образом утечки нефтепродуктов при шоссейных и железнодорожных авариях, при перевозке нефтепродуктов водным транспортом.

Обычно средства массовой информации обращают внимание на крупные катастрофические разливы нефтепродуктов, требующие масштабных мероприятий по ликвидации их последствий. Однако они случаются относительно не часто и, что особенно важно, не вносят такого уж существенного вклада в суммарное загрязнение территорий. Значительно большую опасность представляют собой систематические, относительно не очень крупные потери и утечки нефтепродуктов.

Главными источниками загрязнения окружающей среды нефтепродуктами являются следующие виды деятельности человека.

1) Транспортировка нефтепродуктов.

Транспорт, используемый для доставки нефтепродуктов, можно разделить на четыре группы:

- магистральные нефтепроводы;
- железнодорожный транспорт;
- автомобильный транспорт;
- водный транспорт.

Причинами аварий и утечек нефтепродуктов на магистральных нефтепроводах являются повреждения, причинённые при проведении зем-

ляных работ и природными катастрофами (наводнения, сдвиги), дефекты на трубопроводе (плохие сварочные швы, коррозия и т. п.), повреждения арматур и т. д. Трассы строящихся магистральных нефтепроводов следует прокладывать минуя важные в водохозяйственном отношении территории или ограничивая до минимума возможность утечки путём проведения соответствующих строительно-технических мероприятий.

При железнодорожной и автомобильной транспортировке нефтепродуктов их утечка может происходить вследствие аварий, недостаточного уплотнения затворов цистерн, неполной герметичности швов и т. д. Главное затруднение заключается в том, что железнодорожная сеть строилась без учёта охраны подземных вод и во многих местах она пересекает важные в водохозяйственном отношении области.

Большое количество нефти перевозится средствами водного транспорта. Морской транспорт нефтепродуктов создаёт большую опасность для моря и побережья, но непосредственно не угрожает подземным водам; в этом смысле несравнимо большую опасность представляет речной транспорт. Кроме аварий, загрязнение речной воды происходит вследствие переполнения резервуаров и утечки в местах слива, промывки цистерн и слива промывных вод.

2) Складирование горючих веществ и мазута.

Высокое потребление горючих веществ требует относительно густой сети складов. В складах проводится манипулирование с нефтепродуктами; резервуары и места слива соединены трубопроводами, из которых может происходить утечка нефтепродуктов; при перекачке могут происходить переполнения резервуаров и переливы нефтепродуктов и т. д. Могут возникнуть повреждения резервуаров и большие утечки горючих веществ.

Частым источником загрязнения подземных вод и грунтов являются автозаправочные станции, ремонтные мастерские автомашин и моечные площадки.

Основная особенность утечек на территориях автозаправочных станций и других объектов нефтепродуктообеспечения заключается в том, что они носят неравномерный по площади и во времени характер.

Другая важная особенность утечек на объектах нефтепродуктообеспечения заключается в том, что они происходят в течение всего срока функционирования этих объектов.

3) Нефтехимическая промышленность.

На нефтеочистительных и нефтехимических заводах перерабатывается большое количество нефти. Поэтому вероятность утечек нефте-

продуктов и загрязнения ими подземных вод в районах этих заводов достаточно высока.

Главными причинами утечек являются негерметичность технологических устройств, повреждения арматур, недостаточное уплотнение канализационных систем, переполнение резервуаров, утечки при неправильном манипулировании и т. д. Значительные утечки могут происходить при авариях резервуаров или технологического оборудования.

4) Сельскохозяйственная деятельность.

Загрязнение водной среды нефтепродуктами в сельском хозяйстве во многом является последствием использования современной сельскохозяйственной техники. Большое количество нефтепродуктов теряется при обслуживании и эксплуатации машин, за счёт испарения нефтепродуктов (при хранении, заправке автомобилей, тракторов и комбайнов) и др. Также нефтепродукты попадают в воду при мойке сельскохозяйственной техники, если нет очистных сооружений.

В результате протекающих в водоёме процессов испарения, сорбции, биохимического и химического окисления концентрация нефтепродуктов может существенно снижаться, при этом значительным изменениям может подвергаться их химический состав. Наиболее устойчивы ароматические углеводороды, наименее – н-алканы.

Миграция нефтепродуктов в водной среде осуществляется в плёночной, эмульгированной и растворённой формах, а также в сорбированной на твёрдых частицах взвесей и донных отложений. При попадании нефтепродуктов в воду происходит образование на её поверхности плёнки толщиной 0,401 мм. Одна тонна нефтепродукта может покрыть от 150 до 210 га водоёма.

Обычно в момент поступления масса нефтепродуктов сосредоточена в плёнке. По мере удаления от источника загрязнения происходит перераспределение между основными формами миграции, направленное в сторону повышения доли растворённых, эмульгированных, сорбированных нефтепродуктов. Количественное соотношение этих форм определяется комплексом факторов, важнейшими из которых являются условия поступления нефтепродуктов в водный объект, расстояние от места сброса, скорость течения и перемешивания водных масс, характер и степень загрязнённости природных вод, а также состав нефтепродуктов, их вязкость, растворимость, плотность, температура кипения компонентов. При санитарно-химическом контроле определяют, как правило, сумму растворённых, эмульгированных и сорбированных форм

нефти. Точки отбора проб определяют с учётом всех вышеперечисленных факторов.

При наличии нефтяной плёнки резко падает количество растворённого в воде кислорода, так как кислород, содержащийся в воде, расходуется на окисление нефтепродуктов, а новая порция не растворяется. Уменьшение кислорода резко сказывается на жизнедеятельности организмов и рыб. Из нефтяной плёнки с поверхности водоёма легкие фракции испаряются, водорастворимые – растворяются в воде, а тяжёлые – прилипают к твёрдым, взвешенным в воде частицам и оседают на дно и там скапливаются. Нефтепродукты быстро абсорбируют воду и формируют эмульсии типа «вода в нефтепродукте», «нефтепродукт в воде». В зависимости от физико-химических свойств и гидрометрических факторов эмульсии могут всплывать или опускаться на дно. Опустившиеся на дно тяжёлые остатки продолжают угнетать жизнь водоёма: часть их разлагается на дне, загрязняя воду растворимыми продуктами распада, а часть вновь выносится на поверхность с выделяющимися со дна газами. Каждый пузырек донного газа, выходя на поверхность воды, лопаётся, образуя нефтяное пятно. Образование донного осадка приводит к отравлению им зоо- и фитопланктона.

Нефтепродукты придают воде неприятный запах и привкус, вследствие чего она становится непригодна для водоснабжения.

Содержание нефтепродуктов в речных, озёрных, морских, подземных водах и атмосферных осадках колеблется в довольно широких пределах и обычно составляет сотые и десятые доли миллиграммов в 1 дм³. В незагрязнённых нефтепродуктами водных объектах концентрация естественных углеводородов может колебаться в морских водах от 0,01 до 0,10 мг/дм³ и выше, в речных и озёрных водах от 0,01 до 0,20 мг/дм³, иногда достигая 1–1,5 мг/дм³. Содержание естественных углеводородов определяется трофическим статусом водоёма и в значительной мере зависит от биологической ситуации в водоёме.

Взаимодействие нефтепродуктов с грунтами, микроорганизмами, растениями, поверхностными и подземными водами имеет свои особенности и зависит от типов нефтепродуктов.

При попадании нефтепродуктов в почву происходит её деградация. Нефтепродукты подавляют жизнедеятельность актиномицетов, азотфиксирующих, алигонитрофильных, нитрифицирующих бактерий; в почве снижается содержание азота и фосфора – всё это сказывается на питательной ценности почв.

При проникновении нефтепродуктов в грунт происходит разделение их компонентов. Нефтяные углеводороды сорбируются на грунтах главным образом в виде жидкой фазы. Преимущественно проходит сорбция полярных компонентов нефтяных веществ (нафтенновые кислоты, смолы, асфальтены). Способность к сорбции углеводородов понижается в ряду олефины – ароматические – циклопарафины – парафины.

Неблагоприятное воздействие нефтепродуктов сказывается на организме человека, животном мире, водной растительности, физическом, химическом и биологическом состоянии водоёма. Входящие в состав нефтепродуктов низкомолекулярные алифатические, нафтенновые и особенно ароматические углеводороды оказывают токсическое и, в некоторой степени, наркотическое воздействие на организм, поражая сердечно-сосудистую и нервную системы. Наибольшую опасность представляют полициклические конденсированные углеводороды типа 3,4-бензапирена, обладающие канцерогенными свойствами. Пары нефтепродуктов являются токсичными и оказывают отравляющее действие на организм человека. Особенно токсичны пары сернистых нефтепродуктов, а также этилированных бензинов. Нефтепродукты обволакивают оперение птиц, поверхность тела и органы других гидробионтов, вызывая заболевания и гибель.

Отрицательное влияние нефтепродуктов, особенно в концентрациях 0,001–10 мг/дм³, и присутствие их в виде плёнки сказывается и на развитии высшей водной растительности и микрофитов.

В присутствии нефтепродуктов вода приобретает специфический вкус и запах, изменяется её цвет, рН, ухудшается газообмен с атмосферой.

ПДК_в нефтепродуктов составляет 0,3 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности – органолептический), ПДК_{вр} – 0,05 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности – рыбохозяйственный). Присутствие канцерогенных углеводородов в воде недопустимо.

2. Обследование мест импактного загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами

В контрольных лабораториях различных министерств и ведомств ведутся режимные наблюдения за уровнями содержания нефтепродуктов в почве, что вызвано возрастающими масштабами негативного влияния утечек при добыче и транспортировке сырой нефти и продуктов её переработки. В последнее время участились случаи исполь-

зования нефтепродуктов в качестве ядохимикатов, например при выращивании овощей.

В аккредитованных лабораториях аналитического контроля Республики Беларусь рекомендуется использовать аттестованную методику № 2.2.34.3. «МВИ концентрации нефтепродуктов гравиметрическим методом после экстракции и хроматографического выделения», а также методики № 3.1.16, 3.2.17, 3.3.17, 3.4.14. «МВИ концентрации нефтепродуктов методом ИК-спектроскопии».

Потоки нефти и нефтепродуктов в почвах могут быть видимыми и скрытыми (внутрипочвенными). Видимые потоки оконтуриваются визуально. В этих случаях источник загрязнения определяется без затруднений.

Скрытые потоки возникают чаще всего в результате аварий на трубопроводах, проходящих на некоторой глубине от поверхности земли. Появление скрытых потоков нефти фиксируется по резкому увеличению содержания нефтепродуктов в грунтовых водах, находящихся поблизости от источника загрязнения, поверхностных водах (реках, ручьях, каналах, озёрах, прудах). Внутрипочвенные потоки проявляют себя высачиванием нефти на склонах, стенках канав, кюветов. Скрытое загрязнение может быть зафиксировано по изменению растительного покрова: пожелтению травянистой растительности, засыханию деревьев и кустарников.

Для оконтуривания нефтяного потока по площади и по вертикали и для определения места разлива необходимо определить ландшафтно-геохимическую позицию исследуемого участка:

1) тип элементарного ландшафта (автономный – на плоской возвышенности, трансэлювиальный – на склоне; элювиально-аккумулятивный – в небольших местных понижениях рельефа; транссупераккумулятивный – подножие склона, поймы рек; трансаккумулятивный – реки и другие водотоки);

2) типы геохимических сопряжений в местных ландшафтах, которые определяют характер перемещения вещества; соотношение бокового и вертикального стоков; формы миграции, характер геохимических и физических барьеров, задерживающих нефть на пути движения потока.

При определении типов сопряжений важное значение имеют:

- а) глубина просачивания атмосферных вод;
- б) глубина залегания грунтовых вод.

Исходя из данных, перечисленных в пунктах 1, 2, закладывается серия почвенных разрезов (или ручных скважин). Количество разрезов зависит от сложности ландшафтной геохимической обстановки и нефтяного потока.

Почвенные разрезы (скважины) объединяются в систему профилей, протягивающихся в направлении движения поверхностного стока от места разлива до места промежуточной или конечной аккумуляции. Минимальное количество профилей – 3, минимальное количество разрезов – 12 (по 3 на каждом профиле и 3 фоновых по одному на каждый элементарный ландшафт). Для проведения исследования отбирают образцы почвы в местах загрязнения по методу квадрата.

Если при минимальном количестве разрезов достоверно решить задачу нельзя, закладывается необходимое количество дополнительных разрезов.

Почвенные разрезы разделяются на опорные и «прикопки» (опытные образцы почв). Опорные разрезы закладываются вблизи места разлива и на основных элементах ландшафтно-геохимического профиля. Цель изучения таких разрезов – определить глубину просачивания нефти, наличие внутрипочвенного потока, характер трансформации почвенного профиля.

Разрез закладывается приблизительно следующих размеров: ширина короткой стенки 0,8 м, длинной стенки 1,5 м, глубина – 2,0 м (если на меньшей глубине не вскрыты грунтовые воды). Располагается разрез так, чтобы лицевая короткая стенка была освещена солнцем. Почву выбирают на длинные боковые стенки: верхние горизонты – в одну сторону, нижние – в другую. На лицевой стенке производят отбор проб и по ней – описание почвы. Стенка защищается, вдоль неё спускается сантиметр, по которому отмечают глубины взятия проб и границы почвенных горизонтов. Отбор проб начинают с нижних горизонтов. Образец берётся размером 10×10 см, а если мощность горизонта меньше, то на всю мощность.

Пробы берутся с помощью почвенного ножа. После взятия каждой пробы нож очищается от нефтепродуктов тампоном, смоченным в органическом растворителе.

Перед взятием образцов проводится описание ландшафта и почвенных горизонтов (цвет, влажность, структура, плотность, механический состав, новообразования, включения, корневая система).

Если выделение генетических горизонтов почв вызывает затруднение, пробы необходимо отбирать через 20 см, сопровождая их подробным описанием.

«Прикопки» для взятия почвенных образцов отрываются на глубину нижнего фронта движения нефтяного потока в почве, которую можно обычно определить по опорному разрезу.

Необходимо иметь в виду следующее: если поверхность почвы или её верхние горизонты не содержат видимых загрязнений, это не значит, что загрязнения в этом почвенном профиле отсутствуют. Нефть и нефтепродукты могут двигаться и длительное время сохраняться на глубинах 0,5–1,0 м и более под относительно плотными и мало загрязнёнными верхними горизонтами разреза. Поэтому изучение опорных разрезов при контроле загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами обязательно.

Вследствие сильного варьирования состава и свойств почвы даже в пределах профиля с лицевой стороны разреза по горизонтали берётся 5–8 проб для составления смешанного почвенного образца. Общий вес смешанного образца 0,6–0,8 кг.

3. Определение нефтепродуктов гравиметрическим методом

Сущность метода заключается в экстракции эмульгированных, растворённых и сорбированных на взвешенных частицах нефтепродуктов из воды четырёххлористым углеродом, хроматографическом отделении нефтепродуктов от полярных органических веществ на колонке, заполненной оксидом алюминия, количественном определении нефтепродуктов гравиметрическим методом.

Устранение мешающих влияний. Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе органических веществ других классов, устраняются в ходе анализа: одни остаются нерастворимыми в гексане, другие (фенолы, нафтенновые кислоты) сорбируются оксидом алюминия.

Нефтепродукты из почвы экстрагируют хлороформом, а затем из хлороформной вытяжки – гексаном. Образцы почвы доставляют в лабораторию, подсушивают, измельчают, протирают через сито с ячейками диаметром 1 мм. Из данного образца отбирают аналитическую пробу почвы массой 30–100 г, которую высушивают до постоянной массы (можно сушить в потоке теплого воздуха не выше 80°C). Навеску почвы помещают в колбу вместимостью 150 см³, смачивают хлороформом до влажного состояния. Затем несколько раз проводят экстракцию добавлением 10–15 см³ хлороформа до получения в последней порции бесцветного экстракта. Полученную хлороформную вытяжку выпаривают в вытяжном шкафу на водяной бане или удаляют хлороформ методом отгонки. С этой целью экстракт помещают в колбу вместимостью 250 см³, которая соединяется с холодильником Либиха, и ставят её на водяную баню для выпаривания. Когда в колбе останется 20–25 см³ жидкости, от-

гонку прекращают. Содержимое колбы сливают в стаканчик вместимостью 50 см³, колбу дважды споласкивают хлороформом (по 10 см³). Эти две порции хлороформа сливают в тот же стаканчик, который помещают в вытяжной шкаф для испарения.

Оставшийся после испарения хлороформа в стаканчике осадок растворяют 5–10 см³ гексана и переносят в колонку. Стаканчик споласкивают 3 раза 2 см³ гексана и этот смыв также вносят в колонку. После окончания фильтрации колонку промывают 2–3 порциями гексана (по 2–3 см³). При получении гексанового раствора нефтепродуктов, освобождённого от полярных соединений, гексан испаряют в потоке воздуха при комнатной температуре. После полного удаления гексана стаканчик взвешивают, выдерживают в течение получаса в лаборатории для полного испарения гексана. Повторно взвешивают стаканчик на аналитических весах и при совпадении массы анализ заканчивают. По разности массы стаканчика с содержимым и без определяют массу обнаруженных нефтепродуктов.

Содержимое нефтепродуктов (C , мг/кг почвы) вычисляют по формуле

$$C = \frac{a}{b}, \quad (45)$$

где a – найденное количество нефтепродуктов, мг; b – навеска почвы, взятой для анализа, г.

4. Определение нефтепродуктов флуоресцентным методом анализа

Флуориметрический метод измерения массовой концентрации нефтепродуктов основан на экстракции их гексаном и измерении интенсивности флуоресценции экстракта на приборе «Флюорат-02».

Отбор проб воды проводится в стеклянную посуду.

Внимание! Попадание плёнки нефтепродуктов в отбираемую пробу недопустимо!

Анализ необходимо выполнить в течение трёх часов после отбора проб, либо провести экстракцию нефтепродуктов гексаном. Объём отбираемой пробы – 100 см³.

4.1. Проверка чистоты гексана

Устанавливают в кюветное отделение кювету с гексаном и нажимают клавишу «Ф». Записывают полученное значение ($\Phi_{\text{гекс}}$). Помещают в

кюветное отделение кювету с раствором нефтепродукта с концентрацией $C_{\text{нп}} = 10$ мг/дм³ в гексане и нажимают клавишу «Ф». Записывают полученное значение ($\Phi_{\text{нп}}$).

Рассчитывают минимальную концентрацию нефтепродуктов в гексане ($C_{\text{мин}}$, мг/дм³), которую можно измерить, по формуле

$$C_{\text{мин}} = \frac{0,1 \cdot \Phi_{\text{гекс}} \cdot C_{\text{нп}}}{\Phi_{\text{нп}} - \Phi_{\text{гекс}}}. \quad (46)$$

4.2. Установление и контроль стабильности градуировочной характеристики

Градуировку прибора осуществляют путём измерения сигналов флуоресценции раствора нефтепродукта и чистого растворителя – гексана. При градуировке прибора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 1, а в канале регистрации – светофильтр № 3.

Входят в меню «Градуировка», устанавливают $C_0 = 0$ и $C_1 = 10,00$. При помощи клавиш со стрелками переводят курсор на ячейку со значением параметра «J0», в кюветное отделение помещают кювету с гексаном и нажимают клавишу «Ent». Затем переводят курсор на ячейку со значением параметра «J1», в кюветное отделение помещают кювету с градуировочным раствором с концентрацией нефтепродукта 10 мг/дм³ и нажимают клавишу «Ent». При этом значение параметров «C2»–«C6» и «J2»–«J6» должны быть равны нулю.

Для контроля стабильности градуировки анализатора готовят 1–2 контрольные смеси с концентрацией нефтепродукта от 1 до 10 мг/дм³, для чего отбирают объём ($V_{\text{к}}$, см³, – от 0,5 до 5 см³) раствора нефтепродуктов с концентрацией 100 мг/дм³ в сухую чистую мерную колбу вместимостью 50 см³, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают. Концентрация нефтепродуктов в полученной смеси ($C_{\text{к}}$, мг/дм³) составляет:

$$C_{\text{к}} = \frac{100 \cdot V_{\text{к}}}{50} = 2 \cdot V_{\text{к}}. \quad (47)$$

Измеряют концентрацию нефтепродуктов в полученных растворах в режиме «Измерение». Градуировка признается стабильной, если измеренное значение концентрации нефтепродуктов в смесях отличается

от C_k не более чем на 10%. В противном случае градуировку анализатора необходимо повторить.

При ожидаемой концентрации нефтепродуктов в экстракте менее 1 мг/дм³ проводят дополнительный контроль стабильности градуировочной характеристики. С этой целью приготавливают 1–2 контрольные смеси с концентрацией нефтепродуктов 0,1–1 мг/дм³, для чего отбирают объём (V_k , см³, – от 0,5 до 5 см³) раствора нефтепродуктов с концентрацией 10 мг/дм³ в сухую чистую мерную колбу вместимостью 25 см³, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают. Концентрация НП в полученной смеси (C_k , мг/дм³) составляет:

$$(48)$$

Измеряют концентрацию нефтепродуктов в полученных растворах в режиме «Измерение». Градуировка признается стабильной, если измеренное значение концентрации нефтепродуктов в смесях отличается от C_k не более чем на 40% в диапазоне 0,05–0,2 мг/дм³ и 10% при более высокой концентрации.

4.3. Выполнение измерений концентрации нефтепродуктов в пробе воды

Пробу воды переносят в делительную воронку вместимостью 250 см³. При помощи пипетки отбирают 10 см³ гексана и ополаскивают им сосуд, в котором находилась проба. Гексан помещают в делительную воронку. Смесь перемешивают 30 с, отстаивают до появления прозрачного верхнего слоя, который отделяют, переносят в кювету и измеряют концентрацию нефтепродуктов в экстракте на приборе «Флюорат-02» в режиме «Измерение». Одновременно фиксируют пропускание раствора (показатель T на экране прибора). Водную фазу собирают в мерный цилиндр вместимостью 100–200 см³ и точно фиксируют её объём.

Концентрацию нефтепродуктов в пробе воды вычисляют по формуле

$$(49)$$

где $C_{пр}$ – концентрация нефтепродуктов в пробе воды, мг/дм³; $C_{изм}$ – концентрация нефтепродуктов в растворе гексана, измеренная на приборе,

мг/дм³; V_r – объём гексана, взятый для экстракции, см³; $V_{пр}$ – объём пробы, см³; K_1 – разбавление экстракта, т. е. соотношение объём мерной колбы и аликвотной порции экстракта.

Если концентрация нефтепродуктов в экстракте выше 10 мг/дм³ или пропускание его меньше 0,5 (50%), то в сухую мерную колбу вместимостью 25 см³ отбирают 2–5 см³ экстракта и разбавляют до метки гексаном. Измеряют интенсивность флуоресценции полученного раствора в режиме «Измерение».

Если в результате разбавлений не удаётся добиться повышения пропускания раствора до значений, больших 0,5 (50%), то экстракт необходимо подвергнуть дополнительной очистке путём обработки растворами соляной кислоты и гидроксида натрия, как описано ниже.

При анализе проб сложного состава возможно плохое расслоение после экстракции. В этом случае дожидаются отделения 3–4 см³ верхнего слоя, переносят его в кювету и измеряют концентрацию нефтепродуктов, как описано выше. При наличии в пробе полярных веществ её помещают в делительную воронку, прибавляют 20 см³ раствора гидроксида натрия с массовой долей 5%, проводят экстракцию 10 см³ гексана, как описано выше, к экстракту прибавляют 10 см³ раствора соляной кислоты с объёмной концентрацией 3%, встряхивают в течение 30 с и после разделения слоёв измеряют концентрацию нефтепродуктов в верхнем гексановом слое.

В этом случае обязательно готовят холостую пробу, для чего в делительную воронку помещают 20 см³ раствора гидроксида натрия с массовой долей 5%, проводят экстракцию 10 см³ гексана, как описано выше, к экстракту прибавляют 10 см³ раствора соляной кислоты с объёмной концентрацией 3%, встряхивают в течение 30 с и после разделения слоёв проводят измерение в режиме «Измерение» ($X_{хол}$), а также регистрируют пропускание раствора.

За результат анализа (C , мг/дм³) принимают разность:

$$C = C_{изм} - C_{хол} \quad (50)$$

При анализе проб сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности, а также при анализе проб, экстракты которых после обработки растворами кислоты и гидроксида натрия имеют пропускание 0,5 (50%), гексановый экстракт подвергают дополнительной очистке на хроматографической колонке, заполненной оксидом алюминия.

4.4. Выполнение измерений концентрации нефтепродуктов в пробе почвы

Экстракцию нефтепродуктов из почвенного образца и очистку элюата от примесей полярных углеводородов осуществляют одновременно в хроматографической колонке. Процесс извлечения осуществляют при комнатной температуре при истечении элюата в приёмник (мерный цилиндр или стакан) со скоростью 0,1–0,2 см³/мин. По мере прокапывания растворителя его доливают в колонку. Объём элюата, достаточный для количественного извлечения нефтепродуктов из почв с различным уровнем концентрации, указан в табл. 25, в которой приводятся оптимальные условия экстракции. Объём элюата тщательно измеряют.

Таблица 25

Оптимальные условия экстракции нефтепродуктов из почв в колонке при комнатной температуре

Условия экстракции	Уровень концентрации нефтепродуктов в почве, г/кг		
	1,0	1,0–20	>20
Навеска, г	3–5	3–5	0,5–1,0
Объём элюата, см ³	20–30	40–60	60–70
Количество сорбента для хроматографической очистки, г	1–3	1–3	3–5

Вклад в результаты анализа неконтролируемых факторов осуществляют с помощью постановки «холостого опыта». Для этого в каждой серии анализов ставят колонку, не содержащую пробу почвы, и пропускают 30 см³ растворителя, как описано выше.

Элюат переносят в кювету и измеряют концентрацию нефтепродуктов в экстракте на приборе «Флюорат-02» в режиме «Измерение».

Концентрацию нефтепродуктов в пробе почвы вычисляют по формуле

$$(51)$$

где $C_{пр.п}$ – концентрация нефтепродуктов в пробе почвы, мг/г; $C_{изм}$ – концентрация нефтепродуктов в растворе гексана, измеренная на приборе, мг/дм³; V_r – объём гексана, взятый для экстракции, дм³; $m_{пр}$ – масса пробы, г.

Полученные результаты сравнивают с санитарно-гигиеническими нормативами и делают вывод о пригодности исследуемой пробы воды и почвы к использованию.

Вопросы для самоконтроля

1. Что понимают под нефтепродуктами?
2. Поясните, почему необходимо контролировать содержание нефтепродуктов в окружающей среде.
3. Охарактеризуйте факторы, влияющие на распространение нефтепродуктов в окружающей среде.
4. Охарактеризуйте источники загрязнения нефтепродуктами компонентов окружающей среды.
5. К каким последствиям приводит загрязнение нефтепродуктами компонентов окружающей среды?
6. Перечислите и охарактеризуйте этапы проведения анализа содержания нефтепродуктов в окружающей среде.
7. Какими стадиями отличается определение нефтепродуктов в почве и воде?
8. Как проводят обследование мест импактного загрязнения почв нефтепродуктами?
9. В чём состоит сущность гравиметрического метода определения нефтепродуктов?
10. На чём основано определение содержания нефтепродуктов флуоресцентным методом?

$$C_{пр.п} = \frac{C_{изм} \cdot V_r}{m_{пр}}$$

Лабораторная работа № 11
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАСОЛЕННОСТИ ПОЧВ

Цель работы – научиться оценивать качество почвы по степени засоленности.

Приборы, посуда. Весы лабораторные аналитические; весы технические, посуда мерная лабораторная.

По пункту 2.1: рН-метр; электрод стеклянный для определения активности ионов водорода; электрод сравнения хлорсеребряный, мешалка электромеханическая.

По пункту 2.3: шкаф сушильный; муфельная печь; встряхиватель; стаканы химические вместимостью 50 см³; чашки фарфоровые диаметром 7–10 см; баня водяная.

По пункту 2.4: бюретка; стаканы химические вместимостью на 100 см³.

По пункту 2.5: иономер, ионоселективный хлоридный электрод типа ЭМ-С1-01 или аналогичный с твердой мембраной; электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный; ячейка электролитическая, заполненная раствором нитрата калия (KNO₃, 1 М); стаканы химические вместимостью 50 см³; мерные колбы вместимостью 25, 50 см³; бумага фильтровальная.

По пункту 2.6: ФЭК; стаканы химические вместимостью 50 см³; пробирки вместимостью 15 см³; чашки фарфоровые диаметром 7–10 см; баня водяная; мерные колбы вместимостью 25, 50 см³; измерительные бюретки.

Приготовление реактивов

По пункту 2.1:

Экстрагирующий раствор – раствор хлорида калия (KCl) с концентрацией 1 моль/дм³ (рН 5,5–6,0). 75 г хлорида калия, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят до метки на колбе. Измеряют рН, полученного раствора. При необходимости заданное значение рН получают прибавляя раствор гидроксида калия или раствор соляной кислоты.

Буферные растворы с рН 4,01; 6,86; 9,18 для настройки рН-метра. Приготовление растворов см. в лабораторной работе № 4.

По пункту 2.3. Соляная кислота (HCl) 1:1. Концентрированную соляную кислоту HCl (12,14 моль/дм³; 37,23% мас.; плотность 1,19 г/см³) смешивают с дистиллированной водой в соотношении 1:1.

По пункту 2.4:

Серная кислота (H₂SO₄), 0,05 М раствор. Содержимое одной ампулы стандарт-титра серной кислоты количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, наполненную наполовину дистиллированной водой, перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Серная кислота (H₂SO₄), 0,01 М раствор. Отбирают пипеткой 100 см³ раствора серной кислоты с концентрацией 0,05 М, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят объём до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более трёх месяцев.

Фенолфталеин (C₂₀H₁₄O₄), 1%-ный раствор. 0,25 г фенолфталеина помещают в мерную колбу вместимостью 25 см³, доводят до метки этиловым спиртом и перемешивают.

Метиловый оранжевый, 0,1%-ный раствор. 0,025 г метилового оранжевого помещают в мерную колбу вместимостью 25 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

По пункту 2.5:

Для приготовления раствора с концентрацией хлорид-иона 0,1 моль/дм³ (ρ_{С_{Cl}} = 1) взвешивают 1,4910 г хлорида калия (KCl) и помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Стандартные растворы с концентрацией хлорид-ионов 0,01; 0,001; 0,0001 моль/дм³ готовят последовательным разбавлением раствора хлорида с концентрацией 0,1 моль/дм³. ρ_{С_{Cl}} приготовленных растворов соответственно равен 2, 3 и 4.

По пункту 2.6:

Основной осаждающий раствор с поливиниловым спиртом. 5 г поливинилового спирта ([–CH₂CH(OH)CH₂CH(OH)–]_n) и 20 г хлорида бария (BaCl₂) взвешивают с погрешностью не более 0,1 г и помещают в стакан из термостойкого стекла вместимостью 1000 см³. Приливают примерно 800 см³ дистиллированной воды, 60 см³ раствора соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм³ и нагревают смесь при перемешивании до полного растворения реактивов.

После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят объём до метки дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более трёх месяцев. В случае помутнения, образования хлопьев, осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

Рабочий осаждающий раствор с поливиниловым спиртом. В день проведения анализа основной осаждающий раствор разбавляют дистиллированной водой в отношении 2:1.

Основной осаждающий раствор с глицерином. Взвешивают 20 г хлорида бария (BaCl_2) с погрешностью не более 0,1 г и помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, приливают примерно 300 см³ дистиллированной воды и 60 см³ соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм³. После полного растворения хлорида бария объём раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Приготовленный раствор смешивают с глицерином ($\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$) в отношении 1:1. Раствор хранят не более трёх месяцев.

Сульфат натрия (Na_2SO_4), 0,1 М раствор. 14,2 г безводного сульфата натрия, высушенного до постоянной массы при температуре 100–105°C, взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и растворяют в дистиллированной воде, доводя объём раствора до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. В случае помутнения, образования хлопьев, осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

Щелочной раствор трилона Б ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, комплексон III, динатриевая соль этилендиамина-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты (ЭДТА)). 30 г трилона Б, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 1 дм³ раствора гидроксида натрия с массовой долей 0,5%.

Раствор используют для мытья кювет фотоэлектроколориметра и пробирок, в которых проводят определение. Кюветы и пробирки помещают в раствор на 1 ч.

1. Общие сведения

Химический состав минеральной части почвы зависит от возраста почвы, почвообразующих пород, особенностей рельефа, климата и ряда других факторов. В состав минеральной части почвы обычно входят кремний, алюминий, железо, калий, натрий, магний, кальций, фосфор, сера и некоторые микроэлементы. Большинство химических элементов в почве

находится в оксидной форме. В почвах часто встречаются соли угольной, фосфорной, серной, соляной и других кислот. Кислые почвы богаты соединениями кремния, основные – характеризуются наличием соединений алюминия, железа, щелочноземельных металлов. В засоленных почвах преобладают кальций, магний, натрий в виде хлоридов и сульфатов.

В состав органического вещества входят гумус, а также белки, жиры, углеводы, органические кислоты и лигнин, переходящие в почву из растительных и животных остатков.

Серьёзной проблемой для земледелия во все времена являлось засоление почв. Многие соли угольной, серной, соляной кислот, особенно соли натрия, резко ухудшают их плодородие.

Засоленные почвы – почвы с повышенным (более 0,25%) содержанием легкорастворимых в воде минеральных солей. Они содержат соли щелочных и щёлочноземельных металлов (главным образом натрия, кальция, магния) серной, соляной и угольной кислот.

Засоленные почвы образуются в результате накопления солей в почве и почвенно-грунтовых водах, а также от затопления суши морской солёной водой. Обязательными факторами накопления солей на суше и засоления ими почв являются засушливый климат и затруднённый отток поверхностных и подпочвенных вод.

В естественных условиях засоление почв происходит через грунтовые воды, насыщенные солями. Особенно активно происходит этот процесс при наличии высоких грунтовых вод в жарких и засушливых районах. Вода поднимается по почвенным капиллярам вверх, испаряется, а на поверхности почвы остаются все растворённые в ней соли. Ещё большую опасность представляет для земледелия вторичное засоление орошаемых почв. Вторичное засоление происходит вследствие подъёма уровня минерализованных грунтовых вод, обусловленного чрезмерным орошением и фильтрацией в почву вод оросительной сети.

Правильным ведением хозяйства можно устранить неблагоприятное течение процессов засоления, изменив его естественную направленность. Достигается это сочетанием промывок почвы и искусственным оттоком грунтовых и промывных вод с помощью дренажа. Промывать засоленные почвы лучше осенью или зимой, так как в это время сокращается испарение, способствующее возврату солей.

Засоление почв является распространённым негативным явлением орошаемых площадей в условиях сухого длительного сезона. В мире засолению подвержено более 50% орошаемых земель. Ущерб от слабого

Уровни кислотности и щёлочности почв

pH	Уровень кислотности и щёлочности почв	Почвы
<4,5	Сильнокислая	Болотные, болотно-подзолистые, подзолистые, красноземы
4,6–5,0	Кислая	Подзолистые, дерново-подзолистые, красноземы, тропические
2,1–5,5	Слабокислая	То же
5,6–6,0	Близкая к нейтральной	Окультуренные дерново-подзолистые и красноземы, серые лесные
6,1–7,1	Нейтральная	Серые лесные, черноземы
7,2–7,5	Слабощелочная	Черноземы южные, каштановые, сероземы с признаками солонцеватости
7,6–8,5	Щелочная	Солонцы, солончаки
>8,6	Сильнощелочная	Содовые солонцы, солончаки

засоления почв выражается в снижении урожайности сельскохозяйственных культур: хлопка на 50–60%, ячменя на 30–40%, кукурузы на 40–50%, пшеницы на 50–60%. В случаях сильного засоления земледелие становится невозможным. Интенсивность вторичного засоления зависит от методов искусственного орошения. Современные оросительные системы должны быть оснащены измерительными приборами, ход мелиоративного процесса должен корректироваться с учётом постоянного контроля химического состава почвы и грунтов.

Для правильного планирования мероприятий по устранению засоленности почвы и предупреждению этого явления, а также для обоснования выбора режимов внесения питательных элементов необходимо знать характеристику почвы по степени засоленности и установить качество засоления. Для этого служат результаты химических анализов почв на содержание легкорастворимых солей.

Наиболее часто в почвах встречаются карбонаты, хлориды и сульфаты. Эти соли, растворяясь в почвенной влаге и образуя растворы определённых концентраций, вредны для растений. Поэтому для анализа используют водную вытяжку.

Общее содержание водорастворимых соединений в почве определяют по сухому остатку, который представляет собой сумму минеральных и органических соединений. По величине сухого остатка можно судить о степени засоленности почвы.

2. Порядок выполнения работы

Для анализа исследуемую пробу почвы доводят до воздушно-сухого состояния, измельчают и пропускают через сито с отверстиями 2 мм.

2.1. Определение pH солевой вытяжки из почвы

Степень кислотности почвенных растворов, вытяжек и суспензий оценивают величиной pH. Точное измерение и регулирование pH необходимо при оценке свойств почвы и проведении мероприятий по повышению её плодородия.

На практике редко измеряют pH почвенного раствора. Вместо этого анализируют почвенные вытяжки или водные суспензии почв.

Реакция различных почв колеблется от pH 3,5 до 8–10 и выше. Уровни кислотности и щёлочности почв приведены в табл. 26.

Для роста и развития большинства сельскохозяйственных культур благоприятна нейтральная и близкая к нейтральной (слабокислая и слабощелочная) реакция. Сильнокислая и особенно сильнощелочная реакция отрицательно влияет на развитие растений и многих полезных микроорганизмов.

Степень кислотности почвы необходимо учитывать при выборе минеральных удобрений, подготовке их перед внесением в почву. Основной способ борьбы с повышенной кислотностью почвы – известкование почв.

Сущность метода заключается в извлечении легкорастворимых солей из почвы раствором хлорида калия с концентрацией 1 моль/дм³ (1 н.) при соотношении почвы и раствора 1:2,5 и потенциметрическом определении pH с использованием стеклянного электрода.

При определении pH в пробах органических горизонтов почв вытяжку готовят при соотношении почвы и раствора 1:25.

Образцы почвы, поступающие на анализ, доводят до воздушно-сухого состояния, измельчают, пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм и помещают в коробки или пакеты. Пробу на анализ из коробки отбирают шпателем или ложкой, предварительно перемешав почву на всю глубину коробки. Из пакетов пробу высыпают на ровную поверхность, тщательно перемешивают, распределяют слоем не более 1 см и отбирают для анализа не менее чем из пяти точек пробу массой 30,0 г.

Пробы почвы массой 30 г взвешивают с погрешностью не более 0,1 г и пересыпают в конические колбы. К пробам цилиндром приливают 75 см³ экстрагирующего раствора. Пробу с раствором перемешивают в течение 1 мин.

При определении рН в пробах органических горизонтов почвы отбирают навеску массой 4 г, прибавляют к ней 100 см³ экстрагирующего раствора и перемешивают суспензию в течение 3 мин.

Проводят настройку рН-метра или иономера по трем буферным растворам с рН 4,01; 6,86 и 9,18. Погружают электроды в суспензии, измеряют рН. Показания прибора считывают не ранее чем через 1 мин после погружения электродов в суспензию. Во время работы настройку прибора периодически проверяют по буферному раствору с рН = 4,01.

За результат анализа принимают значение единичного определения рН. Значение рН считывают со шкалы прибора с точностью не ниже 0,1 единицы рН.

По полученным результатам делают вывод об уровне кислотности или щёлочности почв.

2.2. Приготовление водной вытяжки

В колбу вместимостью 500–750 см³ помещают взвешенную с точностью до 0,1 г навеску воздушно-сухой почвы массой 30–100 г. Навеску заливают 150–500 см³ дистиллированной воды и смесь встряхивают в течение 5 мин. Затем вытяжку отфильтровывают через плотный фильтр, при этом следят, чтобы фильтрат был прозрачным. В случае необходимости – перефильтровывают. Полученный фильтрат используют для анализа.

2.3. Определение сухого и прокалённого остатков

Сухой остаток определяют выпариванием аликвотной части водной вытяжки из почвы и высушиванием его в сушильном шкафу до постоянной массы при 105°C.

Для анализа отбирают пипеткой 25 см³ водной вытяжки и помещают в предварительно высушенную и взвешенную на аналитических весах фарфоровую чашку диаметром 7–10 см. Чашку устанавливают на водяную баню и выпаривают фильтрат досуха. (При очень малом количестве водорастворимых солей после выпаривания первой аликвоты приливают в чашку ещё одну. Общее количество выпаренной жидкости учитывают в расчётах.) После выпаривания всей воды внешнюю поверхность чашки тщательно обтирают фильтровальной бумагой, смоченной разбавленной соляной кислотой, затем ополаскивают дистиллированной водой, сушат бумажным фильтром, помещают чашку с сухим

остатком в сушильный шкаф, нагретый до 105°C, и выдерживают чашку с осадком при этой температуре в течение трёх часов, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Проверку полноты высушивания проводят повторным высушиванием в течение 30 мин. Разница в массах не должна превышать 0,0002 г.

Массовую долю водорастворимых веществ (сухой остаток, %) в водной вытяжке определяют по формуле

$$w_c = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m_2}, \quad (52)$$

где w_c – сухой остаток, % к воздушно-сухой почве; m – масса чашки с сухим остатком, г; m_1 – масса пустой чашки, г; m_2 – масса почвы, соответствующая объёму вытяжки, взятой для выпаривания, г.

При прокаливании сухого остатка можно определить общее количество минеральных солей в водной вытяжке из почвы. Для этого чашку с сухим остатком после взвешивания прокаливают в муфеле при температуре 500–600°C в течение 30 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Массовую долю прокалённого остатка рассчитывают по формуле

$$w_n = \frac{(m_3 - m_1) \cdot 100}{m_2}, \quad (53)$$

где w_n – прокалённый остаток, % к воздушно-сухой почве; m_3 – масса чашки с прокалённым остатком, г

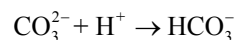
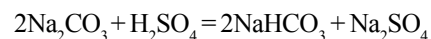
2.4. Определение щёлочности почв

Щёлочность почвы обусловлена главным образом находящимися в ней карбонатами и гидрокарбонатами щелочных и щелочноземельных металлов, образующих при взаимодействии с водой слабые кислоты и сильные основания. Кроме указанного, щёлочность может быть вызвана солями щелочных металлов кремниевой или органических кислот.

Сущность метода заключается в титровании раствором серной кислоты в водной вытяжке ионов карбоната до рН = 8,3, гидрокарбоната до рН = 4,4. Конечную точку титрования устанавливают с помощью рН-метра или по изменению окраски индикаторов – фенолфталеина (рН = 8,3) и метилового оранжевого (рН = 4,4).

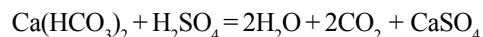
Для анализа тёмноокрашенных вытяжек титрование с использованием индикаторов не применяют.

Таким образом, определение щёлочности, обусловленной нормальными карбонатами, проводится титрованием водной вытяжки серной кислотой до pH = 8,3 в присутствии фенолфталеина. Происходит нейтрализация карбонат-иона до гидрокарбонат-иона:



Из уравнений видно, что карбонат натрия оттитровывается лишь наполовину, а появление в растворе иона HCO_3^- снижает pH раствора и обесцвечивает фенолфталеин.

Определение общей щёлочности проводится титрованием водной вытяжки серной кислотой до pH 4,4 в присутствии метилоранжа. Происходит нейтрализация гидрокарбонат-иона:



Для определения щёлочности берут 20–50 см³ водной вытяжки, помещают в коническую колбу на 250 см³, прибавляют 2–5 капель фенолфталеина и при появлении малиновой окраски (указывает на присутствие нормальных карбонатов) вытяжку оттитровывают 0,02 н. серной кислотой до обесцвечивания окраски индикатора. Количество эквивалентов карбонат-иона ($C_{\text{CO}_3^{2-}}$, ммоль-экв в 100 г почвы) вычисляют по формуле

(54)

где V – объём 0,02 н. раствора H_2SO_4 , израсходованного на титрование вытяжки до pH 8,3, см³; 2 – коэффициент, учитывающий, что при pH 8,3 карбонат-ион оттитрован наполовину; N – концентрация раствора серной кислоты; $m_{\text{п}}$ – навеска почвы, соответствующая объёму водной вытяжки, взятой для анализа, г; 100 – коэффициент пересчёта на 100 г почвы.

Массовую долю карбонат-иона в почве (w_1 , %) вычисляют по формуле

$$w_1 = C_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot 0,030, \quad (55)$$

где 0,030 – коэффициент пересчёта в проценты.

Определение общей щёлочности можно проводить в той же колбе, в которой определяли количество нормальных карбонатов в присутствии фенолфталеина. В колбу добавляют 3–5 капель метилового оранжевого и титруют 0,02 н. раствором серной кислоты до перехода окраски от жёлтой к оранжевой.

Количество эквивалентов гидрокарбонат-иона ($C_{\text{HCO}_3^-}$, ммоль-экв в 100 г почвы) рассчитывают по формуле

(56)

где V_1 – объём раствора серной кислоты, израсходованный на титрование пробы от pH = 8,3 до pH = 4,4, см³.

Массовую долю гидрокарбонат-иона в почве (w_2 , %) находят по формуле

$$w_2 = C_{\text{HCO}_3^-} \cdot 0,061, \quad (57)$$

где 0,061 – коэффициент пересчёта в проценты.

Общую щёлочность анализируемой почвы (C , ммоль/100 г) вычисляют по формуле (58), а массовую долю – по формуле (59):

$$C = \frac{N \cdot (V_1 + V) \cdot 100}{m_{\text{п}}}; \quad (58)$$

$$C_{\text{HCO}_3^-} = \frac{2NV_1 + 1000}{m_{\text{п}}} + \text{CO}_2, \quad w = C \cdot 0,061, \quad (59)$$

где w – общая щёлочность, % к массе почвы.

2.5. Определение содержания хлорид-ионов в водной вытяжке

Данный анализ выполняется методом прямой ионометрии.

Сущность метода заключается в определении разности потенциалов хлоридного ионоселективного электрода и электрода сравнения, значение которой зависит от концентрации хлорид-иона в растворе.

В качестве вспомогательного электрода используют насыщенный хлорсеребряный электрод. Для предотвращения загрязнения анализируемого раствора хлоридом калия из солевого контакта вспомогательного электрода применяют переходную электролитическую ячейку, заполненную 1 М раствором нитрата калия.

Подготовка электродов к работе

Новый ионоселективный электрод промывают дистиллированной водой и заполняют раствором хлорида калия с концентрацией 0,1 моль/дм³.

Затем ввинчивают в корпус хлорсеребряный полуэлемент и помещают электрод на 24 ч в раствор хлорида калия с концентрацией 0,0001 моль/дм³. Вспомогательный электрод готовят в соответствии с заводской инструкцией, затем готовят электролитическую ячейку, заполненную раствором нитрата калия с концентрацией 1 моль/дм³. После этого электрод отмывают в дистиллированной воде, затем откалибровывают по контрольным растворам.

Перед началом работы строят калибровочный график. Для этого используют серию эталонных растворов хлорида калия с концентрациями: 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴, 10⁻⁵ моль/дм³. Электродную пару погружают в стандартные растворы и определяют ЭДС с помощью иономер-метра или рН-метра в милливольтках. Измерение начинают с раствора хлорида с концентрацией 0,0001 моль/дм³. Показания прибора считывают не ранее чем через 2 мин после погружения электродов в раствор, после прекращения заметного дрейфа стрелки или показания прибора.

После каждого измерения электродную пару промывают дистиллированной водой, промокают фильтровальной бумагой и только потом погружают в следующий раствор для определения ЭДС.

По результатам определения ЭДС в растворах сравнения на миллиметровой бумаге строят калибровочный график. По оси абсцисс откладывают значения рСl растворов сравнения, а по оси ординат – соответствующие им показания прибора.

Для определения хлорид-ионов в почве используют водную вытяжку, подготовленную по пункту 2.2. После измерения ЭДС в стандартных растворах электродную пару промывают дистиллированной водой, промокают фильтровальной бумагой и только потом погружают в анализируемую вытяжку для определения ЭДС. Температура анализируемых вытяжек и растворов сравнения должна быть одинаковой.

По результатам определения ЭДС и калибровочному графику определяют рСl в водной вытяжке.

Массовую долю хлорид-ионов в почве (w_x , %) вычисляют по формуле

(60)

где M – молярная масса хлора, г/моль; V – объём водной вытяжки, см³; m – масса почвы, взятой для анализа, г; 100 – переводной коэффициент в проценты; 1000 – переводной коэффициент из дм³ в см³.

2.6. Определение содержания сульфат-иона в водной вытяжке

Для определения сульфат-иона в водной вытяжке используют турбидиметрический метод анализа.

Метод основан на осаждении сульфат-иона хлоридом бария и определении его в виде взвеси сульфата бария по измерению интенсивности помутнения раствора. В качестве стабилизатора взвеси используют поливиниловый спирт или глицерин.

Для построения калибровочного графика подготавливают стандартные растворы. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают указанные в табл. 27 объёмы раствора сульфата натрия 0,2 н., доводят их до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Растворы хранят в склянках с притертыми пробками не более 1 месяца.

Таблица 27

Приготовление стандартных растворов для построения калибровочного графика

Характеристика раствора	Номер стандартного раствора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объём раствора сульфата натрия с концентрацией 0,2 н. см ³ · М	0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10	12
Концентрация иона сульфата в пересчёте на 100 г почвы, ммоль	0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10	12

$$w_x = \frac{10^{-pCl} \cdot M}{1000 \cdot m} \cdot V$$

Растворы используют для калибровки фотоэлектроколориметра в день проведения анализа. Для этого отбирают пипеткой по 1 см³ каждого стандартного раствора и помещают их в пробирки. Далее приливают по 10 см³ рабочего осаждающего раствора, тщательно перемешивают и оставляют на 10 мин. После этого анализируемый раствор помещают в кювету с толщиной пропускающего слоя 10 мм и измеряют его оптическую плотность относительно раствора сравнения № 1 (по табл. 27) при длине волны 520 нм (или используют светофильтр с максимумом светопропускания в области 500–540 нм). Перед фотометрированием анализируемые растворы в колбах взбалтывают.

По результатам фотометрирования стандартных растворов строят калибровочный график на миллиметровой бумаге. По оси абсцисс откладывают концентрации иона сульфата в растворах сравнения в пересчёте на миллимоли в 100 г почвы, а по оси ординат – соответствующие

им показания фотоэлектроколориметра. Калибровочный график вклеивают в отчёт по работе.

Для анализа используют водную вытяжку, приготовленную по пункту 2.2. Отбирают пипеткой 1 см³ водной вытяжки из почвы, помещают в пробирку. К пробе приливают 10 см³ рабочего осаждающего раствора, тщательно перемешивают и оставляют на 10 мин. После этого анализируемый раствор помещают в кювету с толщиной пропускающего слоя 10 мм и измеряют его оптическую плотность относительно раствора сравнения № 1 (по табл. 27) при длине волны 520 нм (или используют светофильтр с максимумом светопропускания в области 500–540 нм). Перед фотометрированием анализируемые растворы в колбах взбалтывают. Взвесь оптически устойчива в течение 7 ч. При необходимости возможно пропорциональное изменение объёмов пробы вытяжки, растворов сравнения и осаждающего раствора.

По величине оптической плотности на калибровочном графике определяют количество эквивалентов сульфат-иона в анализируемой вытяжке.

Массовую долю сульфат-иона в почве (w_c , %) вычисляют по формуле

(61)

где C – количество сульфат-иона, найденное по калибровочному графику, ммоль/100 г почвы; M – молярная масса сульфат-иона, г/моль; 1000 – коэффициент пересчёта из ммоль в моль.

За результат анализа принимают значение единичного определения сульфат-иона.

Результат анализа выражают в миллимолях в 100 г почвы с округлением до первого десятичного знака и в процентах с округлением до второго десятичного знака.

2.7. Выводы по работе

После проведения анализов, пользуясь табл. 28, можно установить степень засоленности почвы.

Химизм засоления почвы определяется по соотношению количества ионов, выраженных в единицах – мг·экв. Так:

– хлоридное, сульфатно-хлоридное засоление имеет место при соотношении $Cl^- : SO_4^{2-} > 1$ и $pH < 8,5$;

– хлоридно-сульфатное – = 1–0,2 и $pH < 8,5$;

– сульфатное – < 0,2 и $pH < 8,5$;

– хлоридно-содовое, содово-хлоридное – > 1, $pH > 8,5$,

$HCO_3^- > SO_4^{2-}$;

– сульфатно-содовое, содово-сульфатное – $Cl^- : SO_4^{2-} < 1$, $pH > 8,5$,

$HCO_3^- \approx SO_4^{2-}$;

– сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатное – $pH \leq 8,5$, $HCO_3^- > Cl^-$, $HCO_3^- > SO_4^{2-}$.

Таблица 28

Определение степени засоленности почв

Степень засоленности почвы	% к абсолютно сухой почве			
	Плотный остаток	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Для хлоридного и сульфатно-хлоридного засоления				
Незасоленные	<0,3	<0,01	–	–
Слабозасоленные	0,3–0,5	0,01–0,05	–	–
Среднезасоленные	0,5–1,0	0,05–0,10	–	–
Сильнозасоленные	1,0–2,0	0,1–0,2	–	–
Солончаки	>2,0	>0,2	–	–
Для сульфатного и хлоридно-сульфатного засоления				
Незасоленные	<0,3	<0,01	<0,1	–
Слабозасоленные	0,3–1,0	0,01	0,1–0,4	–
Среднезасоленные	1,0–2,0	0,05	0,4–0,6	–
Сильнозасоленные	2,0–3,0	0,05	0,6–0,8	–
Солончаки	>3,0	–	>0,8	–
Для содового и смешанного засоления				
Незасоленные	<0,2	<0,01	<0,02	<0,06
Слабозасоленные	0,2–0,5	0,01	0,02–0,05	0,1–0,2
Среднезасоленные	0,5–0,6	0,01	0,05–0,1	0,2–0,3
Сильнозасоленные	0,6–0,7	0,02	0,1–0,2	0,3–0,4
Солончаки	0,7–1,0	>0,02	>0,2	>0,4

Общее содержание легкорастворимых солей в почвах колеблется в очень широких пределах – от тысячных долей процента до 3–5% (иногда до 30%) массы сухой почвы. Это зависит от природных условий и культуры земледелия. Установлено, что максимальное общее содержание легкорастворимых солей, при котором растут культурные растения, не должно превышать 0,5–1,0% массы сухой почвы. Однако вредное влияние солей на качество урожая сказывается уже при количестве солей около 0,1%. Причём не все соли действуют одинаково на растения. Наиболее вредными являются карбонаты, хлориды и сульфаты натрия. Поэтому максимально допустимое содержание в почве соды – 0,005%.

Вредность указанных солей убывает в соотношении 10:3:1. Для использования засоленных почв в сельском хозяйстве необходимо проводить специальные работы, например промывку, дренаж, орошение и др.

Вопросы для самоконтроля

1. Охарактеризуйте минеральный и органический состав почвы.
2. Что понимают под засоленностью почвы?
3. Что такое первичная и вторичная засоленность? Назовите причины её возникновения.
4. К каким негативным последствиям приводит засоление почвы?
5. Зачем необходимо знать степень засоления почвы?
6. Какими показателями характеризуют засоленность почвы?
7. Зачем определяют рН солевой вытяжки почвы?
8. Как классифицируются почвы по уровню кислотности и щёлочности?
9. В чём заключается сущность метода определения рН солевой вытяжки почвы?
10. Охарактеризуйте подготовку и отбор пробы почвы для определения рН.
11. Что понимают под сухим и прокалённым остатком водной вытяжки из почвы? Наличие каких веществ в почве они характеризуют?
12. Что понимают под щёлочностью почвы?
13. В чём заключается сущность метода определения щёлочности почвы?
14. Каким методом определяют содержание хлорид-ионов в водной вытяжке из почвы в лабораторных условиях? Охарактеризуйте сущность метода.
15. Каким методом определяют содержание сульфат-ионов в водной вытяжке из почвы в лабораторных условиях? На чём основан метод?
16. Как классифицируют почвы по степени засоления?
17. Как классифицируют почвы по качеству засоления?

Лабораторная работа № 12

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТОВ В ПОЧВЕ

Цель работы – оценить качество исследуемой почвы по содержанию в ней нитратов, определённых ионометрическим методом.

Приборы, посуда. Иономер или рН-метр; ионоселективный нитратный электрод; электрод сравнения (хлорсеребряный, насыщенный раствором хлорида калия) типа ЭВЛ-1МЗ-ГОСТ 5.1582-72; мешалка или встряхиватель; колбы мерные на 100 см³; пипетки на 5, 10 см³; стаканы химические вместимостью 50 см³.

Приготовление реактивов

Алюмокалиевые квасцы $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 1%-ный раствор. 10 г алюмокалиевых квасцов, взвешенных с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят до метки на колбе дистиллированной водой, перемешивают.

Нитрат калия (KNO_3), стандартный раствор 0,1 М ($\text{pNO}_3 = 1$). 10,1102 г нитрата калия, высушенного до постоянной массы при температуре 105 °С, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в небольшом количестве 1%-ного раствора алюмокалиевых квасцов, доводят до метки на колбе алюмокалиевыми квасцами, перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. При появлении мути или осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

Нитрат калия (KNO_3), стандартный раствор 0,01 М ($\text{pNO}_3 = 2$). 5 см³ 0,1 М раствора нитрата калия помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки на колбе алюмокалиевыми квасцами. Раствор используют свежеприготовленным.

Нитрат калия (KNO_3), стандартный раствор 0,001 М ($\text{pNO}_3 = 3$). 5 см³ 0,01 М раствора нитрата калия помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки на колбе алюмокалиевыми квасцами. Раствор используют свежеприготовленным.

Нитрат калия (KNO_3), стандартный раствор 0,0001 М ($\text{pNO}_3 = 4$). 5 см³ 0,001 М раствора нитрата калия помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки на колбе алюмокалиевыми квасцами. Раствор используют свежеприготовленным.

Приэлектродный раствор. 10,11 г нитрата калия (KNO_3) и 0,37 г хлорида калия (KCl), взвешенных с погрешностью не более 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и растворяют в дистиллированной воде, доводя объём до метки.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. При появлении мути или осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

1. Общие сведения

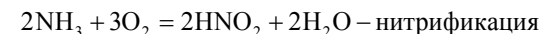
По существующим оценкам, в нашей стране до 90% пахотных земель нуждается в добавлении минеральных азотных удобрений. Однако широкое их применение таит и ряд негативных последствий, обусловленных большой подвижностью соединений азота. Нитраты легко вымываются из почвы и загрязняют поверхностные и грунтовые воды. Происходит эвтрофикация воды в поверхностных водоёмах, приводящая к чрезмерному разрастанию водорослей, что в конечном итоге нарушает кислородный режим водоёма и вызывает гибель гидробионтов.

Внесение больших доз нитратов при несбалансированности по фосфору, калию и др. приводит к накоплению нитратов в растениях. Содержание нитратов в растениях выше 0,5% представляет потенциальную опасность отравления животных. В кишечнике нитраты способны под действием бактерий переходить в нитриты, которые характеризуются значительной токсичностью. Они способны соединяться с гемоглобином крови, переводя его в метгемоглобин, препятствующий переносу кислорода кровеносной системой. Это заболевание называется *метгемоглобемией*.

Из нитратов могут образовываться нитрозамины, обладающие канцерогенными свойствами.

Необходимо учитывать, что попадание нитратов в организм человека обусловлено не только применением селитры в качестве азотного удобрения. Это возможно в результате применения любых (практически всех) азотсодержащих веществ для обработки почвы, будь то удобрение, пестициды либо гербициды. Так, например, мочевины и её производные достаточно широко используются в сельском хозяйстве в качестве азотного удобрения и химических средств защиты растений. Сама мочевины малотоксична и не накапливается в организме, однако способна влиять на качественные показатели воды, попадая из почвы в водоёмы. В условиях природных водоёмов под действием фермента уреазы протекает гидролиз мочевины.

Продуктом гидролиза является аммиак, способный окисляться до нитратов и нитритов.



Далее процессы в водоёме развиваются по описанной выше схеме.

В связи с широким применением азотсодержащих веществ в сельском хозяйстве возникла проблема контроля содержания нитратов в почве и в растительной продукции. Полученные данные необходимы для составления рекомендаций и нормативов по применению удобрений и для осуществления мер по охране окружающей среды.

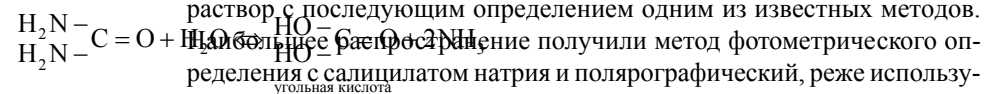
2. Характеристика методов определения нитратов в почве

Существует несколько методов количественного определения нитратов в почве. Все они основаны на предварительном извлечении их в раствор с последующим определением одним из известных методов. Наибольшее распространение получили метод фотометрического определения с салицилатом натрия и полярографический, реже используются методы с восстановлением нитратов до аммиака и нитритов. С появлением ионоселективных электродов широкое применение получил ионометрический метод.

Метод основан на извлечении нитратов из почвы 1%-ным раствором алюмокалиевых квасцов или 1 н. раствором сульфата калия при соотношении массы пробы почвы и объёма раствора 1:2,5 и последующем определении нитрат-ионов в вытяжке с помощью ионоселективного электрода.

Нижний предел обнаружения – 2,0 мкг/кг почвы, измеряемые концентрации нитратов в почве – 2,0–500 мг/кг. Определению не мешает присутствие хлорид-ионов (до 130 мг/кг).

Пробы почвы анализируют в состоянии естественной влажности, но не более чем через 5 ч после их отбора, или доводят до воздушно-сухого состояния путём подсушивания при температуре до 40°C. Допускается хранение проб в состоянии естественной влажности не более двух суток при температуре 1–5°C, после чего они должны быть проанализированы или высушены.



Пробы в воздушно-сухом состоянии измельчают, пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм и помещают в коробки или пакеты. Пробу на анализ из коробки отбирают шпателем или ложкой, предварительно перемешав почву на всю глубину коробки. Из пакетов пробу высыпают на ровную поверхность, тщательно перемешивают, распределяют слоем не более 1 см и отбирают для анализа не менее чем из пяти точек пробу массой 20,0 г.

Пробу в состоянии естественной влажности тщательно перемешивают, распределяют слоем толщиной не более 1 см на ровной поверхности и отбирают для анализа не менее чем из десяти точек пробу массой 20,0 г. Аналогично отбирают для определения влажности пробу массой 5–10 г.

3. Порядок выполнения работы

Подготовка электродов к работе

Новый ионоселективный электрод промывают дистиллированной водой и ополаскивают приэлектродным раствором. Затем электрод заполняют приэлектродным раствором и выдерживают в течение 24-х часов в растворе концентрации NO_3^- 0,1 моль/дм³. После этого электрод помещают на 10 мин в дистиллированную воду, промокают фильтровальной бумагой и проверяют его работу, используя стандартные растворы.

В перерывах между работой электрод хранят в растворе концентрации нитрат-ионов 0,1 моль/дм³.

Построение калибровочного графика

Для калибровки используют раствор нитрата калия следующих концентраций: 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} моль/дм³.

При измерении электродную пару погружают в стандартные растворы, начиная с меньшей концентрации, и определяют ЭДС в милливольтгах. Электроды перед погружением в контрольные растворы нитрата калия тщательно промывают дистиллированной водой и подсушивают фильтровальной бумагой. Показания прибора считывают после прекращения заметного их дрейфа.

По полученным значениям строят калибровочный график на миллиметровой бумаге в координатах ЭДС (мВ) – pNO_3 , представляющий собой прямую. Крутизна электродной характеристики составляет 45 ± 3 мВ/ pNO_3 при температуре 25°C. При построении калибровочного графика масштаб выбирают такой, чтобы длина оси абсцисс была равна 20 см, оси

ординат – 15–20 см. Калибровочный график строят по результатам единичных определений, затем его вклеивают в отчёт по работе.

Анализ исследуемых проб почвы

Пробы почвы анализируют в состоянии естественной влажности или доводят их до воздушно-сухого состояния путём высушивания при температуре 40°C.

Пробу в воздушно-сухом состоянии пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм, а затем проводят анализ. Для этого 20 г пробы взвешивают на технических весах с точностью до 0,1 г и переносят в стеклянный стакан. К пробе приливают 50 см³ алюмокалиевых квасцов (1%-ный раствор), устанавливают стакан на магнитную мешалку (или встряхиватель) и перемешивают содержимое в течение 3 мин. Затем в полученной суспензии измеряют активность нитрат-иона. Электродную пару погружают в суспензию и считывают показания прибора после прекращения заметного их дрейфа. Содержание нитрат-ионов находят по градуировочному графику в единицах pNO_3 . Затем по этой величине с помощью табл. 29 определяют массовую долю азота нитратов в почве (C_1 , мг/кг) или по формуле

$$C_1 = \frac{10^{-\text{pNO}_3} \cdot M \cdot V \cdot 1000}{m_n}, \quad (62)$$

где M – молярная масса азота, г/моль; V – объём экстрагируемого раствора, см³; m_n – масса навески почвы, взятой для анализа, г.

При анализе проб в состоянии естественной влажности результат пересчитывают на сухую почву, умножая его на коэффициент K_1 и K_2 , которые учитывают долю влаги в почве и увеличение объёма экстрагирующего раствора, взаимодействующего с анализируемой пробой, за счёт содержащейся в почве влаги, которые вычисляют по формулам:

$$K_1 = \frac{100}{100 - W}, \quad (63)$$

где W – массовая доля влаги в анализируемой почве, %;

$$K_2 = \frac{100}{100 - \frac{W}{2,5}} = \frac{250}{250 - W}, \quad (64)$$

где 2,5 – соотношение массы пробы почвы и объёма экстрагирующей жидкости.

Таблица 29

Пересчёт pNO_3 в массовую долю азота нитратов в почве (мг/кг)

pNO_3	Сотые доли, pNO_3									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
2,5	109	107	105	102	100	97,7	95,5	93,3	91,2	89,1
2,6	87,1	85,1	83,2	81,3	79,4	77,6	75,9	74,1	72,4	70,8
2,7	69,2	67,6	66,1	64,6	63,1	61,7	60,3	58,9	57,5	56,2
2,8	55,0	53,7	52,5	51,3	50,0	49,0	47,9	46,8	45,7	44,7
2,9	43,6	42,7	41,7	40,7	39,8	38,9	38,0	37,2	36,3	35,5
3,0	34,7	33,9	33,1	32,4	31,6	30,9	30,2	29,5	28,8	28,2
3,1	27,5	26,9	26,3	25,7	25,1	24,6	24,0	23,4	22,9	22,4
3,2	21,9	21,4	20,9	20,4	20,0	19,5	19,1	18,6	18,2	17,8
3,3	17,4	17,0	16,6	16,2	15,9	15,5	15,1	14,8	14,5	14,1
3,4	13,8	13,5	13,2	12,9	12,6	12,3	12,0	11,8	11,5	11,2
3,5	11,0	10,7	10,5	10,2	10,0	9,8	9,6	9,3	9,1	8,9
3,6	8,7	8,5	8,3	8,1	7,9	7,8	7,6	7,4	7,2	7,1
3,7	6,9	6,8	6,6	6,5	6,3	6,2	6,0	5,9	5,8	5,6
3,8	5,5	5,4	5,2	5,1	5,0	4,9	4,8	4,7	4,6	4,5
3,9	4,4	4,3	4,2	4,1	4,0	3,9	3,8	3,7	3,6	3,5
4,0	3,5	3,4	3,3	3,2	3,2	3,1	3,0	3,0	2,9	2,8

Для определения массовой доли влаги в почве (W , %) навеску почвы помещают в фарфоровые стаканчики. Для глинистых, высокогумусных почв с высокой влажностью навеска составляет 15–20 г, для легких почв с невысокой влажностью – 40–50 г. Стаканчик с пробой вместе с крышкой помещают в сушильный шкаф. Нагревают при $105 \pm 2^\circ\text{C}$. Песчаные почвы высушивают в течение трёх часов, остальные – в течение пяти часов. Последующие высушивания проводят в течение одного часа для песчаных почв и двух часов для остальных почв.

После каждого высушивания стаканчики с почвой закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с погрешностью не более 0,01 г. Высушивание проводят до постоянной массы, расчёт выполняют по формуле

$$W = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m - m_2}, \quad (65)$$

где m – масса пробы с бюксом до высушивания, г; m_1 – масса пробы с бюксом после высушивания, г; m_2 – масса пустого бюкса, г.

Массовую концентрацию азота нитратов в пересчёте на сухую почву (C , мг/кг) определяют по формуле

$$C = C_1 \cdot K_1 \cdot K_2, \quad (66)$$

где C_1 – массовая концентрация азота нитратов во влажной почве, мг/кг.

За результат анализа принимают значение единичного определения. Результат анализа выражают в миллионных долях (миллиграммов на 1 кг почвы) с округлением до первого десятичного знака.

Допускается относительное отклонение от среднего арифметического результатов повторных анализов на 20%.

Полученные результаты сравнивают с санитарно-гигиеническими нормативами и делают вывод о пригодности исследуемой пробы почвы к использованию.

Вопросы для самоконтроля

1. Почему минеральные удобрения становятся основной причиной загрязнения почвы нитратами? К каким негативным последствиям это приводит?
2. Какие методы получили наибольшее распространение для определения содержания нитратов в почве? Назовите их особенность, связанную с применением для контроля почвы.
3. На чём основан ионометрический метод определения нитратов в почве?
4. Охарактеризуйте особенности отбора и подготовки почвы к анализу.
5. В каких координатах строят калибровочный график в лабораторной работе?
6. Как осуществляется пересчёт полученного результата на абсолютно сухую почву?
7. Какие показатели нормируют содержание загрязняющих веществ в почве? Охарактеризуйте их.

Лабораторная работа № 13
ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАКОПЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
ЛИСТЬЯМИ РАСТЕНИЙ

Цель работы – оценить качество атмосферного воздуха по накоплению листьями растений тяжёлых металлов.

Приборы, посуда и реактивы:

По пункту 3.1: аналитические весы; разновесы; муфельная печь; тигельные щипцы; электроплитка с закрытой спиралью, фарфоровые тигли; эксикатор; спирт этиловый; дистиллированная вода; хлорид кальция; соляная кислота.

По пунктам 3.2 и 3.3: ФЭК, мерные колбы вместимостью 50 и 100 см³; конические колбы на 50 см³; пипетки на 1, 2, 5 и 20 см³.

По пункту 3.7: атомно-абсорбционный спектрофотометр; баллон с ацетиленом и редуктором; муфельная печь; шкаф сушильный; плитка электрическая; потенциометр с термопарой (или термометр на 500°С); тигельные щипцы; тигли фарфоровые; чашки стеклянные диаметром 50 мм; воронки стеклянные диаметром 50 мм; бутылки полиэтиленовые на 25 см³; пробирки градуированные с притертыми пробками на 10 см³; пипетки на 1, 2, 10, 50 и 100 см³; микропипетки на 10, 20, 50, 100, 500 и 1000 мкл со сменными наконечниками; цилиндры мерные на 25 и 250 см³; колбы мерные на 25, 50, 100, 250, 500 и 1000 см³; стаканы термостойкие на 25, 50 и 250 см³; груша резиновая.

Приготовление реактивов

По пункту 3.1:

Соляная кислота (HCl), раствор 1:1. Смешивают равные объёмы концентрированной соляной кислоты (12,14 моль/дм³; 37,23% мас.; плотность 1,19 г/см³) и дистиллированной воды, осторожно приливая кислоту в воду.

Соляная кислота (HCl), 0,1 М раствор. Разбавляют 8,5 см³ концентрированной HCl (12,14 моль/дм³; 37,23% мас.; плотность 1,19 г/см³) дистиллированной водой до 1 дм³. Раствор можно приготовить и из стандарт-титра: содержимое одной ампулы стандарт-титра соляной кислоты количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, заполненную на S дистиллированной водой, перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Соляная кислота (HCl), 0,001 М раствор. 5 см³ 0,1 М раствора соляной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

По пунктам 3.2, 3.3, 3.4: приготовление реактивов ведётся аналогично, как в лабораторной работе № 9.

По пункту 3.5:

Бидистиллированная или деионизированная вода.

Азотная кислота (HNO₃), концентрированная (15,7 моль/дм³; 69,8% мас.; плотность 1,42 г/см³).

Хлорная кислота (HClO), концентрированная.

Пероксид водорода (H₂O₂), концентрированный.

Азотная кислота (HNO₃), 1%-ный раствор. В мерную колбу вместимостью 250 см³ наливают приблизительно 200 см³ бидистиллированной воды и аккуратно добавляют 3,6 см³ концентрированной азотной кислоты (15,7 моль/дм³; 69,8% мас.; плотность 1,42 г/см³), перемешивают и доводят до метки бидистиллированной водой.

Стандартный раствор свинца с концентрацией 100 мкг/см³. 1,599 г Pb(NO₃)₂ помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят до метки 1%-ной азотной кислотой. Раствор можно хранить в течение 6 месяцев.

1. Общие сведения

К тяжёлым металлам относится группа химических элементов, имеющих плотность более 5 г/см³. Такое разделение заимствовано из технической литературы, где металлы классифицируются на легкие и тяжёлые. В биологической классификации к тяжёлым металлам относят металлы с относительной атомной массой более 40. Некоторые авторы к тяжёлым металлам относят химические элементы с атомной массой более 50 и плотностью более 6 г/см³.

Термин «тяжёлые металлы» не совсем точен, так как по своей атомной массе и плотности некоторые из них не могут считаться «тяжёлыми». Не всегда их по плотности можно отнести и к металлам, например, мышьяк. Однако под этим термином подразумевают все металлы периодической системы кроме тех, которые находятся в I и II группах.

Известно несколько «рядов опасности» ионов металлов. Один из наиболее опасных рядов для биосферы следующий (по латинскому алфавиту):

Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, V, Zn.

Все перечисленные выше металлы входят в состав горных пород, почв, природных вод. Содержание их не превышает 0,14% общей массы земной коры. Металлы хотя и присутствуют в живых организмах в ничтожно малом количестве, но играют весьма важную роль, входя в состав биологически активных веществ, регулирующих нормальную жизнедеятельность организма. Но в то же время все без исключения металлы могут оказывать отрицательное воздействие на организмы, если концентрация их доступных форм превышает определённые пределы. Это связано с тем, что действие любых химических веществ носит дозовый характер. Поэтому термин «тяжёлые металлы» применяют в негативном плане, а термин «микроэлементы» – по отношению к физиологически полезным.

Большое потребление и необходимая для этого переработка материальных ресурсов являются главной причиной накопления в биосфере металлов. Считается, что если добыча данного элемента опережает его естественный перенос в геохимическом цикле в 10 раз, то такой элемент уже следует рассматривать как загрязняющее вещество. Эта норма многократно превышена по отдельным металлам.

Пути техногенного рассеяния металлов многообразны. Важнейшими из них являются:

- выброс при высокотемпературных технологических процессах (из плавильных печей при производстве стали или сплавов цветных металлов, при обжиге цементного сырья, процессы сжигания природного топлива (угля, нефти, торфа и других горючих ископаемых));
- орошение водами с повышенным содержанием тяжёлых металлов;
- внесение осадков бытовых сточных вод в почвы в качестве удобрения;
- вторичное загрязнение вследствие выноса тяжёлых металлов из отвалов рудников или металлургических предприятий водными или воздушными потоками;
- поступление больших количеств тяжёлых металлов при постоянном внесении высоких доз органических, минеральных удобрений и пестицидов, содержащих тяжёлые металлы;
- выбросы автомобильного транспорта, работающего на этилированном бензине.

По этой причине сейчас в атмосфере Земли таких металлов, как золото, кадмий, свинец, олово, селен, теллур, имеется в тысячу раз больше, чем было бы в обычных естественных условиях. В окружении крупных промышленных объектов сформировались техногенные биогеохимические провинции (аномалии) с высоким содержанием тяжёлых металлов в атмос-

фере, воде, почве, растительности, простирающиеся на десятки километров. Фоновое содержание и ПДК металлов в атмосфере представлены в табл. 30.

Таблица 30

Фоновое содержание и ПДК тяжёлых металлов в атмосфере

Металл	Фоновая концентрация, мкг/м ³	ПДК, мкг/м ³
Ртуть	0,001–0,08	0,3
Кадмий	0,005–0,05	1,0
Свинец	0,006	0,3

Основная масса техногенно рассеянных металлов, хотя и выбрасывается в воздух, очень быстро поступает на поверхность почвы. Именно в почве аккумулируются металлы-загрязнители и здесь начинается их дифференциация. Значительная часть металлов включается в почвообразовательный процесс (сорбируется почвенным поглощающим комплексом, связывается с органическим веществом, перераспределяется по профилю и т. п.). Некоторая часть поглощается растительностью, вовлекается в водную миграцию и выносится с поверхностным и грунтовым стоком. В результате образуются техногенные геохимические аномалии тяжёлых металлов.

Своеобразные техногенные аномалии образуются вдоль автомагистралей, где происходит сильное загрязнение свинцом и в меньшей степени кадмием, цинком и другими металлами. Ширина придорожных аномалий свинца в почве достигает 100 м и более. Наиболее сильно загрязнена свинцом растительность на расстоянии до 10 м от края шоссе. Концентрация свинца в растительности закономерно меняется по высоте. Максимум приходится на интервал 1–2 м над уровнем земли.

Значительное поступление тяжёлых металлов в воздушный бассейн обуславливает формирование в зонах воздействия источников загрязнения весьма контрастных атмосферно-химических аномалий.

Сравнение двух важнейших техногенных геохимических процессов – сжигание минерального топлива и добыча полезных ископаемых показало, что масса марганца, никеля, хрома, серебра, распыляемых при сжигании угля, близка к величине их добычи. Отдельные металлы рассеиваются таким путём в значительно большем количестве, чем добываются: молибден – в 3 раза, мышьяк – в 7, уран, титан – в 10, кобальт – в 14, ртуть – в 50, ванадий – в сотни, германий – в тысячи раз. Следовательно, с золой минерального топлива в окружающую среду выделяются миллионы тонн различных металлов, поэтому не металлургическое производство, а сжигание угля – главный источник рассеивания металлов.

организма, поступая в него в малых количествах. Недостаток того или иного необходимого для растения микроэлемента в почве вызывает серьёзные нарушения обмена веществ и приводит к заметному снижению урожая и качества продукции. Растения от недостатка функциональных элементов часто страдают различными болезнями. Установлено, что недостаток железа приводит к хлорозу, недостаток меди – к заболеванию злаковых зерновых культур «белой чумой», недостаток молибдена – к «клевероутомлению» и т. д.

Анализ золы различных частей растений показывает, что наибольшее количество тяжёлых металлов содержится в корнях, затем в стеблях и листьях и, наконец, в семенах, клубнях, корнеплодах, т. е. растение обладает определённой защитной системой по отношению к токсикантам.

Коэффициент, выражающий содержание металлов в листьях растений в условиях загрязнения ими среды к его фоновому уровню, позволяет сопоставить увеличение количества накопленных элементов у разных видов. Именно поэтому данная величина показательна как критерий пригодности вида для мониторинга загрязнения среды тяжёлыми металлами. Наиболее информативными видами в отношении загрязнения среды являются:

- железом – клён ложноплатановый, рябина обыкновенная, ива белая;
- марганцем – абрикос обыкновенный, клён ложноплатановый, робиния лжеакация;
- цинком – орех грецкий, бузина черная, ясень обыкновенный;
- хромом – рябина обыкновенная, абрикос обыкновенный, тополь канадский;
- свинцом – вяз мелколистный, бузина черная, абрикос обыкновенный.

Отмечено заметное возрастание содержания тяжёлых металлов в зерне культур, выращенных вблизи алюминиевого завода, теплоцентрали, автострады.

Содержание тяжёлых металлов в продуктах наземного происхождения различно в разных регионах и зависит от их фонового содержания в окружающей среде. Кроме того, установлено, что растения, овощи и фрукты в различной степени способны накапливать токсичные металлы. Например, отмечено, что в клубнях картофеля, выращенного на поле вблизи шоссе, содержание свинца в 26 раз выше, чем на фоновом участке. В зёрнах пшеницы и ячменя, выращенного в придорожных зонах, концентрация этого металла превышает фоновый уровень в 5–8 раз.

Естественные уровни содержания свинца в растениях лежат в пределах 0,1–10 мг/кг, в сельскохозяйственных культурах, используемых в пищу, – 1–5 мг/кг сухой массы. По установленным нормам ежедневное поступление свинца не должно превышать 0,04 мг на 1 кг массы человека.

Концентрация ртути у большинства растений колеблется в пределах 0,01–0,2 мг/кг сухого вещества. Фоновый уровень ртути для фруктов, овощей, зерновых чаще всего находится в пределах 10–50 мкг/кг, для всех мясопродуктов – 10–200 мкг/кг. Если в продуктах обнаруживаются более высокие концентрации ртути, то можно полагать, что экосистема загрязнена этим элементом.

Установлено, что основным путём поступления тяжёлых металлов в организм человека являются пища и напитки, причём с пищей их поступает около 90%. Необходимым звеном в пищевой цепочке являются растения, из которых люди получают необходимое количество микроэлементов.

Для предотвращения последствий загрязнения тяжёлыми металлами пищевых продуктов и напитков во многих странах законодательно регулируется предельное содержание (предельно допустимая концентрация – ПДК) токсичных металлов в основных продуктах питания

(табл. 32). В число обязательных компонентов пищевых продуктов, подлежащих контролю, входят следующие элементы: ртуть, свинец, кадмий, медь, цинк, железо, мышьяк.

Элемент	Продукты питания						
	рыбные	вергаемых мясные чины	контроль восьми наиболее опасных элементов	контроль для пищевой промышленности	овощи	фрукты	и международной торговли, включая вино, пиво
Ртуть	0,5	0,03	0,005	0,01	0,02	0,01	0,005
Кадмий	0,1	0,05	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02
Свинец	1	0,5	0,05	0,2	0,5	0,4	0,4
Медь	10	5	0,5	5	10	10	5
Цинк	40	40	5	25	10	10	10
Железо	30	50	5	30	30	30	15
Хром	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1

ПДК некоторых тяжёлых металлов в основных группах пищевых продуктов (мкг/кг сырого продукта)

Таблица 32

Среди множества загрязнителей окружающей среды тяжёлые металлы занимают одно из первых мест по степени опасности для челове-

2. Биоиндикация загрязнения атмосферного воздуха

ка. Помимо высокой токсичности, некоторые из них обладают эффектом отдалённых последствий. Это, в первую очередь, свинец, ртуть, кадмий, никель, кобальт, цинк, таллий, селен, бериллий, а также другие металлы, причём большая часть из них по уровню токсичности относится к 1 и 2 классам опасности.

Тяжёлые металлы воздействуют на организм человека, как правило, в низких концентрациях и обычно не вызывают видимых проявлений интоксикаций, а приводят к скрытым сдвигам и нарушениям. Последнее способствует снижению защитных функций организма, ряда его органов и систем, подавляет сопротивляемость организма различным неблагоприятным влияниям других факторов, воздействию возбудителей инфекционных болезней.

Клинические проявления интоксикаций тяжёлыми металлами имеют много общего. Они существенно влияют на эндокринную систему, функциональное состояние сердца и сосудов, печень, почки, а также процессы обмена, в частности, белкового. Влияние их также сказывается на функциональном состоянии половой системы, репродуктивной функции. Некоторые металлы обладают аллергенным действием (хром, никель, кобальт), могут приводить к мутагенным и канцерогенным эффектам (соединения хрома, никеля, железа). Отмечается и выраженное воздействие на кровь.

Кроме того, непосредственный риск для здоровья человека создаёт способность тяжёлых металлов как техногенных загрязнителей производственной и окружающей среды накапливаться в организме человека.

В зависимости от степени поражения различных органов и течения патологического процесса металлы можно условно разделить на три группы. К первой группе относятся аэрозоли металлов, вызывающие патологические явления преимущественно со стороны органов дыхания (железо, вольфрам, ниобий, олово и др.). Ко второй группе принадлежат аэрозоли металлов и их соединения, влияющие на органы дыхания и вызывающие нарушения функций внутренних органов (хром, молибден, ванадий, никель, кобальт, медь, серебро и др.). Третью группу составляют металлы, обладающие выраженным токсическим эффектом, способные вызывать острые и хронические отравления (ртуть, свинец, кадмий).

В общем виде токсичность возрастает с увеличением атомной массы металла, зависит от способности к диссоциации их комплексов с липидами, от растворимости соединений в воде и липидах, ряда других физико-химических свойств.

Загрязнённый атмосферный воздух является серьёзным экологическим фактором, который оказывает сильное влияние на структуру и функции древесно-кустарниковых насаждений и естественных лесных массивов.

Воздействие загрязнённого воздуха на растения прослеживается в радиусе десятков-сотен километров от источника загрязнения. При этом отрицательное влияние выражается:

- в появлении различного рода повреждений органов растений;
- дигрессивных изменениях фитоценозов в связи с выпадением негалоустойчивых компонентов;
- резком снижении бонитета;
- уменьшении прироста деревьев в высоту и по диаметру.

Различают две группы повреждений токсическими газами: видимые и скрытые.

Видимые признаки повреждения деревьев и кустарников носят различный характер: от изменения окраски, некрозов ассимиляционных органов до преждевременного листопада, недоразвития побегов, суховершинности и полной гибели растений. Часто наблюдается деформация листьев, образование уродливых выростов и «ведьминых метел».

Скрытые повреждения проявляются в снижении продуктивности за счёт ингибирования фотосинтеза, изменений метаболизма, ускорения старения, увеличения восприимчивости к болезням и вредителям.

Выделяют три уровня взаимодействий между атмосферными примесями и лесными экосистемами:

1. При низком содержании загрязнителей воздуха растительность и почвы лесных экосистем функционируют как поглотители. В зависимости от характера загрязняющих веществ влияние их поступления в экосистему может быть незаметным (безвредным) или стимулирующим (эффект удобрения).

2. При среднем содержании загрязняющих веществ некоторые виды деревьев и отдельные особи испытывают отрицательное влияние, которое выражается в нарушении баланса и обмена питательных веществ, снижении иммунитета к вредителям и болезням, изменении видового состава, снижении продуктивности экосистемы и т. д.

3. Высокое содержание атмосферных токсикантов может вызвать резкое упрощение структуры экосистемы, нарушение потоков энергии

и биогеохимического круговорота веществ, изменение гидрологического режима, эрозию, колебания климата и др.

Воздействие загрязняющих веществ на растения – биохимическое явление, затрагивающее в первую очередь биологические и физиологические процессы, структуру клеток листа. По мере разрушения внутриклеточных структур начинают появляться внешние, визуально различимые повреждения и отклонения от нормы у ассимиляционных органов и других частей растений. Чем сильнее и продолжительнее загрязнение, тем в большей мере проявляется воздействие.

Например, у сосны и ели под действием многолетних выбросов комбината по выплавке цветных металлов зарегистрированы следующие морфологические изменения:

- 1 – хлорозы (пожелтение) и некрозы (отмирание) хвои;
- 2 – снижение продолжительности жизни хвои;
- 3 – ускорение отмирания ветвей основной части кроны;
- 4 – снижение охвоенности кроны;
- 5 – снижение линейного прироста оси ствола и ветвей;
- 6 – ослабление побегообразования за счёт отмирания почек;
- 7 – усиление образования недолговечных побегов из спящих почек;
- 8 – изменение размеров хвоинок;
- 9 – нарушение распределения фитомассы хвои по высоте кроны;
- 10 – разрастание нижних ветвей, находящихся зимой под снегом;
- 11 – изменение габитуса⁹ молодых деревьев, превращение их в кусто-

образную или стланиковую форму;

- 12 – гибель деревьев.

Степень токсичного действия загрязняющих веществ зависит:

- от концентрации;
- продолжительности действия;
- видовой специфики растений;
- стадии онтогенеза¹⁰ растений;
- условий окружающей среды.

Современные методы оценки уровня загрязнения атмосферного воздуха основаны на двух принципах:

⁹ **Габитус** – общий вид животного или растительного организма.

¹⁰ **Онтогенез** – индивидуальное развитие организма, совокупность последовательных морфологических, физиологических и биохимических преобразований, претерпеваемых организмом от момента его зарождения до конца жизни.

1. Определение содержания в воздухе отдельных загрязняющих веществ с помощью чувствительных аналитических методов.

2. Оценка суммарной токсичности загрязняющих веществ с помощью растений-индикаторов или биотестов.

В воздухе городов и промышленных районов одновременно содержатся тысячи различных загрязняющих веществ и учитывать каждый ингредиент в отдельности невозможно. Поэтому важно иметь обобщённый показатель, оценивающий, с одной стороны, общее содержание загрязняющих веществ в приземном слое воздуха, а с другой – токсичность их для организмов.

Для оценки содержания в воздухе загрязняющих веществ целесообразно использовать растения. Они осуществляют интенсивный газообмен, обладают высокой чувствительностью и стабильностью ответной реакции на действие внешних факторов. Эти особенности позволяют использовать растения для сравнительного анализа уровня загрязнения и интегральной токсичности загрязняющих веществ, для определения средней концентрации загрязняющих веществ при накоплении их в ассимиляционных органах за различные промежутки времени и др.

Для длительного сравнительного анализа загрязнения атмосферного воздуха наиболее приемлемы растения, обладающие разной устойчивостью к отдельным загрязняющим веществам или их смесям.

Состояние биологических систем оценивается по следующим критериям:

- высокая продуктивность основных звеньев трофических цепей;
- стабильность структуры и разнородность трофических уровней;
- скорость протекания обмена веществ и обмена энергией в экосистеме, характеризующих возможность её самоочищения.

Большое значение при этом имеет биоиндикация.

Биоиндикация – метод оценки биотических и абиотических факторов местообитания при помощи биологических систем.

Организмы или сообщества организмов, жизненные функции которых коррелируют с определёнными факторами среды так тесно, что могут применяться для их оценки, называются **биоиндикаторами**.

В биоиндикации различают два метода:

1. Пассивный мониторинг (*биоиндикация*). Для наблюдения используют организмы, свободно живущие в исследуемой среде.

2. Активный мониторинг (*биотестирование*). О качестве среды, о факторах, действующих самостоятельно или в сочетаниях, судят по вы-

живаемости, состоянию и поведению специально помещённых в эту среду организмов – *тест-объектов*.

К тест-объектам и биоиндикаторам предъявляется ряд требований:

- присутствие биоиндикаторов в исследуемой среде в большом количестве либо доступность и простота культивирования тест-объектов;
- возможность чёткой регистрации эффекта;
- достаточно высокая чувствительность;
- точность, воспроизводимость, достоверность.

3. Определение содержания тяжёлых металлов в листьях

При сжигании органического вещества углерод, азот и водород улетучиваются в виде диоксида углерода, воды и оксидов азота. Оставшийся нелетучий остаток (зола) содержит элементы, называемые *зольными*.

Метод определения органического вещества в различных частях растений заключается в сухом сжигании образца в муфельной печи, с последующим установлением в нём золы и органической части (% к сухому образцу):

$$m_{c.o} - m_{z.o} = m_{орг}, \quad (67)$$

где $m_{c.o}$ – масса абсолютно сухого образца, взятого для анализа, г; $m_{z.o}$ – масса зольного остатка, г; $m_{орг}$ – масса органической части образца, г.

Например, наибольшее количество органических веществ накапливается в древесине (90–99% от сухой массы дерева), меньшее – в листьях и коре (табл. 33).

Таблица 33

Содержание золы и органического вещества у растений (% от сухого вещества)

Травянистые растения		Древесные растения			
Орган растения	% зольности	% органического вещества	Орган растения	% зольности	% органического вещества
Семена	3	97	Стебель	3	97
Стебель	4	96	Древесина	1	99
Корни	5	95	Листья, хвоя и кора деревьев	7	93
Листья	15	85	Кора	15	85

а затем отделить тяжёлые металлы) кремнекислоты и песка. Далее высушивается до абсолютно-сухого состояния, изменяется.

более обширных территорий, находящихся в зоне загрязнения по сравнению с контролем (более чистой зоной). Особенно сильное накопление загрязняющих веществ наблюдается в зимний период при отсутствии жидких осадков.

Накопление загрязняющих веществ происходит как путём диффузии, так и вследствие связывания тяжёлых металлов или их растворимых солей в более подвижные комплексы с белками, дубильными веществами и др. По процентному содержанию золы, в состав которой входят тяжёлые металлы, можно судить об экологическом неблагополучии той или иной территории. Выбор растений-биоиндикаторов является очень ответственным. Эти растения должны быть:

- достаточно устойчивыми к загрязнителям атмосферы;
- способными накапливать их в своих органах;
- широко распространёнными.

Например, в городских экосистемах часто преобладает тот или иной вид тополя, вяза, березы, яблонь или хвойных деревьев.

3.1. Определение зольности листьев как индикационного признака загрязнения воздушной среды тяжёлыми металлами

Сухие и измельчённые образцы листьев (5–10 г) взвешивают на кальке с точностью до 0,01 г (m_2).

Образцы помещают в прокалённые и взвешенные фарфоровые тигли (m_1). Тигель с органическим веществом ставят на разогретую плитку в вытяжной шкаф и прогревают до обугливания и исчезновения черного дыма.

Затем тигли ставят в муфельную печь при температуре 400–450°C и прокаливают 20–25 мин до того состояния, когда зола станет серо-белой. При более высокой температуре прокаливания может наблюдаться сплавление с кремниевой кислотой, что мешает полному озолению. Возможны следующие варианты цвета золы:

- красно-бурый (при большом содержании оксидов железа);

- зеленоватый (при большом содержании марганца);
- серо-белый.

После того как прокаливание закончено, тигли охлаждают в эксикаторе и взвешивают (m_3). На основании взвешивания определяют содержание золы в листьях с песком и кремниевой кислотой (m_4).

Освобождение золы от кремниевой кислоты. Чтобы определить вес чистой золы, в тигель прибавляют 1 см³ дистиллированной воды и 2 см³ раствора соляной кислоты (1:1), перемешивают, выпаривают досуха на воздушной бане и подсушивают при температуре 120–130°C для обезвоживания кремниевой кислоты. К сухому остатку в тигле прибавляют 2 см³ раствора соляной кислоты (1:1), 3 см³ воды, перемешивают, нагревают и фильтруют горячим через беззолный фильтр средней плотности диаметром 7 см в коническую колбу на 100–200 см³, промывают тигель и фильтр 0,01 н. соляной кислотой (5 раз по 10 см³), давая каждый раз раствору полностью стечь. В конце процедуры один раз промывают капельным способом, направляя капли на края фильтра. В полученном фильтрате определяют содержание тяжёлых металлов.

Фильтр, на котором находится песок и кремниевая кислота, помещают в тот же тигель, высушивают, прокаливают, охлаждают и взвешивают. Разница между полученной массой и массой пустого тигля даёт содержание песка и кремниевой кислоты в навеске (m_2). Результаты заносят в табл. 34.

Таблица 34

Обработка результатов определения зольности листьев

Название пункта взятия листьев	Масса, г					Содержание золы, %
	пустого тигля (m_1)	абсолютно сухой навески (m_2)	тигля с золой (m_3)	золы с песком и кремниевой кислотой (m_4)	кремниевой кислоты и песка (m_5)	

Содержание золы (w , %) вычисляют по формуле

$$(68)$$

Далее приступают к определению содержания тяжёлых металлов в фильтрате и золе.

Подготовка пробы золы к анализу на содержание тяжёлых металлов. К зольному остатку прибавляют 5 см³ концентрированной азотной кислоты, раствор упаривают досуха.

После упаривания сухой остаток обрабатывают 5–10 см³ раствора 0,001 н. соляной кислоты, слегка упаривают, переносят в мерную колбу и разбавляют до 50 см³ раствором 0,001 н. соляной кислоты. Отбирают необходимую аликвоту полученного раствора и анализируют её.

3.2. Фотоколориметрическое определение содержания хрома

3.2.1. Характеристика метода

Фотоколориметрический метод определения массовой концентрации ионов хрома основан на реакции дифенилкарбазида в кислой среде с бихромат-ионами с образованием соединения фиолетового цвета, в котором хром находится в восстановленной форме, в виде хрома (III), а дифенилкарбазид окислен до дифенилкарбазона.

Измерение проводят при длине волны 540 нм (жёлто-зелёный светофильтр).

В одной порции пробы проводят окисление хрома (III) до хрома (VI) персульфатом аммония и определяют суммарное содержание в пробе обоих ионов хрома, в другой порции пробы окисление хрома (III) не проводят и определяют только содержание хрома (VI). По разности между полученными результатами находят содержание хрома (III).

$$w = \frac{100 \cdot (m_4 - m_5)}{m_2}$$

Метод чувствительный, молярный коэффициент светопоглощения равен $30 \cdot 10^3$. Окраска устойчива.

3.2.2. Порядок выполнения работы

Построение калибровочного графика

Используют рабочий раствор Cr(VI) с концентрацией 100 мкг/дм³, который в количествах, указанных в табл. 35, вносят в мерные колбы вместимостью 50 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Затем отбирают две аликвоты по 20 см³, приливают в каждую по 0,5 см³ серной кислоты, в одну из них 0,4 см³ раствора дифенилкарбазида и через 10–15 мин определяют оптическую плотность раствора по отношению к порции воды, к которой не прибавляли дифенилкарбазида. Измерение оптической плотности проводят в кюветах с толщиной слоя 5 см при $\lambda = 540$ нм. Калибровочный график строят на миллиметровой бумаге в координатах: оптическая плотность – содержание Cr(VI), мкг. Калибровочный график клеивают в отчёт по работе.

Таблица 35

**Приготовление стандартных растворов
для построения калибровочного графика**

Характеристика раствора	Номер стандартного раствора					
	1	2	3	4	5	6
Количество раствора Cr(VI) с концентрацией 100 мкг/дм ³ , см ³	50	35	25	10	5	2,5
Количество дистиллированной воды, см ³	0	15	25	40	45	47,5
Концентрация раствора Cr(VI), мкг/дм ³	100	70	50	20	10	5
Содержание Cr(VI) в 20 см ³ раствора, мкг	2	1,4	1	0,4	0,2	0,1

Анализ исследуемых проб

По условиям проведения работы определяют либо содержание хрома шестивалентного, либо суммарное содержание хрома (III и VI).

Определение хрома шестивалентного. Отбирают 15–25 см³ анализируемого фильтрата или раствора, полученного при растворении зольного остатка, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют дистиллированной водой до 60 см³ и перемешивают (до метки на колбе, соответствующей 100 см³, не доводят). Затем отбирают три аликвоты по 20 см³, одну из них нейтрализуют 0,1 М раствором гидроксида натрия по фенолфталеину до слабо-розового окрашивания, другую нейтрализуют таким же объемом раствора гидроксида натрия, но без прибавления индикатора. Далее приливают 0,5 см³ серной кислоты, 0,4 см³ раствора дифенилкарбазида и через 10–15 мин определяют оптическую плотность раствора по отношению к третьей порции воды, к которой прибавляют все реактивы кроме дифенилкарбазида. Измерение проводят в кюветках с толщиной слоя 5 см при $\lambda = 540$ нм.

По оптической плотности на калибровочном графике находят содержание хрома в растворе. По найденному значению рассчитывают содержание хрома (VI) в пробе (C , мкг/г сухих листьев):

(69)

где m_k – количество хрома (VI), определенное по калибровочному графику, мг; a – аликвотная часть исследуемого раствора, взятая для анализа из общего объема, см³; V – общий объем анализируемого раствора, см³; m_n – масса навески листьев, взятая для анализа, г; 3 – коэффициент, учитывающий разбавление пробы по методике анализа.

Определение суммарного содержания хрома (III и VI). Отбирают 15 см³ анализируемого фильтрата или раствора, полученного при ра-

створении зольного остатка, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Отбирают 2 пробы по 50 см³, одну из них нейтрализуют 0,1 н. раствором гидроксида натрия по фенолфталеину до слабо-розового окрашивания, другую нейтрализуют таким же объемом раствора гидроксида натрия, но без добавления индикатора, прибавляют 2–3 капли 2 н. серной кислоты, 10 см³ раствора персульфата аммония и кипятят 20–25 мин. Весь хром при этом окисляется до шестивалентного, избыток персульфата разлагается (последнее очень важно, так как даже следы неразложившегося персульфата аммония мешают последующему фотоколориметрическому определению с дифенилкарбазидом).

После охлаждения переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют дистиллированной водой до 60 см³ и перемешивают. Затем отбирают три аликвоты по 20 см³, одну из них нейтрализуют 0,1 н. раствором гидроксида натрия по фенолфталеину до слабо-розового окрашивания, другую нейтрализуют таким же объемом раствора гидроксида натрия, но без прибавления индикатора, приливают 0,5 см³ серной кислоты, 0,4 см³ раствора дифенилкарбазида и через 10–15 мин определяют оптическую плотность раствора по отношению к третьей порции воды, к которой прибавляют все реактивы кроме дифенилкарбазида. Измерение проводят в кюветках с толщиной слоя 5 см при $\lambda = 540$ нм.

По оптической плотности на калибровочном графике находят содержание хрома в растворе. По найденному значению рассчитывают суммарное содержание трёх- и шестивалентного хрома в пробе ($C_{\text{общ}}$, мкг/г сухих листьев):

$$C_{\text{общ}} = \frac{6 \cdot m_k \cdot V}{a \cdot m_n}, \quad (70)$$

где m_k – количество хрома (VI), определенное по калибровочному графику, мг; a – аликвотная часть исследуемого раствора, взятая для анализа из общего объема, см³; V – общий объем анализируемого раствора, см³; m_n – масса навески листьев, взятая для анализа, г; 6 – коэффициент, учитывающий разбавление пробы по методике анализа.

3.3. Фотоколориметрическое определение содержания железа

3.3.1. Характеристика метода

Фотоколориметрическое определение содержания железа основано на образовании окрашенных комплексов железа с сульфосалицило-

вой кислотой. В слабокислой среде ($\text{pH} > 4$) сульфосалициловая кислота взаимодействует только с ионами Fe^{3+} , образуя комплекс красного цвета, устойчивый при $\text{pH} 4-8$. В щелочной среде ($\text{pH} 8-11,5$) сульфосалициловая кислота реагирует с ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} , образуя комплекс жёлтого цвета. Содержание Fe^{2+} находят по разности.

3.3.2. Порядок выполнения работы

Построение калибровочного графика

Используют рабочий раствор железа с содержанием 10 мкг/см^3 , который в количествах, указанных в табл. 36, вносят в мерные колбы вместимостью 25 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Стандартные растворы обрабатывают так же, как и пробу воды (см. ниже), измеряют оптическую плотность и строят калибровочный график на миллиметровой бумаге в координатах: оптическая плотность – содержание железа, мкг. Калибровочный график вклеивают в отчёт по работе.

Оптическую плотность растворов измеряют при длине волны 425 нм (фиолетовый светофильтр) для железа общего и длине волны 500 нм (зелёный светофильтр) для железа (III) в кюветках с толщиной слоя 5 см относительно холостого раствора, полученного с 100 см^3 дистиллированной воды (раствор 1 по табл. 36).

Таблица 36

Приготовление стандартных растворов для построения калибровочного графика

Характеристика раствора	Номер стандартного раствора											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Объём стандартного раствора, содержащего 10 мкг железа/ см^3	0	0,5	1	1,5	2	2,5	5	7,5	12,5	15	20	22,5
Концентрация железа, мг/дм^3	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	2	3	5	6	8	9
Содержание железа в пробе, мкг	0	5	10	15	20	25	50	75	125	150	200	225

Анализ исследуемых проб

Определение общего железа. Отбирают 15 см^3 анализируемого фильтрата или раствора, полученного при растворении зольного остатка, помещают в мерную колбу вместимостью 25 см^3 . К пробе приливают раствор аммиака (1:1) до нейтрализации ($\text{pH} = 7$) (по индикаторной бумаге), приливают 2 см^3 хлорида аммония, 2 см^3 сульфосалициловой кислоты или сульфосалицилата натрия, 2 см^3 раствора аммиака 1:1. Доводят до метки дистиллированной водой. Через 5 мин измеряют оптическую плотность при длине волны 425 нм с соответствующим светофильтром относительно холостого раствора на дистиллированной воде.

По оптической плотности на калибровочном графике находят содержание железа в растворе.

Концентрацию железа (C , мг/г сухих листьев) в анализируемой пробе вычисляют по формуле

$$(71)$$

где m_k – количество железа, определённое по калибровочному графику, мг ; a – аликвотная часть исследуемого раствора, взятая для анализа из общего объёма, см^3 ; V – общий объём анализируемого раствора, см^3 ; m_n – масса навески листьев, взятая для анализа, г .

Полученные результаты сравнивают с результатами фоновой пробы и делают вывод о состоянии окружающей среды на различных территориях, представленных анализируемыми пробами.

$$C = \frac{m_k \cdot V}{a \cdot m_n},$$

3.4. Комплексонометрическое определение содержания свинца

3.4.1. Характеристика метода

Все объёмные методы основаны на образовании малорастворимых соединений свинца. Одним из наиболее распространённых методов является метод, основанный на образовании растворимого комплекса свинца при титровании в аммиачной среде в присутствии индикатора эриохрома черного Т пробы, содержащей свинец, раствором трилона Б.

3.4.2. Порядок выполнения работы

В коническую колбу вместимостью $100-150 \text{ см}^3$ помещают 20 см^3 анализируемого фильтрата или раствора, полученного при растворении зольного остатка, прибавляют 2 г винной кислоты и 25 см^3 концентрированного раствора аммиака. Далее содержимое колбы нагревают до $70-80^\circ\text{C}$, прибавляют несколько капель индикатора и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из розовой в синюю.

Содержание свинца в пробе (C , мг/г сухих листьев) определяют по формуле

$$C = \frac{E \cdot N \cdot V_{\text{ЭДТА}} \cdot V}{V_a \cdot m_n}, \quad (72)$$

где E – молярная масса эквивалента свинца (207,19); N – нормальность раствора трилона Б; $V_{\text{ЭДТА}}$ – объём раствора трилона Б, пошедшего на титрование, см³; V – общий объём анализируемой пробы, см³; V_a – объём аликвоты, взятой для анализа, см³; m_n – масса навески листьев, взятая для анализа, г.

Полученные результаты сравнивают с результатами фоновой пробы и делают вывод о состоянии окружающей среды на различных территориях, представленных анализируемыми пробами.

3.5. Определение концентрации свинца методом атомно-абсорбционной спектроскопии

3.5.1. Характеристика метода

Для определения содержания свинца в объектах природной среды на фоновом уровне наиболее широко применяется метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС), характеризующийся высокой селективностью и достаточно низким пределом обнаружения элемента.

Метод основан на атомизации переведенного в раствор определяемого элемента в воздушно-ацетиленовом пламени или в графитовой кювете в атмосфере инертного газа и поглощении резонансной линии спектра испускания лампы полого катода соответствующего металла.

Абсорбцию свинца измеряют при длине волны 283,3 нм.

Использование модифицированных атомно-абсорбционных спектрофотометров позволяет анализировать не только жидкие пробы, но и проводить прямое определение микроэлементов в твёрдых образцах.

В зависимости от используемой аналитической аппаратуры предел обнаружения составляет для свинца 120–200 нг/см³. Относительная погрешность – 10–15%.

Неполное разложение органической составляющей пробы приведёт к завышению результатов определения свинца за счёт неселективного поглощения. Количественное определение свинца в таких пробах следует проводить с использованием дейтериевой лампы для коррекции фона.

Поэтому при использовании этого метода анализа особое внимание уделяют подготовке пробы к анализу. Существует несколько методов минерализации пробы. Кроме описанного выше метода могут применяться также методы, описанные ниже.

3.5.2. Подготовка пробы к анализу

Первый вариант. 5 г высушенной при 105°C и тонко измельчённой пробы (образца почвы, донных отложений, листьев и др.) помещают в термостойкий стакан вместимостью 250 см³, наливают 40 см³ концентрированной азотной кислоты и выдерживают при комнатной температуре не менее 12 ч. Затем к содержимому стакана приливают ещё 40 см³ концентрированной азотной кислоты, по окончании вспенивания прибавляют 20 см³ хлорной кислоты и осторожно нагревают на плитке до разложения образца. Если в процессе разложения пробы раствор над осадком остаётся мутным, в стакан при нагревании малыми порциями (по 5 см³) прибавляют азотную кислоту до просветления раствора. После охлаждения раствор отделяют фильтрованием и упаривают до влажных солей. (Упаривание досуха не допустимо ввиду возможных потерь определяемого металла.) Образовавшиеся соли растворяют в 10 см³ 5%-ной азотной кислоты.

Второй вариант. 5 г высушенной при 105°C и тонко измельчённой пробы помещают в кварцевую колбу Эрленмейера на 200 см³, приливают 5 см³ бидистиллированной воды, 20 см³ концентрированной азотной кислоты и оставляют на ночь при комнатной температуре. Затем пробу нагревают в течение двух часов при температуре около 100°C. После охлаждения добавляют по каплям 5 см³ пероксида водорода и вновь нагревают в течение часа. Охлаждённую пробу фильтруют через вату, промывают азотной кислотой, в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой.

Свинец определяют в растворе методом атомной абсорбции с атомизацией элементов в воздушно-ацетиленовом пламени. В случае высоких концентраций измерение проводят после разбавления пробы.

Третий вариант. Разложение органической части пробы можно проводить при помощи минерализатора «Апион». Минерализацию осуществляют сухим методом при атмосферном давлении. Принцип минерализации состоит в подаче суперокислительной смеси газов в колбы с пробамми, которые одновременно нагреваются до температуры 400°C, с последующей минерализацией в течение шести-восьми часов. Окислительная

смесь, состоящая из кислорода, оксидов азота и озона, образуется в результате сгорания аммиака и озонирования кислорода. Данный метод позволяет получать раствор для определения тяжёлых металлов в малых концентрациях (порядка микрограммов в 1 г) при минимальном количестве операций, что позволяет сократить потери определяемых веществ.

3.5.3. Порядок выполнения работы

Построение калибровочного графика

Для определения концентрации свинца в пробах по стандартным растворам строят калибровочный график в координатах абсорбция – концентрация металла (C , мкг/см³). Выделяют линейную часть калибровочной кривой, где сигнал пропорционален концентрации металла. Растворы для градуировки анализатора готовят непосредственно перед измерением, руководствуясь данными табл. 37.

Таблица 37

Растворы для градуировки анализатора

Номер раствора	Компоненты	Объём, см ³	Концентрация хрома, мкг/см ³
1	Раствор свинца, 100 мкг/см ³ Раствор азотной кислоты, 1%	2,5 до 50	5,0
2	Раствор свинца, 100 мкг/см ³ Раствор азотной кислоты, 1%	2 до 50	4,0
3	Раствор свинца, 100 мкг/см ³ Раствор азотной кислоты, 1%	1,5 до 50	3,0
4	Раствор свинца, 100 мкг/см ³ Раствор азотной кислоты, 1%	1 до 50	2,0
5	Раствор свинца, 2 мкг/см ³ Раствор азотной кислоты, 1%	12,5 до 25	1,0
6	Раствор свинца, 1 мкг/см ³ Раствор азотной кислоты, 1%	12,5 до 25	0,5
7	Раствор свинца, 1 мкг/см ³ Раствор азотной кислоты, 1%	2,5 до 25	0,1

Анализ исследуемых проб

Определение проводят в соответствии с инструкцией фирмы изготовителя атомно-абсорбционного спектрофотометра.

Абсорбцию свинца измеряют при длине волны 283,3 нм.

Концентрацию металла (C , мкг/см³) в пробе вычисляют по формуле

$$C = \frac{C_k \cdot V}{m}, \quad (73)$$

где C_k – концентрация металла, определённая по калибровочному графику, мкг/см³; V – объём растворённой пробы, см³; m – масса пробы, г.

Полученные результаты сравнивают с результатами фоновой пробы и делают вывод о состоянии окружающей среды на различных территориях, представленных анализируемыми пробами.

Вопросы для самоконтроля

1. В чём проявляется отрицательное воздействие загрязняющих веществ на растения? Охарактеризуйте видимые и скрытые признаки повреждения растений.
2. Охарактеризуйте уровни взаимодействий между атмосферными загрязнителями и лесными экосистемами.
3. От чего зависит степень токсичного воздействия загрязняющих веществ на растения?
4. На каких принципах основана оценка уровня загрязнения атмосферного воздуха?
5. По каким критериям оценивается состояние биологических систем?
6. Дайте определения следующих понятий: биоиндикация, биотестирование, биоиндикатор, тест-объект.
7. Какие требования предъявляются к тест-объектам?
8. Что понимают под «тяжёлыми металлами»?
9. Какую роль выполняют тяжёлые металлы в живых организмах?
10. Перечислите пути поступления тяжёлых металлов в окружающую среду.
11. Какой источник вносит наибольший вклад в загрязнение компонентов окружающей среды тяжёлыми металлами?
12. Что понимают под техногенными биогеохимическими аномалиями? Где они образуются?
13. Какой показатель нормирует содержание тяжёлых металлов в почве?
14. Какое воздействие оказывают тяжёлые металлы на организм человека? К каким последствиям это приводит?
15. От каких факторов зависит накопление растениями тяжёлых металлов?
16. Какие изменения происходят в растениях при накоплении в них тяжёлых металлов?

17. Что понимают под коэффициентом биологического поглощения?
18. Какие элементы называют зольными? Почему зольность листьев можно использовать в качестве индикационного признака загрязнения тяжёлыми металлами?
19. Какие требования предъявляются к растениям-биоиндикаторам?
20. Каким методом в лабораторной работе определяли содержание хрома? На чём основан метод?
21. Каким методом в лабораторной работе определяли содержание железа? На чём основан метод?
22. Какими методами в лабораторной работе определяли содержание свинца? На чём основаны методы?

НОРМИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Воздействие человека на природную среду и негативные последствия его деятельности создали в цивилизованном обществе проблему регулирования качества среды, в которой живёт и проявляет себя человек.

Нормирование качества окружающей природной среды – это процесс разработки и придания юридической нормы научно обоснованным нормативам в виде показателей предельно допустимого воздействия человека на природу или среду обитания.

Современная концепция экологического нормирования определяет его как деятельность, направленную на установление системы *нормативов состояния* и *нормативов предельно допустимого воздействия* на экосистемы, необходимых для эффективного осуществления природоохранного управления. Предполагается, что нормативы состояния должны основываться на тех характеристиках экосистем, которые наиболее информативно реагируют на антропогенное воздействие, значимое для состояния данной экосистемы в целом. Подразумевается также, что, в свою очередь, установление нормативов предельно допустимых воздействий на экосистемы способствует регулированию загрязнения окружающей среды, изъятию природных ресурсов, ограничению антропогенной трансформации экосистем.

Таким образом, развитие экологического нормирования призвано обеспечить создание системы реальных, отражающих фундаментальные природные процессы и возможности современных технологий ориентиров минимизации антропогенного воздействия.

В соответствии с природоохранным законодательством нормирование качества окружающей природной среды производится с целью установления *предельно допустимых норм воздействия*, гарантирующих экологическую безопасность населения, сохранение генофонда, обеспечивающих рациональное использование и воспроизводство природных ресурсов в условиях устойчивого развития хозяйственной деятельности. При этом под **воздействием** понимается антропогенная деятельность, связанная с реализацией экономических, рекреационных, культурных интересов и вносящая физические, химические, биологические изменения в природную среду. Наиболее распространён-

ным отрицательным воздействием на природную среду является её загрязнение.

Под **загрязнением** понимают привнесение в среду или возникновение в ней новых, обычно не характерных для неё физических, химических или биологических веществ или превышение естественного уровня их содержания в среде, приводящее к негативным последствиям.

Предельно допустимые нормы – это своего рода вынужденный компромисс, который позволяет и развивать хозяйство, и охранять жизнь и благополучие человека.

Цель этих требований – обеспечить научно обоснованное сочетание экологических и экономических интересов как основы общественного прогресса.

Нормативы качества оценивают по трём показателям: медицинским, технологическим и научно-техническим.

Медицинские показатели устанавливают пороговый уровень угрозы здоровью человека, его генетической программе. Технологические показатели оценивают уровень установленных пределов техногенного воздействия на человека и среду обитания. Научно-технические показатели оценивают возможность научных и технических средств контролировать соблюдение пределов воздействия по всем его характеристикам.

Определённая цель нормирования качества окружающей природной среды подразумевает наложение граничных условий (нормативов) как на само воздействие, так и на факторы среды, отражающие и воздействие, и отклик экосистем. Принцип антропоцентризма верен и в отношении истории развития нормирования: значительно ранее прочих были установлены нормативы приемлемых для человека условий среды (прежде всего, производственной). Тем самым было положено начало работам в области *санитарно-гигиенического нормирования*. Однако человек не самый чувствительный из биологических видов, и принцип «Защищен человек – защищены и экосистемы» неверен. *Экологическое нормирование* предполагает учёт так называемой допустимой нагрузки на экосистему.

Допустимой считается такая нагрузка, под воздействием которой отклонение от нормального состояния системы не превышает естественных изменений и, следовательно, не вызывает нежелательных последствий у живых организмов и не ведёт к ухудшению качества среды. К настоящему времени известны лишь некоторые попытки учёта нагрузки для растений суши и для сообществ водоёмов рыбохозяйственного назначения (несколько слов об этом будет сказано в разделе, посвящённом нормированию качества воды).

Предельно допустимая (экологическая) нагрузка (ПДН, ПДЭН) – это допустимые размеры антропогенного воздействия на природные ресурсы или природные комплексы, не приводящие к нарушению экологических функций природной среды. Для определения таких нагрузок важным является понятие «ёмкость природной среды». Её показатели свидетельствуют о потенциальных возможностях природной среды переносить ту или иную антропогенную нагрузку без нарушения основных функций экосистем.

Примерами норм ПДН могут быть:

- оптимальное число охотников, приходящихся на число диких животных или единицу охотничьих угодий;
- предельное число домашнего скота, приходящееся на единицу пастбищных угодий;
- предельные нормы посетителей, пребывающих одновременно на экскурсии в заповеднике;
- ограничения на использование водных ресурсов, рыбных запасов и пр.

Примером ПДЭН также являются временные нормативы ПДК для лесов и растений, основанные на изучении величины подавления фотосинтеза у растений в загрязнённой загрязняющими веществами атмосфере. Значения этих ПДК меньше соответствующих санитарно-гигиенических ПДК и составляют 30–100% от их величин.

Как экологическое, так и санитарно-гигиеническое нормирование основаны на знании эффектов, оказываемых разнообразными факторами воздействия на живые организмы. Одним из важных понятий в токсикологии и в нормировании является понятие вредного вещества. В специальной литературе принято называть *вредными* все вещества, воздействие которых на биологические системы может привести к отрицательным последствиям. Кроме того, как правило, все *ксенобиотики* (чужеродные для живых организмов, искусственно синтезированные вещества) рассматривают как вредные.

Установление нормативов качества окружающей среды и продуктов питания основывается на концепции пороговости воздействия. **Порог вредного действия** – это минимальная доза вещества, при воздействии которой в организме возникают изменения, выходящие за пределы физиологических и приспособительных реакций, или скрытая (временно компенсированная) патология. Таким образом, пороговая доза вещества (или пороговое действие вообще) вызывает у биологического организма отклик, который не может быть скомпенсирован за счёт го-

меостатических механизмов (механизмов поддержания внутреннего равновесия организма).

Нормативы, ограничивающие вредное воздействие, устанавливаются и утверждаются специально уполномоченными государственными органами в области охраны окружающей природной среды, санитарно-эпидемиологического надзора и совершенствуются по мере развития науки и техники с учётом международных стандартов.

Все нормативы качества окружающей природной среды делятся на три вида (группы):

- 1) санитарно-гигиенические;
- 2) производственно-хозяйственные;
- 3) комплексные.

В основе санитарно-гигиенического нормирования лежит понятие предельно допустимой концентрации. Цель таких нормативов – определить показатели качества окружающей среды применительно к здоровью человека. В настоящее время эта часть нормативов наиболее разработана.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) – нормативы, устанавливающие концентрации вредного вещества в единице объёма (воздуха, воды), массы (пищевых продуктов, почвы) или поверхности (кожа работающих), которые при воздействии за определённый промежуток времени практически не влияют на здоровье человека и не вызывают неблагоприятных последствий у его потомства.

Таким образом, санитарно-гигиеническое нормирование охватывает все среды, различные пути поступления вредных веществ в организм, хотя редко отражает *комбинированное действие* (одновременное или последовательное действие нескольких веществ при одном и том же пути поступления) и не учитывает эффектов *комплексного* (поступления вредных веществ в организм различными путями и с различными средами – с воздухом, водой, пищей, через кожные покровы) и *сочетанного воздействия* всего многообразия физических, химических и биологических факторов окружающей среды. Существуют лишь ограниченные перечни веществ, обладающих эффектом суммации при их одновременном содержании в атмосферном воздухе.

Для веществ, о действии которых не накоплено достаточной информации, могут устанавливаться **временно допустимые концентрации (ВДК)** – полученные расчётным путём нормативы, рекомендованные для использования сроком на 2–3 года.

Применяют и другие характеристики загрязняющих веществ. Под **токсичностью** понимают способность веществ вызывать нарушения физиологических функций организма, что, в свою очередь, приводит к заболеваниям (интоксикациям, отравлениям) или, в тяжёлых случаях, к гибели. Фактически токсичность – мера несовместимости вещества с жизнью.

Степень токсичности веществ принято характеризовать величиной *токсической дозы* – количеством вещества (отнесенным, как правило, к единице массы животного или человека), вызывающим определённый токсический эффект. Чем меньше токсическая доза, тем выше токсичность вещества. Различают среднесмертельные (LD_{50}), абсолютно смертельные (LD_{100}), минимально смертельные (LD_{0-10}) и другие дозы. Цифры в индексе отражают вероятность (%) появления определённого токсического эффекта – в данном случае смерти – в группе подопытных животных. Следует иметь в виду, что величины токсических доз зависят от путей поступления вещества в организм. Доза LD_{50} (гибель половины подопытных животных) даёт значительно более определённую в количественном отношении характеристику токсичности, чем LD_{100} или LD_0 . В зависимости от типа дозы, вида животных и пути поступления, выбранных для оценки, порядок расположения веществ на шкале токсичности может меняться. Величина токсической дозы не используется в системе нормирования.

Санитарно-гигиенические и экологические нормативы определяют качество окружающей среды по отношению к здоровью человека и состоянию экосистем, но не указывают на источник воздействия и не регулируют его деятельность. Требования, предъявляемые собственно к источникам воздействия, отражают *производственно-хозяйственные нормативы*. К таковым относятся нормативы выбросов и сбросов вредных веществ (ПДВ и ПДС), а также технологические, строительные, градостроительные нормы и правила, содержащие требования по охране окружающей природной среды. В основу установления производственно-хозяйственных нормативов положен следующий принцип: при условии соблюдения этих нормативов предприятиями региона содержание любой примеси в воде, воздухе и почве должно удовлетворять требованиям санитарно-гигиенического нормирования.

Производственно-хозяйственное нормирование предполагает введение ограничений деятельности хозяйственных объектов в отношении загрязнения окружающей среды, иными словами, определяет предельно допустимые потоки вредных веществ, которые могут поступать от источников воздействия в воздух, воду, почву. Таким образом, от предприятий тре-

буется не собственно обеспечение тех или иных ПДК, а соблюдение пределов выбросов и сбросов вредных веществ, установленных для объекта в целом или для конкретных источников, входящих в его состав. Зафиксированное превышение величин ПДК в окружающей среде *само по себе* не является нарушением со стороны предприятия, хотя, как правило, служит сигналом невыполнения установленных производственно-хозяйственных нормативов (или свидетельством необходимости их пересмотра).

Таким образом, производственно-хозяйственные нормативы качества устанавливаются требования к источнику вредного воздействия, ограничивая его деятельность определённой пороговой величиной. Возглавляют эту группу нормативы выбросов (сбросов) загрязняющих веществ (ПДВ (ПДС)).

Предельно допустимый выброс (ПДВ), или сброс (ПДС), – это максимальное количество загрязняющих веществ, которое в единицу времени может быть выброшено данным конкретным предприятием в атмосферу (ПДВ) или сброшено в водоем (ПДС), не вызывая при этом превышения в них предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ и неблагоприятных экологических последствий.

Нормативами установлено, что если в воздухе городов или других населенных пунктов, где расположены предприятия, концентрации вредных веществ превышают ПДК, а значения ПДВ по объективным причинам не могут быть достигнуты, вводится поэтапное снижение выброса вредных веществ до значений, обеспечивающих ПДК. При этом могут быть установлены временно согласованные выбросы (ВСВ) на уровне выбросов предприятий с наиболее совершенной или аналогичной технологией.

ПДВ (ПДС) определяют по каждому источнику выбросов (сбросов) на предприятии. Источники выбросов (сбросов) устанавливаются органами надзора и контроля путём инвентаризации.

Нормирование качества природных вод

Под **качеством воды** в целом понимается характеристика её состава и свойств, определяющая её пригодность для конкретных видов водопользования, при этом критерии качества представляют собой признаки, по которым производится оценка качества воды.

Предельно допустимая концентрация в воде водоёма хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ПДК_{вр}, мг/дм³) – это концентрация вредного вещества в воде, которая не должна оказывать прямого или косвенного влияния на организм человека в течение

всей его жизни и на здоровье последующих поколений и не должна ухудшать гигиенические условия водопользования.

Предельно допустимая концентрация в воде водоёма, используемого для рыбохозяйственных целей (ПДК_{вр}, мг/дм³) – это концентрация вредного вещества в воде, которая не должна оказывать вредного влияния на популяции рыб, в первую очередь промысловых.

Нормирование качества воды состоит в установлении для воды водного объекта совокупности допустимых значений показателей её состава и свойств, в пределах которых надёжно обеспечиваются здоровье населения, благоприятные условия водопользования и экологическое благополучие водного объекта.

Правила охраны поверхностных вод устанавливают нормы качества воды водоёмов и водотоков для условий хозяйственно-питьевого, культурно-бытового и рыбохозяйственного водопользования. Вещество, вызывающее нарушение норм качества воды, называют загрязняющим.

К хозяйственно-питьевому водопользованию относится использование водных объектов или их участков в качестве источников хозяйственно-питьевого водоснабжения, а также для снабжения предприятий пищевой промышленности. В соответствии с санитарными правилами и нормами, *питьевая вода должна быть безопасна в эпидемическом и радиационном отношении, безвредна по химическому составу и должна иметь благоприятные органолептические свойства.*

К культурно-бытовому водопользованию относится использование водных объектов для купания, занятия спортом и отдыха населения. Требования к качеству воды, установленные для культурно-бытового водопользования, распространяются на все участки водных объектов, находящихся в черте населенных мест, независимо от вида их использования объектами для обитания, размножения и миграции рыб и других водных организмов.

Рыбохозяйственные водные объекты могут относиться к одной из трёх категорий:

- *к высшей категории* относят места расположения нерестилищ, массового нагула и зимовальных ям особо ценных видов рыб и других промысловых водных организмов, а также охранные зоны хозяйств любого типа для разведения и выращивания рыб, других водных животных и растений;
- *к первой категории* относят водные объекты, используемые для сохранения и воспроизводства ценных видов рыб, обладающих высокой чувствительностью к содержанию кислорода;

Нормирование качества атмосферного воздуха

Для нормирования содержания вредного вещества в атмосферном воздухе установлены два норматива – максимально разовый и среднесуточный ПДК.

Максимально разовая предельно допустимая концентрация (ПДК_{мр}, мг/м³) – это такая концентрация вредного вещества в воздухе, которая не должна вызывать при вдыхании его в течение 30 мин рефлекторных реакций в организме человека (ощущение запаха, изменение световой чувствительности глаз и др).

Среднесуточная предельно допустимая концентрация (ПДК_{ср}, мг/м³) – это такая концентрация вредного вещества в воздухе, которая не должна оказывать на человека прямого или косвенного вредного воздействия при неопределённо долгом (годы) воздействии.

Если в воздухе присутствует несколько загрязняющих веществ, обладающих суммацией действия (синергизмом), например, диоксидов серы и азота; озона, диоксида азота и формальдегида, то при расчёте суммы их концентраций не должна превышать единицы:

где C_1, C_2, \dots, C_n – фактические концентрации вредных веществ в воздухе или воде; ПДК₁, ПДК₂, ..., ПДК_n – максимально разовые предельно допустимые концентрации вредных веществ, которые установлены для их изолированного присутствия, мг/м³.

Значения ПДК загрязняющих веществ в воздухе приведены в [20]. В табл. 39 представлены значения ПДК для веществ, определяемых в лабораторном практикуме.

Таблица 39

Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в воздухе

Нормирование качества почвы

Под **предельно допустимой концентрацией вредного вещества в почве (ПДК_п, мг/кг)** понимают такую максимальную концентрацию, которая не может вызвать прямого или косвенного влияния на среду, нарушить самоочищающую способность почвы и оказать отрицательное воздействие на здоровье человека.

В случае отсутствия ПДК_п оценка производится сопоставлением содержания химических веществ в загрязнённых (исследуемых) и контрольных образцах почвы.

При обосновании ПДК_п ориентируются на следующие основные показатели вредности, определяемые экспериментально:

- миграционный воздушный показатель вредности, характеризующий переход химического вещества из пахотного слоя почвы в атмосферу;
- миграционный водный показатель вредности, характеризующий переход химического вещества из пахотного слоя почвы в подземные воды и поверхностные водоисточники;
- транслокационный показатель вредности, характеризующий переход химического вещества из пахотного слоя почвы через корневую

C_i	Вещество	ПДК _{мр} , мг/м ³	ПДК _{ср} , мг/м ³	ПДК _п , мг/кг	ПДК _{ср} , мг/м ³
1	Диоксид азота	4	10	10	0,04
2	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
3	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
4	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
5	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
6	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
7	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
8	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
9	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
10	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
11	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
12	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
13	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
14	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
15	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
16	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
17	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
18	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
19	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
20	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
21	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
22	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
23	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
24	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
25	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
26	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
27	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
28	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
29	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
30	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
31	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
32	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
33	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
34	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
35	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
36	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
37	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
38	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
39	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
40	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
41	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
42	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
43	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
44	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
45	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
46	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
47	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
48	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
49	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
50	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
51	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
52	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
53	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
54	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
55	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
56	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
57	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
58	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
59	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
60	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
61	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
62	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
63	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
64	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
65	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
66	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
67	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
68	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
69	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
70	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
71	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
72	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
73	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
74	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
75	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
76	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
77	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
78	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
79	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
80	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
81	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
82	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
83	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
84	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
85	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
86	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
87	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
88	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
89	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
90	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
91	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
92	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
93	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
94	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
95	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
96	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
97	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
98	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
99	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04
100	Диоксид азота (формула)	4	10	10	0,04

Таблица 40
Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве и допустимые уровни их содержания по показателям вредности

ЛИТЕРАТУРА

1. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия: В 2 т. – М.: Химия, 1990.
2. Буйташ П., Кузьмин Н. М., Лейстер Л. Обеспечение качества результатов химического анализа. – М.: Наука, 1993.
3. Сборник санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей природной среды. – М.: Искусство, 1991.
4. Мухина Е. А. Физико-химические методы анализа: Учеб. для техникумов. – М.: Химия, 1995.
5. Новиков Ю. Ю., Ласточкина К. С., Болдина З. Н. Методы исследования качества воды водоемов. – М.: Медицина, 1990.
6. Манита М. Д. и др. Современные методы определения атмосферных загрязнений населенных мест. – М.: Медицина, 1980.
7. Перегуд Е. А., Горелик Д. О. Инструментальные методы контроля загрязнения атмосферы. – Л.: Химия, 1981.
8. Перегуд Е. А. Санитарно-химический контроль воздушной среды. – Л.: Химия, 1978.
9. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984.
10. Мухина Е. А. Физико-химические методы анализа: Учеб. для техникумов. – М.: Химия, 1995.
11. Дмитриев М. Т. и др. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. – М.: Химия, 1989.
12. Радов А. С., Пустовой И. В., Корольков А. В. Практикум по агрохимии. – М.: Агропромиздат, 1985.
13. Химическое загрязнение почв и их охрана: Слов.-справ. / Д. С. Орлов, М. С. Малинина, Г. В. Мотузова и др. – М.: Агропромиздат, 1991.
14. Справочник по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды / Г. И. Аранович, Ю. Н. Коршунов, Ю. С. Леликов. – Л.: Судостроение, 1979.
15. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды: В 2 ч. / Л. А. Кульский, И. Т. Горонковский, А. М. Когановский и др. – Киев: Наукова думка, 1980.
16. Другов Ю. С., Березкин В. Г. Газохроматографический анализ загрязнённого воздуха. – М.: Химия, 1981.
17. Дмитриев М. Т., Казнина Н. И., Пинигина Н. А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. Справочное издание. – М.: Химия, 1989.
18. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / Р. Кальвода, Я. Зька, К. Штулик и др. Пер. с англ. под ред. Е. Я. Неймона. – М.: Химия, 1990.
19. Сборник нормативных документов по вопросам охраны окружающей среды. – Минск, 1992. – Ч. 4.
20. Сборник нормативных документов по вопросам охраны окружающей среды. – Минск, 1994. – № 9.
21. Сборник нормативных документов по вопросам охраны окружающей среды. – Минск, 1998. – № 21.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Техника безопасности при выполнении лабораторных работ	7
Лабораторная работа № 1. Фотоколориметрическое определение концентрации оксидов азота (II, IV) в воздухе	13
Лабораторная работа № 2. Потенциометрическое определение концентрации фтороводорода в воздухе	20
Лабораторная работа № 3. Определение концентрации одноатомных спиртов ряда C ₁ –C ₇ в выбросах и сбросах промышленных предприятий методом газовой хроматографии	27
Лабораторная работа № 4. Определение концентрации растворённого в воде кислорода	39
Лабораторная работа № 5. Определение окисляемости природных и сточных вод	52
Лабораторная работа № 6. Определение общего содержания примесей в сточной воде	66
Лабораторная работа № 7. Определение содержания аммиака и ионов аммония в поверхностных водах	75
Лабораторная работа № 8. Определение концентрации нитратов в природных и сточных водах	95
Лабораторная работа № 9. Определение содержания тяжёлых металлов в природных и сточных водах	103
Лабораторная работа № 10. Определение содержания нефтепродуктов в воде и почве	135
Лабораторная работа № 11. Определение засолённости почв	154
Лабораторная работа № 12. Определение содержания нитратов в почве	169
Лабораторная работа № 13. Определение накопления тяжёлых металлов листьями растений	176
Приложение. Нормирование качества окружающей среды	201
Литература	212

Учебное издание

МОНИТОРИНГ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Лабораторный практикум

Составители: **Жарская** Тамара Александровна
Лихачёва Анна Владимировна

Редактор *Ю. В. Кравцова*
Компьютерная верстка *О. Ю. Шантарович*

Подписано в печать 22.09.2006. Формат 60×84^{1/16}.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 12,6. Уч.-изд. л. 1 2,9.
Тираж 100 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет»
220050. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220050. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.

Переплетно-брошюровочные процессы произведены
в ОАО «Полиграфкомбинат им. Я. Коласа».
220600. Минск, Красная, 23. Заказ .

