

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

КАФЕДРА АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

А.С. АЛЕМАСОВА, К.С. ЛУГОВОЙ

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Донецк 2010

УДК 543.26+543.3+543.64 (075.8)

ББК Г4я 73

А 483

Печатается в соответствии с решением ученого совета Донецького национального университета от .2010 г. (протокол №)

Рецензенты:

д-р химических наук, проф., заведующий кафедрой физической и органической химии **Ю.Б. Высоцкий**

(Донецкий национальный технический университет);

д-р технических наук, проф., заведующий кафедрой физики неравновесных процессов, метрологии и экологии **А.Б. Ступин**

(Донецкий национальный университет)

Г4я73 Алемасова А.С., Луговой К.С.

А 483

Экологическая аналитическая химия. Учебное пособие (для бакалавров специальности «химия» и «биохимия» дневной и заочной форм обучения) / Сост.: А.С. Алемасова, К.С. Луговой. – Донецк: ДонНУ, 2010. – 271 с.

В учебном пособии в соответствии с программой освещены основные темы курса «Экологическая аналитическая химия. Современное состояние и перспективы», читаемого для бакалавров специальности «химия» химического факультетов. Материал структурирован согласно учебным модулям, имеется перечень литературы к каждой теме курса и вопросы для самостоятельной работы.

Пособие предназначено для бакалавров химических факультетов классических и химико-технологических университетов.

УДК 543.26+543.3+543.64 (075.8)

ББК Г4я 73

© Алемасова А.С., Луговой К.С. 2010

© Донецкий национальный университет, 2010

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	7
1. Понятие об экологоаналитическом контроле объектов окружающей среды.....	9
1.1. Предмет, структура и задачи курса «Экологическая аналитическая химия».....	9
1.2. Контролируемые объекты и компоненты.....	11
1.3. Методология экоаналитического контроля.....	16
1.4. Химический состав объектов окружающей и природной среды.....	17
1.4.1. Вода.....	17
1.4.2. Воздух и атмосферные осадки.....	21
1.4.3. Почвы и донные отложения.....	22
1.5. Современное состояние и проблемы экоаналитического контроля.....	25
Литература.....	27
Вопросы и задания для самостоятельной работы.....	28
2. Методы экоаналитического контроля и их особенности.....	29
2.1. Аналитический цикл и его этапы. Универсальная система химического анализа.....	29
2.2. Методы экоаналитического контроля.....	31
2.3. Нормирование качества природной среды.....	34
2.3.1. Атмосфера.....	35
2.3.2. Гидросфера.....	36
2.3.3. Почва.....	38
2.3.4. Продукты питания.....	39
2.4. Нормирование в области радиационной безопасности.....	40
2.5. Особенности анализа природных объектов.....	41
Литература.....	45
Вопросы и задания для самостоятельной работы.....	45
3. Пробоотбор и пробоподготовка в экоаналитическом контроле...	47
3.1. Виды проб.....	47
3.2. Отбор проб воздуха.....	48
3.2.1. Контейнеры.....	50
3.2.2. Абсорбционное улавливание.....	54
3.2.3. Криогенное концентрирование (улавливание).....	61
3.2.4. Сорбция (адсорбция).....	62
3.3. Отбор проб воды и водной биоты.....	66
3.4. Методы извлечения загрязняющих веществ из воды.....	77
3.4.1. Жидкость-жидкостная экстракция.....	77
3.4.2. Твердофазная экстракция.....	79

3.4.3. Мембранные методы.....	81
3.4.4. Газовая экстракция.....	81
3.4.5. Спрэй-экстракция.....	81
3.4.6. Микроволновая пробоподготовка.....	82
3.5. Отбор проб почвы, речных и морских отложений, шламов....	83
3.6. Методы извлечения загрязняющих веществ из почвы (пробоподготовка).....	87
3.6.1. Термодесорбция при температуре 150-300°C.....	87
3.6.2. Жидкостная экстракция.....	88
3.6.3. Сверхкритическая флюидная экстракция.....	89
3.6.4. Экстракция в микроволновом поле.....	90
3.6.5. Парофазный анализ.....	90
Литература.....	91
Вопросы и задания для самостоятельной работы.....	91
4. Современное состояние и проблемы экоаналитического контроля вод.....	93
4.1. Контролируемые компоненты.....	93
4.2. Экоаналитический контроль общих показатели загрязнения вод.....	100
4.2.1. Общий органический углерод (ООУ).....	102
4.2.2. Химическое потребление кислорода (ХПК).....	103
4.2.3. Биохимическое потребление кислорода (БПК).....	104
4.2.4. Общий азот.....	106
4.2.5. Удельная электропроводность.....	106
4.2.6. pH.....	107
4.2.7. Жесткость.....	107
4.2.8. Окислительно-восстановительный потенциал (E_H).....	110
4.2.9. Биотестирование.....	111
4.3. Контроль содержания растворенных газов.....	112
4.3.1. Растворенный кислород.....	112
4.3.2. Свободный и общий хлор.....	113
4.4. Контроль содержания неорганических соединений.....	114
4.4.1. Определение общего азота.....	114
4.4.2. Определение нитратов и нитритов.....	115
4.4.3. Определение аммония.....	119
4.4.4. Определение металлов.....	120
4.4.5. Определение фосфора и фосфатов.....	136
4.4.6. Определение хлоридов.....	137
4.4.7. Определение неорганических анионов. Ионная хроматография.....	137
4.5. Контроль содержания органических компонентов.....	139
4.5.1. Определение поверхностно-активных веществ (ПАВ).....	141

4.5.2. Определение летучих органических соединений (ЛОС). Детекторы в газовой хроматографии.....	143
4.5.3. Определение нефтепродуктов.....	149
4.5.4. Определение фенолов. Фенольный индекс.....	154
Литература.....	156
Вопросы и задания для самостоятельной работы.....	157
5. Современное состояние и проблемы экоаналитического контроля воздуха.....	158
5.1. Экоаналитический контроль газов и паров в воздухе.....	158
5.1.1. Определение в воздухе соединений серы (SO ₂ , H ₂ S, H ₂ SO ₄).....	158
5.1.2. Определение в воздухе соединений азота (NH ₃ , NO ₂ и другие оксиды, N ₂ H ₄).....	162
5.1.3. Определение O ₃	165
5.1.4. Определение оксидов углерода.....	167
5.1.5. Определение фтороводорода.....	170
5.1.6. Определение ЛОС. Хромато-масс-спектрометрия.....	171
5.2. Определение аэрозолей, пылей.....	175
5.2.1. Индекс черного дыма.....	175
5.2.2. Гравиметрический метод определения взвешенных частиц.....	176
5.2.3. Определение асбеста.....	176
5.3. Металлы.....	176
5.3.1. Тетраэтилсвинец и свинец в атмосферных аэрозолях.....	177
5.3.2. Другие металлы, ртуть.....	179
5.4. Автоматические приборы для контроля качества воздуха.....	182
Литература.....	186
Вопросы и задания для самостоятельной работы.....	187
6. Современное состояние и проблемы экоаналитического контроля почвы, донных отложений, пищевых продуктов.....	189
6.1. Определение в почвах токсичных металлов.....	191
6.2. Пестициды в почве.....	205
6.2.1. классификация и устойчивость пестицидов.....	205
6.2.2. Методы определения пестицидов.....	217
6.3. Неорганические загрязнители.....	220
6.3.1. Сероводород H ₂ S.....	220
6.3.2. Сульфат-ионы SO ₄ ²⁻	221
6.3.3. Фосфор, фосфаты.....	221
6.3.4. Фтор (общий).....	221
6.3.5. Нитраты.....	223
6.4. Нефтепродукты в почве и донных отложениях.....	223
6.5. Определение токсичных органических веществ на свалках бытовых и химических отходов.....	223

6.6. Пищевые продукты.....	230
Литература.....	233
Вопросы и задания для самостоятельной работы.....	234
7. Современное состояние и проблемы экоаналитического контроля биологических материалов.....	235
7.1. Объекты исследования, отбор проб, подготовка биологических проб к анализу.....	235
7.2. Методы определения отдельных компонентов в биопробах...	248
7.2.1. Металлы и металлоорганические соединения.....	248
7.2.2. Определение летучих органических соединений.....	256
Литература.....	260
Вопросы и задания для самостоятельной работы.....	260
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Ориентировочный перечень методик и стандартов определения показателей безопасности и качества питьевой воды.....	262
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (ДСанПіН 2.2.4-171-10). Санітарно-хімічні показники безпечності та якості питної води.....	266

ВВЕДЕНИЕ

Глобальное загрязнение окружающей среды и неблагоприятная экологическая ситуация в промышленных регионах обуславливают необходимость постоянного аналитического контроля (мониторинга) за загрязнением воздуха, качеством питьевой воды и накоплением токсичных химических веществ в почве и растительности.

Острые проблемы экологического характера вызвали к жизни мощные общественные движения («Green Peace» и другие «зеленые» организации), подтолкнули правительства к заключению важных международных соглашений (Монреальский и Киотский протоколы). Произошли определенные изменения в массовом сознании. Приняты соответствующие изменения в законодательстве, открыты экологические специальности в высших учебных заведениях, появилось множество «экологических» книг и фильмов (иногда наивных и нелепых, иногда спекулятивных).

Для объективного рассмотрения всех опасностей нужны и исключительно важны результаты химического анализа. Частыми и многочисленными стали конференции по методам и результатам анализа экологических объектов, например регулярный международный симпозиум по аналитической химии окружающей среды International Symposium on Environmental Analytical Chemistry. Нужны данные по содержанию углекислого газа, озона, канцерогенных органических соединений, оксидов серы и азота, радиоактивных изотопов и множества других микропримесей. Определять эти вещества нужно в широком концентрационном диапазоне. Из арсенала аналитической химии, насчитывающего более 150 методов, экологическая аналитическая химия использует наиболее эффективные и надежные методики, которые охватывают весь спектр загрязнений воздуха, воды, почвы, донных отложений и растительности – от газов и паров до твердых частиц и аэрозолей.

Именно поэтому во многих ведущих ВУЗах на Украине, в России и за рубежом появились экологические специальности и специализации, стали готовить не только специалистов экологов-технологов, но и специалистов экологов-аналитиков. Кроме того, выпускники химических факультетов, получающих квалификацию «химик», должны иметь представление о принципах и методологии экологического контроля.

С учетом этого на химическом факультете Донецкого национального университета был введен общий курс для бакалавров «Экологическая аналитическая химия. Современное состояние и перспективы». Данное учебное пособие должно решить проблему нехватки учебно-методической литературы по проблемам экоаналитической химии, сконцентрировать рассеянные по монографиям, статьям в периодических изданиях, справочникам данные о современных возможностях и перспективах

экоаналитической химии в контроле и оценке экологического состояния регионов и территорий, дополнить новыми данными существующие немногочисленные учебники.

В учебном пособии подробно обсуждаются все этапы аналитического цикла при определении загрязняющих веществ – от пробоотбора и концентрирования микропримесей до детектирования и идентификации целевых компонентов.

В пособии объясняются принципы нормирования содержания вредных химических веществ в объектах окружающей среды (вода, воздух, почва), приводятся формулировки ПДК, ПДВ, ПДС и других норм безопасности.

Рассмотрены оптимальные варианты использования аналитических методик в экологических анализах – при определении тяжелых металлов, неорганических солей и ионов, неорганических газов, органических соединений различных классов и супертоксикантов – полициклических ароматических углеводородов, пестицидов, диоксинов, дибензофуранов и т.д. Структурированный и скомпонованный по отдельным разделам учебный материал сопровождается списком литературы. Изложение материала базируется на базовых знаниях студентов по аналитической химии, которые развиваются и дополняются новыми сведениями.

В учебном пособии представлены результаты исследования авторов, выполненные в рамках госбюджетной темы №08-1вв/13 «Новые и модифицированные аналитические формы концентратов в атомно-абсорбционном и спектрофотометрическом методах анализа» (№ госрегистрации 0108U001587) и №Ф25.6/008 «Аналитическое обеспечение новых технологий рекультивации почв, содержащих тяжелые металлы, и комплексной переработки растительной продукции с использованием прямого атомно-абсорбционного метода анализа твердых проб и химических модификаторов (№ госрегистрации 0107U010027, тема выполнялась при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины).

Учебное пособие рекомендуется для студентов химических, физических и биологических факультетов ВУЗов, особенно для специальностей, связанных с мониторингом и экологией. Пособие рассчитано также на широкий круг специалистов, занимающихся природоохранной деятельностью, – экологов, аналитиков и экоаналитиков, химиков СЭС, токсикологов, гигиенистов и других специалистов, соприкасающихся с вопросами экологии.

1. ПОНЯТИЕ ОБ ЭКОЛОГОАНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

1.1. ПРЕДМЕТ, СТРУКТУРА И ЗАДАЧИ КУРСА «ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Экологическая аналитическая химия – это наука о выявлении и оценке источников и уровня загрязненности природных объектов вредными веществами в результате сбросов либо выбросов этих веществ в окружающую среду природопользователями, а также вследствие естественного образования и накопления.

Задачи экологической аналитической химии:

1. Получение первичной информации о содержании вредных веществ в окружающей среде.

2. Принятие решений по предотвращению дальнейшего поступления этого вещества в воду, почву, донные отложения и т.д. и о необходимости очистки объектов от уже накопленных загрязнителей.

3. Получение вторичной информации об эффективности мероприятий, осуществленных на основе первичной информации.

4. Формирование исходных данных для принятия экономических, правовых, социальных и экологических решений по отношению к природопользователям, районам и регионам, включая оценку недвижимости при ее приватизации или продаже.

Структура экологической аналитической химии:

1. Контролируемые объекты и компоненты.

2. Методическое обеспечение.

3. Аппаратурное обеспечение.

4. Метрологическое обеспечение.

5. Обеспечение качества химической информации.

6. Кадровое обеспечение.

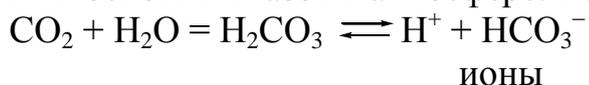
Почему вычленилась отдельная область аналитической химии – химия окружающей и природной среды? Можно назвать несколько причин оформления отдельного раздела аналитической химии:

1. Задача аналитической химии – поиск оптимальных решений для каждой аналитической задачи, взятой в отдельности. Например, определение содержания кадмия, свинца, цинка, хрома в сточной воде, бензпирена в присутствии ароматических и полиароматических углеводородов в воздухе. Реально лаборатория экоаналитического контроля должна контролировать одновременно десятки и сотни загрязнителей в разнородных объектах. Это требует от аналитика совершенно другого системного подхода к выбору конфигурации аналитической техники. Должна быть реализована методология получения массивов данных результатов химического анализа. В отсутствии такой

методологии бессистемно приобретаются приборы для таких лабораторий с крупными стартовыми затратами. Неоправданно увеличивается персонал лаборатории, следовательно, увеличивается себестоимость элемент-определения.

2. Вся законодательная база в области аналитического контроля требует централизации контроля, а не децентрализации его по отдельным объектам анализа (водная, почвенная лаборатории и т.д.). Требуется концентрация аналитического контроля в госконтрольных органах и на крупных предприятиях-природопользователях (экологические лаборатории есть на Донецком металлургическом заводе, на заводах им. Ильича, Азовстали и т.д.). Отсюда следует задача создания аналитических комплексов. Можно сформулировать требования к аналитическим комплексам:

а) Многофункциональность. Например, для определения анионов в растворах широко используется метод ионной хроматографии. Но если добавить к хроматографу специальное пробопреобразовательное устройство, которое количественно поглощает определяемые вещества из газовой фазы, то хроматографический метод можно успешно использовать для определения кислых и основных газов в атмосфере. Например:



Спектрофотометр или спектрофлуориметр не позволяет анализировать газообразные среды. Но если в комплект к нему ввести твердотельные газочувствительные сенсоры, то можно анализировать органические и неорганические загрязнители в газовых средах.

б) Системная совместимость. Чтобы совмещать отдельные методы, необходимо стандартное программное обеспечение, совместимость электрических параметров, унифицированные интерфейсы и т.д.

в) Аналитические возможности комплексов должны взаимно перекрываться для охвата большего количества задач. Т.е. анализ одного образца должен проводиться, как минимум, двумя независимыми методами. Причем один из них по уровню метрологического обеспечения должен быть прецизионным.

3. Увеличение объема аналитических работ. Оно связано с объективной химизацией среды обитания. В случае экологических объектов требуется анализировать громадное число проб (из разных точек), обеспечивая представительность данных по каждому из множества показателей. Чтобы данные по разным точкам можно было сопоставлять, нужно получить их по надежным и однотипным (или даже унифицированным) методикам. Причем в каждой точке нужно отбирать все новые и новые пробы – ведь состав объекта (например, атмосферного воздуха) непрерывно меняется. Поэтому потребовались автоматизированные аналитические системы, оценивающие загрязнение

водной или воздушной среды по данным множества станций и постов, где стоят автоматизированные анализаторы. Отсюда следует еще одна новая задача – существенное снижение трудозатрат на получение единичного результата. Эту задачу можно решить при использовании компьютеризированной аналитической техники, автоматов пробоподачи, эскалаторов подачи проб и других машиноуправляемых роботизированных устройств. Это позволяет одному оператору обслуживать до пяти разнотипных приборных комплексов.

4. Расширение номенклатуры объектов анализа и круга определяемых компонентов. К тому же резко увеличилось количество микро- и макрокомпонентов, присутствующих в пробах. Особую проблему составляет анализ свалок и отходов, нового объекта для аналитической химии. Экологический анализ всего того, что вытекает, испаряется из полигонов твердых бытовых отходов – это совершенно новая задача. Кроме того, начинается утилизация и разработка твердых отходов, которые раньше не использовались в связи с их неперспективностью («бедные отходы»).

В настоящее время по данным ВОЗ в промышленности используется 500 тыс. соединений (в основном органических), из которых более 40 тысяч является вредными для здоровья человека и около 12 тысяч токсичными. В России в почву вносят около 200 видов различных пестицидов, для 70% которых ПДК не определены. Из них только 10% являются нетоксичными. На Украине установлены ПДК примерно для 1400 соединений в воде, более 1300 соединений в воздухе и более 200 соединений в почвах. Т.е. системой нормирования охвачена только незначительная часть загрязнений, попадающих в окружающую среду. Многие соединения в результате взаимодействия с биотой превращаются в более токсичные.

5. Должна присутствовать определенная система наблюдений и выявления тенденций, на которую должны опираться диагноз и лечение болезни любого живого организма. Состояние окружающей среды также должно характеризоваться определенным набором параметров. Недостаточно просто установить превышение содержания ртути в воде, необходимо проследить тенденции его изменения в разный сезоны, при различных температурах и т.д.

6. Необходимость создания сети наблюдения за состоянием окружающей среды. В США наблюдение только за состоянием водных объектов ведется на 10000 станций.

1.2. КОНТРОЛИРУЕМЫЕ ОБЪЕКТЫ И КОМПОНЕНТЫ

К *объектам* экоаналитического контроля относятся:

1. Воды – пресные, поверхностные, морские, подземные, атмосферные осадки, талые, сточные.

2. Воздух – атмосферный, природных заповедников (фон), городов и промышленных зон, рабочей зоны.

3. Почвы (в аспекте загрязнения).

4. Донные отложения (в том же аспекте).

5. Растения, пища и корма, животные ткани (в том же аспекте).

6. Отходы.

В сферу эколого-аналитической химии могут быть включены и другие объекты, представляющие опасность для окружающей среды. Это – полупродукты и готовая продукция нефтехимической, химической, фармацевтической и микробиологической промышленности.

Контролируемые **компоненты** экологической аналитической химии можно разделить на три достаточно неравные группы.

I группа. Компоненты этой группы широко распространены и необходимые пределы обнаружения аналитических методов, используемых для их обнаружения, легко достигаются:

– O_3 , O_2 , CO , CO_2 , N_xO_y , S_xO_y , NH_3 , Hal_2 и соответствующие им кислоты (ионы);

– природные фульво- и гуминовые кислоты;

– низкомолекулярные углеводороды (компоненты природных газов и топлив);

– металлы гальванических производств (например, Cr , Ni , Zn , Cu) и их водонерастворимые соединения.

II группа:

– огромное количество органических загрязнителей I и II классов опасности;

– тяжелые металлы и их водорастворимые соединения;

– цианиды, PH_3 , AsH_3 , SiH_4 и их производные;

Это самая большая группа веществ-загрязнителей, 60-80% всех контролируемых примесей относят к этой группе. Диапазон нормируемых содержаний веществ данной группы составляет 10^{-4} - 10^{-7} мг/л. В отличие от I группы к методам экоконтроля веществ этой группы предъявляют два основных требования – селективность (определяемые компоненты необходимо определять в сложных многокомпонентных смесях) и низкие пределы обнаружения.

III группа:

суперэкоксиканты и ксенобиотики.

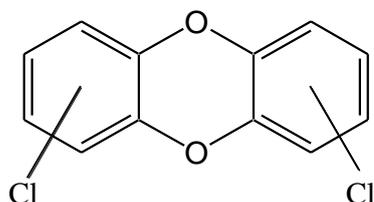
Необходимые пределы обнаружения 10^{-7} - 10^{-10} мг/л. Как правило, аналитические задачи экоконтроля веществ данной группы решаются только на основе сочетания методов концентрирования с высокоинформативными аналитическими методами, например хромато-масс- и хромато-ИК-Фурье-спектрометрии. Несмотря на крайне низкие

содержания веществ этой группы в окружающей среде, их антропогенные выбросы достигли величин, соизмеримых с природными потоками. Ежегодно в атмосферу выбрасывается 5 тыс. тонн бенз(а)пирена; антропогенный поток свинца в 10 раз превышает его природное поступление; в почве рассеяно от 1 до 3 млн. тонн ДДТ.

Суперэкоксиканты

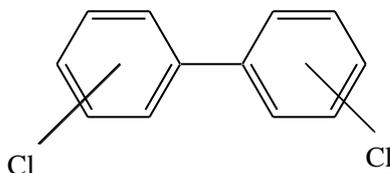
1. Полихлорированные диоксины, дибензофураны и бифенилы.

Дибензо-п-диоксины – гетероциклические полихлорированные соединения, в которых 2 ароматических кольца связаны двумя кислородными мостиками:

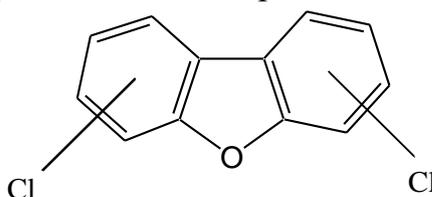


Бромированные аналоги встречаются реже.

Бифенилы:

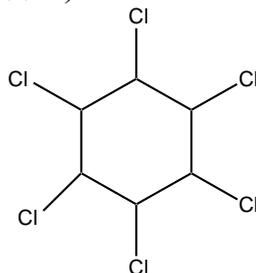


Дибанзофураны содержат один кислородный мостик:

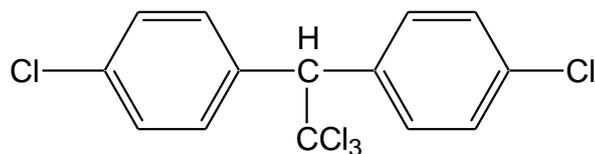


2. Хлорорганические пестициды

Гексахлорциклогексан (линдан):



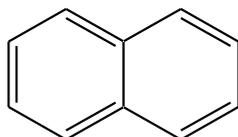
Дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ):



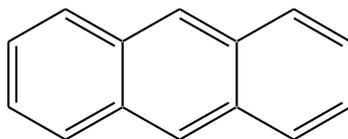
Его содержание в трофических цепях в 10^6 раз больше, чем в естественных условиях. ДДТ хорошо растворим в жирах.

3. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)

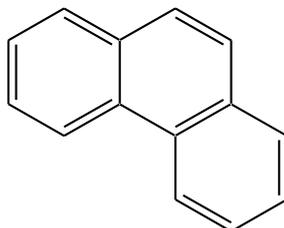
Нафталин



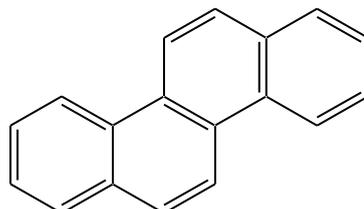
Антрацен



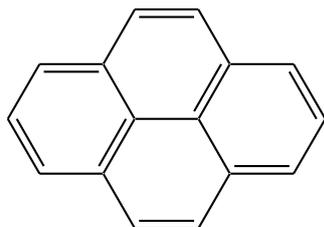
Фенентрен



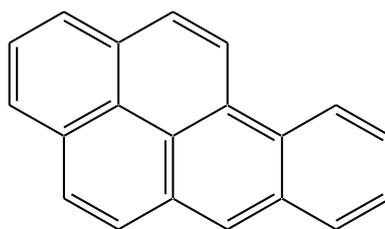
Хризен



Пирен



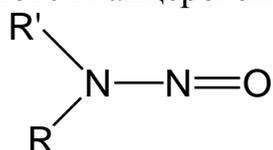
3,4- бензпирен



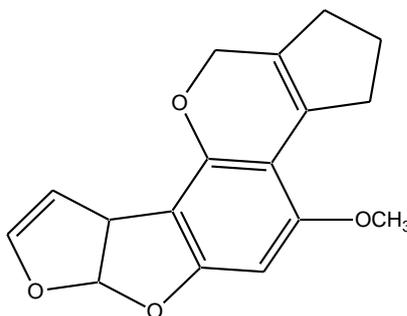
Все ПАУ канцерогены. **Канцерогены** – вещества, воздействие которых достоверно увеличивает частоту возникновения опухолей или сокращает период их развития. В настоящее время убедительно доказано отсутствие канцерогенной опасности только для одного вещества – капролактама.

4. Нитрозамины и афлотоксины.

Нитрозамины вызывают опухоли различной локализации, т.е. являются канцерогенами.



Микотоксины – вторичные метаболиты микроскопических грибов, которые отличаются токсичностью, а иногда мутагенными, канцерогенными и тератогенными свойствами. Источником микотоксинов являются плесневые грибы (около 240 видов). Продукты жизнедеятельности гриба из рода *Aspergillus* называют афлотоксинами. Это сильнейшие канцерогены – гепатотропные яды. Могут содержаться в арахисовом масле. Известны афлотоксины В₁, В₂, G₁, G₂, М₁, М₂. Например, афлотоксин В₁



5. Радионуклиды.

Особо высокая радиотоксичность характерна для ²¹⁰Po, ²²⁶Ra, ²³²U, ²³⁸Pu; высокая радиотоксичность – ¹⁰⁶Ru, ¹³¹I, ¹³⁴Ce, ²¹⁰Bi, ²³⁴Th; средняя радиотоксичность – ²²Na, ³²P, ³⁵S, ¹³⁷Cs; низкая радиотоксичность – ⁷Be, ¹⁴C, ⁵¹Cr, ⁶⁴Cu.

6. Тяжелые металлы и их соединения.

Особенность этой группы суперэкоотоксикантов состоит в том, что металлы не разлагаются, а лишь перераспределяются между природными средами. В настоящее время перед экоаналитикой стоит задача вещественного анализа токсикантов этой группы. Мало определить валовое содержание ртути, кадмия, свинца. Необходимо дифференцировать формы металлов разного химического состава, степени окисления, формы, возникающие в результате биологического метилирования, хелатирования. Наибольшую опасность представляют лабильные формы тяжелых металлов. По токсичности металлы можно расположить в примерный ряд:

Hg>Cu>Zn>Ni>Pb>Cd>Cr>Sn>Fe>Mn>Al.

1.3. МЕТОДОЛОГИЯ ЭКОАНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Аналитический контроль объектов окружающей среды базируется на сопоставлении результатов химического анализа с нормируемыми величинами концентраций контролируемых веществ. В нашей стране – это ПДК, устанавливаемые гигиенистами. Если существует ПДК какого-либо вещества, то должна быть разработана методика определения этого вещества с пределом обнаружения в 2-5 раз ниже ПДК. На Украине и в России для вод разного типа нормируется около 1,5 тысяч веществ. Значит, в распоряжении контрольных служб должно быть столько же методик. В реальной жизни, как правило, контролируют не более 10 компонентов, т.к. задача контроля сотен и тысяч компонентов нереальная. Кроме того, вода, например, может содержать ненормируемые компоненты и неизвестные вещества. При установлении ПДК возможны ошибки. Токсичные компоненты в смеси могут оказывать неаддитивное (синергетическое) действие. Все это приводит к тому, что покомпонентный контроль токсикантов в объектах окружающей среды не обеспечивает надежного контроля качества окружающей среды.

Методология аналитического контроля объектов окружающей среды сводится к следующему:

1. Использование на первых этапах обобщенных суммарных показателей, тестов, которые служат для отбора проб, нуждающихся в более детальном (лабораторном) исследовании. Эту процедуру называют *скринингом*.

К обобщенным показателям относятся: ХПК, БПК, общий углерод, растворенный органический углерод, растворенный кислород. В последнее время предложено также определять общий и органический азот, органический хлор, фосфор и серу. Для этого созданы новые автоматические методы и анализаторы.

2. Наиболее общим подходом при скрининге является использование биотестов. Их применяют во многих случаях, некоторые биотесты введены в нормативные документы. Однако биотесты длительны, поэтому одной из главных задач экоаналитики является разработка экспрессных биотестов.

3. Выбор оптимальных методов для массового экоаналитического контроля проб.

Вовсе не обязательно применять дорогостоящую хромато-масс-спектрометрию для контроля компонентов, чья невысокая токсичность требует определения относительно высоких концентраций. Этот метод необходимо использовать лишь для определения самых опасных веществ с очень низкими ПДК.

Современная экологическая химия легко обнаруживает следовые количества элементов и молекул. Некоторые люди склонны рассматривать успехи экоаналитической химии как негативный фактор в изучении окружающей среды, т.к. способность измерять крайне малые количества загрязняющих веществ приводит к новым законодательным ограничениям. С другой стороны необходимость определять следы канцерогенных веществ никем не отрицается, т.к. многие люди боятся заболеть раком. В течение 1980-1990 годов предел обнаружения канцерогенных веществ снизился с концентраций, которые вызывают заметные нарушения в организме человека, до концентраций, которые на 6 или более порядков ниже этих концентраций. При этом выяснились неожиданные факторы. Например, токсичные дозы веществ-канцерогенов устанавливались путем экстраполяции тестов, проведенных на животных. Оказалось, что эти данные для малых доз не верны. Выяснилось, что во фруктах и продуктах присутствуют природные пестициды, причем в концентрациях в 100 раз и более превышающих концентрации любых синтетических веществ.

1.4. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ И ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

1.4.1. ВОДА

I. Поверхностные природные воды.

Природные воды классифицируют в соответствии с общей минерализацией:

пресная вода – менее 1 г/кг;
солончатая 1-25 г/кг;
морская 25-50 г/кг;
рассолы (рапа) более 50 г/кг.

рН поверхностных вод изменяется в широком диапазоне от 4,5 до 8,5.

Качественный состав матрицы природных вод характеризуется соотношением 6 главных ионов:



В зависимости от преобладания того или иного аниона воду принято называть:

- а) гидрокарбонатная и карбонатная;
- б) сульфатная;
- в) хлоридная.

В свою очередь каждый класс делят на:

- кальциевая;
- магниевая;
- натриевая.

Используя этот принцип, можно в названии охарактеризовать макросостав природной воды. Например, поверхностные воды Украины – гидрокарбонатно-кальциевые. Морская вода – хлоридно-натриевая, а колодезная («горькая») вода – сульфатно-магниевая.

Макросостав воды необходимо учитывать как при выборе метода анализа, так и при выборе метода концентрирования. Например, при концентрировании примесей методом выпаривания в гидрокарбонатно-кальциевых водах образуется осадок CaCO_3 , который является коллектором и сорбирует органические и неорганические вещества. При определении органического углерода или ХПК с дихроматом калия необходимо создавать условия для предотвращения окисления хлорид-ионов. При фотометрическом определении ионов аммония с реактивом Несслера (K_2HgI_4 в KOH) в сульфатно-магниевых водах нужно предотвращать образование $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Кроме вышеуказанных основных макро-ионов в природных водах могут присутствовать:

- 1) *растворенные газы* O_2 , CO_2 , H_2S , CH_4 и др.
- 2) *биогенные компоненты и элементы* NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , $\text{N}_{\text{орг}}$, PO_4^{3-} ($\text{pH}>9$), HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- ($\text{pH}<7$), $\text{P}_{\text{орг}}$, SiO_3^{2-} , $\text{Fe}(\text{II,III})$ и др.
- 3) *микроэлементы*. Сюда относят биометаллы Mn , Cu , Zn , Co и др.; неорганические природные загрязнители Ni , Cr , Cd , Pb , Hg , F^- и др. В поверхностных природных водах микроэлементы входят в состав взвесей и коллоидов. В состав взвесей преимущественно входят катионы металлов, которые способны образовывать малорастворимые оксиды (MnO_2), гидроксиды (Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}). Амфотерные элементы, которые в природных водах содержатся в виде анионов (MoO_4^{2-}), и анионы неметаллов сорбируются на взвешях хуже. При повышении pH сорбция микроэлементов возрастает. Формы существования различных элементов в природных водах зависит от pH, концентрации органических и

неорганических лигандов в водах. Наиболее характерные растворимые формы некоторых микроэлементов в поверхностных водах суши представлены в табл. 1.1

Таблица 1.1. Формы существования и относительное содержание некоторых микроэлементов в природных водах (согласно данным монографии *Набиванец Б.Й., Осадчий В.И., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. – Київ: Наукова думка, 2007. – 455 с.)*

Микро-элемент	pH=6,5	pH=8,5
Mn	$Mn^{2+} \gg [MnL_n]^{2-} \geq [MnHCO_3]^+ > MnCO_3$	$MnCO_3 > [Mn(\Phi K)_n]^{2-} > Mn^{2+} > [MnL_n]^{2-} \geq [MnHCO_3]^+$
Cu	$[Cu(\Phi K)_n]^{2-} \gg [CuL_n]^{2-}$	$[Cu(\Phi K)_n]^{2-} \gg [CuL_n]^{2-} \gg CuCO_3 \gg [CuOH]^+ \approx Cu(OH)_2$
Zn	$[ZnL_n]^{2-} \gg [Zn(\Phi K)_n]^{2-} > [ZnHCO_3]^+ > ZnCO_3 \approx [ZnOH]^+$	$ZnCO_3 > [Zn(\Phi K)_n]^{2-} \geq [ZnL_n]^{2-} > [ZnOH]^+ > ZnHCO_3^+$
Co	$[CoL_n]^{2-} > [CoHCO_3]^+ \gg Co^{2+} > [Co(\Phi K)_n]^{2-} \approx CoSO_4$	$[CoL_n]^{2-} \geq [CoHCO_3]^+ \geq [Co(\Phi K)_n]^{2-} > Co^{2+} > CoSO_4$
Ni	$[Ni(\Phi K)_n]^{2-} \gg [NiHCO_3]^+ > [NiL_n]^{2-} > Ni^{2+}$	$[Ni(\Phi K)_n]^{2-} \gg [NiL_n]^{2-} \approx [NiHCO_3]^+ \approx NiCO_3$
Cd	$[CdL_n]^{2-} \gg Cd^{2+} > [Cd(\Phi K)_n]^{2-}$	$[CdL_n]^{2-} \gg [Cd(\Phi K)_n]^{2-} \approx [CdOH]^+ > Cd^{2+}$

где ФК – анион фульвокислот; ГК – гуминовая кислота; L – анион органических кислот (чаще всего это цитратные и глутаминатные комплексы, которые шире всего распространены в природе).

4) *органические вещества*: органический углерод, белки, амины, аминокислоты, карбоновые и оксикарбоновые кислоты, сложные эфиры, гумусовые и фульвокислоты, углеводороды, жтры, карбонильные соединения/ спирты, нефтепродукты, пестициды, СПАВ и др.

II. Подземные воды.

На подземных горизонтах происходит насыщение воды минеральными компонентами и микроэлементами. Значительно увеличивается растворимость газов CO₂, H₂S, CH₄. Растворенный кислород в подземных водах отсутствует. Органические соединения могут присутствовать.

III. Особым предметом рассмотрения являются минеральные воды.

Критерием химической классификации минеральных вод может быть выбрано множество признаков: общая минерализация, содержание в воде CO₂ (слабоуглекислотные, углекислотные и т.д.), содержание H₂S, As, Fe(II,III), Br, I, Rn, силикатов. В зависимости от pH воду классифицируют

на сильнокислотные, кислые, слабокислые, нейтральные, слабощелочные, щелочные. С учетом температурного фактора различают холодные минеральные воды (менее 20°C), теплые слаботермальные, горячие термальные, высокотермальные (более 42°C).

IV. Морские и океанские воды.

Химический состав воды морей и океанов имеет свои отличительные особенности. К таким особенностям можно отнести следующие:

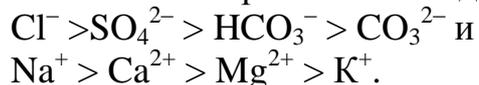
1) Огромное разнообразие качественного состава воды. Вода океанов аккумулирует разные по химическому составу воды со всей земной поверхности.

2) Высокое солесодержание (в основном, NaCl). Общая минерализация морских и океанских вод достигает 35 г/кг.

3) Постоянство во времени и однородность в разных частях океана основного химического состава воды. Это свойство обусловлено огромной массой Мирового океана, что создает стабильность солевой массы. Однородность обеспечивается постоянным водообменом между отдельными частями океана вследствие горизонтальных и вертикальных перемещений водных масс.

Основные ионы океанских вод те же, что и у поверхностных вод суши:

Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Дополнительно в состав океанских вод входят Br^- , F^- , Sr^{2+} , H_3BO_3 (более 0,001 г/кг). Содержание Na^+ и Cl^- составляет более 83,6% от суммы всех ионов, т.е. океанские воды являются хлоридно-натриевые. Соотношение отдельных катионов и анионов может быть выражено последовательностями:



Можно сформулировать основные отличия в химическом составе морских и пресных вод:

а) Кальций и магний входят в состав морских вод не в виде гидрокарбонатных солей, а в виде хлоридов.

б) Общую щелочность океанской воды обуславливают не только ионы HCO_3^- , CO_3^{2-} , но и ионы H_2BO_3^- .

в) Интервал pH океанской воды составляет 7,7-8,3; он значительно уже, чем для поверхностных пресных вод, для которых величина pH может колебаться от 4,5 для болотных вод до 8,5 для водоемов с интенсивным фотосинтезом.

г) Более высокая концентрация Ca^{2+} по сравнению с поверхностными водами суши, что обусловлено увеличением растворимости CaCO_3 в присутствии сильного электролита NaCl (солевой эффект).

д) Концентрация растворенного кислорода изменяется в зависимости от глубины. Максимальная концентрация наблюдается на глубине 100-300 м, далее минимум для глубин 300-1400 м и на глубине 1400-1600 м

концентрация растворенного кислорода несколько больше, чем во втором слое. Это связано с тем, что в этот нижний слой кислород приносят холодные течения арктического и антарктического происхождения, насыщенные кислородом при низких температурах. Этот кислород не расходуется (низкое БПК), т.к. животных там мало.

е) Концентрация CO_2 в океанской воде значительно меньше, чем в поверхностных водах суши.

ж) Сероводород – не характерный компонент для вод океанов. Он образуется только в застойных зонах, бедных на кислород (Черное море).

з) Содержание микроэлементов в воде океанов очень низкое. В то же время абсолютное содержание отдельных элементов в этой воде огромно. Так, во всей воде Мирового океана содержится около 5,5 млн. тонн золота.

и) Органические соединения в океанской воде имеют в основном природное происхождение. Содержание органического углерода в океанах изменяется в пределах 0,5-3 мг/л. Это – углеводороды, белки, продукты их разложения, липиды – эфиры карбоновых кислот с ортофосфорным радикалом, гумусовые вещества.

1.4.2. ВОЗДУХ И АТМОСФЕРНЫЕ ОСАДКИ (снег, дождь, град, туман, роса, иней)

Состав чистого *сухого воздуха* в объемных процентах следующий:

N_2 – 78,11;

O_2 – 20,95;

Ar – 0,93;

CO_2 – 0,039 колебания в течение года в зависимости от времени

года;

другие инертные газы (Ne, He, Kr, Xe) – 10^{-3} - 10^{-6} ;

N_2O – $5 \cdot 10^{-5}$;

H_2 – $5 \cdot 10^{-5}$;

O_3 – в среднем $3 \cdot 10^{-5}$;

SO_2 , CH_4 , NO_2 – 10^{-4} - 10^{-6} .

В воздухе присутствуют примеси газообразных веществ:

– природного происхождения (SO_2 , NH_3 , HCl , H_2S , CO , HF , CO_2 , CH_4 , молекулы органических веществ;

– антропогенного происхождения (NO_2 , SO_2 , NH_3 , CO_2 , H_2S , Cl_2 , Br_2 , HF , HBr , AsH_3 , PH_3 , галогенорганика, ароматические углеводороды, серусодержащая органика, пестициды и др. Для многих из этих соединений установлены нормы ПДК, например ПДК(CO) – 3 мг/м³; ПДК(PH_3) – 0,001 мг/м³.

В атмосфере содержатся не только газообразные вещества, а большое количество твердых и жидких аэрозолей, пыль, дым, высокодисперсные

агрегаты растворимых солей, капли растворимых газообразных веществ (SO_2 , HCl , NO_2).

Химический состав атмосферных осадков значительно различается в различных районах Земли. Осадки в странах постсоветского пространства содержат (в мг/л): SO_4^{2-} 3-12; Cl^- 1-3; HCO_3^- 0,5-5; Ca^{2+} 0,5-3; Mg^{2+} 0,2-0,7; Na^+ 1-2; K^+ 0,4-1 и др. Над Тихим и Индийским океанами химический состав осадков в мг/л: SO_4^{2-} 1-5; Cl^- 2-12; HCO_3^- 0,6-6; Na^+ 2-12; K^+ 0,5-1,5; $\text{pH} = 5-6$.

При значительном загрязнении атмосферного воздуха pH осадков может снижаться до 4,5-5 (кислотные дожди). Данные про другие компоненты в осадках ограничены. Например, над территорией Украины осадки содержат (в мг/л): углерод органический – 4,5; азот органический – 0,4; азот аммонийный – 1,25; азот нитратный – 0,6; фосфор фосфатный – 0,11. Кроме того, в осадках обычно содержатся Si, Fe, Zn, Cu, Mo, Mn, Pb, F, Br, I.

1.4.3. ПОЧВЫ И ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ

Эти объекты могут содержать практически все элементы периодической системы Д.И. Менделеева. Особенности почв как объекта химического анализа:

- большой набор элементов;
- высокое содержание углерода и кремния;
- большой диапазон концентраций, охватывающий 4-5 или даже 9-10 порядков;
- профилированная дифференциация химического состава почв.

Почва состоит из минеральной и органической частей. К органической части относят лигнин, флавоноиды и дубильные вещества, гумусовые кислоты, пигменты, липиды, углеводы, азотсодержащие соединения. Между двумя частями осуществляется постоянное органо-минеральное взаимодействие. Химический состав почв зависит от их типа: тундровые, торфяные, подзолистые, серые лесные, пергнойно-карбонатные, черноземы, каштановые, бурые пустынно-степные песчаные, коричневые, бурые лесные, красноземы, сероземы. Средний элементный состав метрового слоя почвы по данным учебника Орлова Д.С., Садовниковой Л.К., Сухановой Н.И. (*Химия почв.* – М.: Высш. шк., 2005. – С. 45) составляет в %:

O – 49; H – 0,1; C гумуса – 1,4; C карбонатов – 0,24; N ~ 0,1; P – 0,06; S – 0,09; Si – 33; Al – 6,6; Fe – 3,2; Ti – 0,38; Mn – 0,16; Ca – 1,8; Mg – 0,9; K – 1,7; Na – 1.

Традиционный способ выражения химического состава почв – в виде массовой доли высших оксидов элементов, входящих в состав почвы. Например, минеральный макросостав дерново-подзолистой почвы в

пересчете на абсолютно сухую навеску может быть представлен следующим образом (в %): SiO_2 – 73; Al_2O_3 – 8,7; Fe_2O_3 – 2,6; CaO – 1; MgO – 0,7; K_2O – 2,2; Na_2O – 1,1. Недостающее до 100% количество приходится на MnO , P_2O_5 , SO_3 и на органические вещества.

С точки зрения особенностей и путей миграции элементов в ландшафтах А.И. Перельман разделил все элементы на две большие группы: воздушные мигранты и водные мигранты. Воздушные мигранты представлены пассивными элементами (инертные газы He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) и активными, т.е. способными к образованию химических элементов в условиях биосферы (O, H, C, N, I). К подвижным и очень подвижным водным мигрантам относятся Cl, Br, S, Ca, Na, Mg, Sr, Ra, F, B. Слабоподвижные катионы и анионы образуют K, Ba, Rb, Li, Be, Cs, Ti, Si, P, Ge, Sn, Sb, As. Малоподвижны в большинстве природных сред Al, Cr, Bi, W, лантаноиды.

Органическая часть почвы состоит из живой органики (эдафон) и отмершей органики (гумус). К эдафону относят отмершие части живых организмов, не утративших своего анатомического строения. Гумификация эдафона ведет к образованию гумуса.

Гумус – совокупность всех органических соединений, находящихся в почве, но не входящих в живые организмы или образования. Гумус состоит из специфических гуминовых веществ (темноокрашенные азотсодержащие высокомолекулярные соединения кислотной природы) и неспецифических соединений и промежуточных продуктов распада и гумификации. К последним относятся лигнин, целлюлоза, протеины, аминокислоты, аминсахариды, воска, жирные кислоты. Они присутствуют в почве в свободном состоянии или связаны с минеральными компонентами почвы.

Гумусовые кислоты – главный и специфический продукты гумификации органических остатков в почвах. Это азотсодержащие высокомолекулярные оксикарбоновые кислоты с интенсивной темно-бурой или красновато-бурой окраской. Гумусовые кислоты (смесь) экстрагируют из почвы растворами щелочей, а затем по растворимости разделяют на гуминовые кислоты, гематомелановые кислоты и фульвокислоты. Гуминовые кислоты – это группа веществ, извлекаемых из почвы щелочами в виде темно-окрашенного раствора (гуматов натрия, аммония, калия) и осаждаемых минеральными кислотами в виде аморфного осадка – геля при $\text{pH}=1-2$. В кислой среде гуминовые и гематомелановые кислоты выпадают в осадок, в растворе остаются фульвокислоты. Состав гуминовых кислот (в %): C – 46-62; N – 3-6; H – 3-5; O – 32-38. Молекулярная масса в среднем составляет от 20 до 80 тысяч. До настоящего времени формулы гуминовых кислот установлены лишь гипотетически.

Светлоокрашенные гумусовые вещества, остающиеся в растворе после подкисления щелочной вытяжки и отделения гуминовых кислот, называют фульвокислоты. Их состав (в %): С – 36-44; N – 3-4,5; H – 3-5; O – 45-50. Молекулярная масса может составлять 4-6 тысяч либо 10-15 тысяч. Фульвокислоты по сравнению с гуминовыми имеют более высокую растворимость и меньшую молекулярную массу.

В составе молекул гуминовых и фульвокислот присутствуют различные функциональные группы: пептидные, амидные, альдегидные, карбоксильные, карбонильные, метоксигруппы, фенольные, хинонные.

Минеральная основа **донных отложений рек, озер, водоемов** аналогична почвам – это силикаты и алюмосиликаты. Более 90% донных отложений составляют материалы разрушения и эрозии горных пород на склонах водоемов и в руслах. Донные отложения вследствие их высокой сорбционной способности служат показателями антропогенного загрязнения водных экосистем и подлежат обязательному экологическому контролю. Для примера в табл. 1.2 представлены данные о содержании металлов в донных отложениях некоторых водохранилищ.

Таблица 1.2. Содержание металлов (в мг/кг сухого вещества) в донных отложениях некоторых водохранилищ и водотоков (данные взяты из монографии *А.Е. Васюкова, А.Б. Бланка Химические аспекты экологической безопасности. – Харьков: «Институт монокристаллов», 2007. – С. 57)*

Наименование объекта	Fe	Mn	Cr	Ni	Zn	Cu	Co	Pb	Cd
Каховское водохранилище	303.. 28160	73.. 1150	47... 100	8.. 734	25... 636	11... 450	2..29	14.. 176	2..89
Киевское водохранилище	20810	500	29		113	21			1,3
Днепровское водохранилище		400.. 3000			60..30 0	30.. 70	8..70	30... 100	0,8.. 4
Река Дунай	1968 ... 50030	320... 1200		30.. 88	18... 400	2... 110	10... 26	6..96	0,6.. 2
Реки Германии			30... 305	61.. 127	220..1 325		23.. 51	72..332	3... 17
Озеро Мичеган			52..77	34.. 35	66..20 6	20..37	13.. 14	20..88	

В работах А.Е. Васюкова развит геохимический подход к оценке техногенной нагрузки на водные экосистемы – сравнение содержания тяжелых металлов в донных отложениях с их кларками в почвах.

Относительное содержание металлов в донных отложениях, осадках очистных сооружений и фитопланктоне представлено в табл. 1.3.

Таблица 1.3. Ряды металлов по уменьшению их содержания в исследованных объектах (данные взяты из монографии *А.Е. Васюкова, А.Б. Бланка Химические аспекты экологической безопасности. – Харьков: «Институт монокристаллов», 2007. – С. 65)*

Объект	Последовательность металлов в ряду
Кларки в почвах мира	Fe > Mn > Sr > Zn > Ni > Cu = Cr > Pb > Co > Cs > Cd
Донные отложения (водохранилища и притоки Днепра)	Fe > Mn > Zn ≥ Sr > Cu ≥ Ni ≥ Cs > Cr > Pb > Co > Cd
Иловые осадки очистных сооружений (г. Кривой Рог)	Fe > Zn > Mn > Cr > Cu > Pb > Ni > Sr > Cd > Co
Фитопланктон (водохранилища Днепра)	Fe > Zn > Mn > Ni > Cu > Cr > Cs ≥ Sr ≥ Pb ≥ Cd > Co

Большая часть донных отложений сформирована за счет почв и пород. Качественной характеристикой загрязнения донных отложений тяжелыми металлами может служить перемещение металла в концентрационном ряду на две или более позиции левее в сравнении с его положением в ряду, построенном по значениям кларков металлов для мировых почв. Таких отклонений для 21 исследованных проб донных отложений найдено для Cs в 15 случаях, для Cu и Cd – в 1, Co и Cr – в 3, Pb – в 4 пробах. Результаты количественного анализа показали, что донные отложения, отобранные в устьях притоков Днепра, сформированы в основном за счет материалов техногенного происхождения, в том числе и осадков очистных сооружений.

1.5. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ ЭКОАНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

1. Проблемы нормирования качества окружающей среды.

Современный подход к экологической безопасности на Украине, в России и других странах состоит в установлении ПДК для токсичных соединений, разработке методик на уровне ПДК и ниже и их утверждение в соответствующих ведомствах. Все это требует огромных затрат времени и высококвалифицированного труда и ведет к экономическим потерям.

Этот подход не охватывает контроль неизвестных, ненормируемых веществ и не учитывает их влияние на экологическую обстановку.

2. Проблема пробоотбора.

Технические средства пробоотбора должны работать в диапазоне $-50 \div +50^{\circ}\text{C}$ при влажности 100% и в агрессивных средах. Только очень немногие материалы соответствуют этим требованиям. Решить эту проблему можно с использованием физических и химических сенсоров, где пробоотбор вообще исключен.

3. Новые методы и методики.

Известно огромное количество методик. Но только часть из них может быть применена в экологоаналитическом контроле, т.к. только часть из них отвечает необходимому пределу обнаружения, соответствует требованиям воспроизводимости и специфичности. Большая группа методик реализуется на уникальном оборудовании, которое представлено на Украине в единичных экземплярах, например, хромато-масс-спектрометрия высокого разрешения.

Методики должны иметь определенный нормативно-технический и правовой статус – они должны быть аттестованы и введены в действие. Проведение экологоаналитического контроля по неаттестованным методикам ставит под сомнение достоверность результатов анализа. На основании таких данных не могут быть приняты ни санкции, ни управленческие решения. Еще одна проблема – унификация методик, т.е. разработка соответствующих стандартов.

4. Аппаратурное оснащение экоаналитического контроля.

Используемые в экоаналитическом контроле приборы можно условно разделить на две группы. Приборы общего назначения; они не связаны конкретно с объектом анализа. К этой группе относятся хроматографы, спектрофотометры, флуориметры, полярографы, масс-спектрометры. Ко второй группе – специализированные приборы – относятся приборы для определения содержания конкретного компонента в конкретном объекте, например, анализатор SO_2 в промышленных выбросах или анализатор нефтепродуктов в водах. Эти приборы удобны для стационарных постов контроля или передвижных лабораторий.

Для совершенствования экоаналитического контроля приборы общего назначения должны поставляться пользователю вместе с методическим обеспечением. Например, атомно-абсорбционный спектрофотометр Сатурн, выпускаемый в Северодонецке, поставляется вместе с аттестатом методики определения содержания алюминия, железа, марганца, меди, молибдена, свинца, стронция и цинка в питьевой воде. Атомно-абсорбционный и атомно-флуоресцентный спектрометр «Квант» поставляется в госконтрольные службы Минэкологии Российской Федерации вместе с унифицированной методикой определения тяжелых металлов в природных, питьевых и сточных водах.

Актуальным является направление в приборостроении разработки многоцелевых приборных комплексов, построенных по блочно-модульному типу.

5. Проблема метрологического обеспечения экологоаналитического контроля.

Сюда обычно относят контроль качества результатов (quality control) и гарантию качества аналитической информации (quality assurance). Уже упоминалось про актуальность разработок новых методик и их аттестацию. Еще один важный вопрос – разработка и внедрение средств метрологического обеспечения – стандартных образцов состава, стандартных образцов свойств, аттестованных смесей (прежде всего газовых), стандартных растворов. Реально экоаналитическая химия располагает стандартными образцами воды, почв, а также многих неорганических и органических веществ, например, пестицидов. Последние используются для градуировки приборов и контроля точности результатов.

Литература

1. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Карабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища: Підручник. – К.: Либідь, 1996. – 304 с.
2. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. – С.-Пб.: Анатолия, 2000. – 432 с.
3. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологическая аналитическая химия. – С.-Пб.: Анатолия, 2002. – 464 с.
4. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов. – М.: Химия, 1996. – 319 с.
5. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. Учебник. – М.: Высш. шк., 2005. – 558 с.
6. Васюков А.Е., Бланк А.Б. Химические аспекты экологической безопасности. – Харьков: «Институт монокристаллов», 2007. – 256 с.
7. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Карабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища: Підручник. – К.: Либідь, 1996. – 304 с.
8. Fifield F.W., Haines P.J. Environmental Analytical Chemistry, 2nd ed. – Oxford: Blackwell Science, 2000. – 512 с.
9. Pérez-Bendito D. and Rubio S. Environmental Analytical Chemistry. – Amsterdam: Elsevier, 1998. – 876 с.
10. Manahan S.E. Environmental Chemistry, 7th ed. – Washington, DC: American Association of Clinical Chemistry, 2004. – 816 с.
11. Keith L.H., ed. Principles of Environmental Sampling, 2nd ed. – Washington, DC: American Chemical Society/Oxford, 1996. – 805 с.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Что такое экологическая аналитическая химия и каковы ее задачи?
2. Для чего служат обобщенные суммарные показатели? Приведите примеры.
3. Что называют гумусом? Из чего он состоит? Как отделить гуминовые кислоты от фульвокислот?
4. Что такое суперэкоотоксиканты? На какие классы они подразделяются? Приведите примеры.
5. Какие приборы относятся к приборам общего назначения? Для чего служат специализированные приборы?
6. Какие аналитические приборы для проведения экологического мониторинга выпускают в Донбассе, на Украине? Охарактеризуйте их возможности и аналитические характеристики.
6. После выпаривания $250,0 \text{ см}^3$ пробы поверхностной природной воды получен сухой остаток массой $2,0136 \text{ г}$. К какому типу поверхностных вод относится проба?
7. В среднем почвы содержат по массе 33% кремния и 6,6% алюминия. Пересчитайте эти данные для SiO_2 и Al_2O_3 .

2. МЕТОДЫ ЭКОАНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ И ИХ ОСОБЕННОСТИ

2.1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ЦИКЛ И ЕГО ЭТАПЫ. УНИВЕРСАЛЬНАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Рассмотрим конкретную экоаналитическую задачу. Предприятие собирается инвестировать средства в строительство уникального сооружения, например, «Донбасс-арены», и нуждается в заключении о качестве почв того участка, где будет развернута стройка. Задача аналитиков – исследовать качество почвы в месте предполагаемого строительства. Совместно с заказчиком аналитик должен решить, какие компоненты следует определять в почве, какие общепризнанные надежные методики анализа следует для этого применить, в какой форме представить результаты анализа. Точная постановка аналитической задачи – необходимое условие того, что результаты анализа будут применены с пользой для дела. Процесс анализа начинается с превращения задачи в форме, поставленной потребителем, в собственно аналитическую задачу. Далее следует отобрать пробу из объекта исследования, т.е. отобрать пробу почвы. Затем следуют стадии пробоподготовки и затем измерения. Завершает процесс анализа обработка результатов, их сведение воедино, представление в отчете и передача потребителю. Круг замыкается и формируется так называемый аналитический цикл (рис. 2.1).

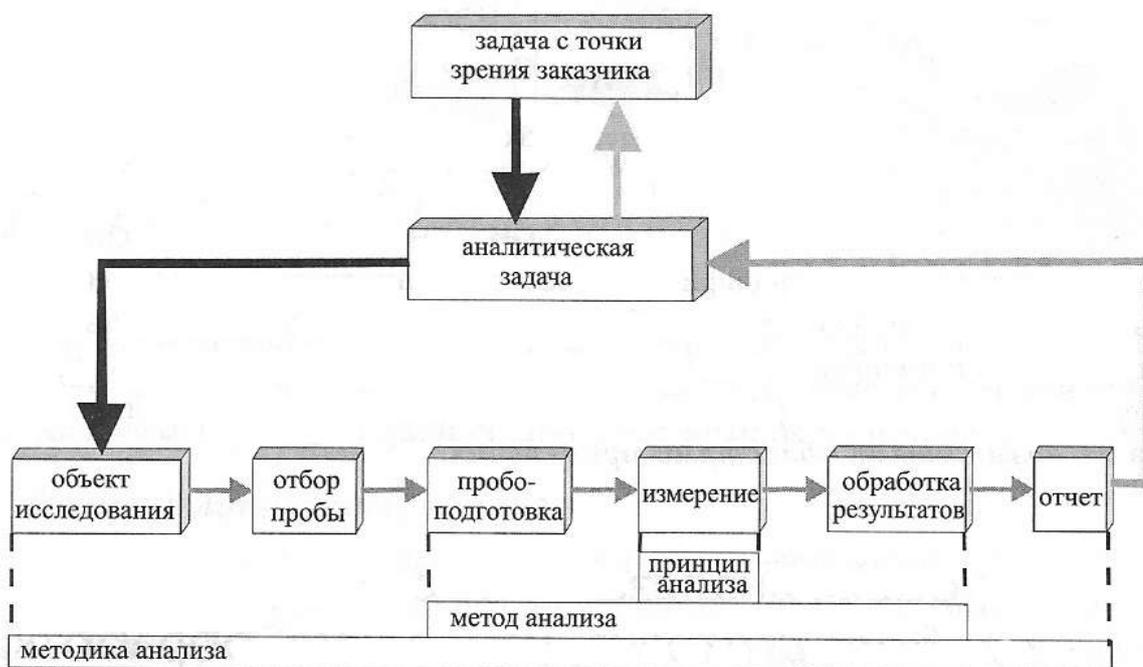


Рис. 2.1. Общая схема процесса анализа (Отто М. *Современные методы аналитической химии.* – М.: Техносфера, 2006. – С. 22)

Аналитический цикл – это общая схема полного аналитического процесса. По определению Ю.А. Золотова метод – это определение принципов, положенных в основу анализа безотносительно к конкретному объекту и определяемому веществу. Методика – это полное описание всего хода анализа. В методике в форме подробных прописей оговариваются все детали анализа, включая отбор пробы и представление результатов.

Представим на конкретном примере реализацию аналитического цикла. Перед аналитиком поставлена задача определения диэтиламина. Обычный алгоритм анализа меняется в зависимости от объекта анализа и матричных компонентов. Так, если в анализируемом образце присутствует только одно органическое вещество – диэтиламин, то наличие углерода является достаточным признаком специфичности. В этом случае задача решается хроматографическим методом с пламенно-ионизационным детектором. Если в объекте присутствуют другие органические вещества, но не амины, то специфической является $-NH_2$ группа. В этом случае используют фотометрический детектор с β -динитростильбеном. Если в пробе есть первичные амины, то необходим метод детектирования именно вторичной аминогруппы $=NH$. Если есть другие вторичные амины, то надо дополнительно вводить признаки на наличие двух C_2H_5 -групп. Видно, что при определении одного вещества в различных композициях нужно применять разные методы, а при необходимости автоматизировать этот анализ – создавать разнообразные измерительные устройства в одном приборе.

Как правило, создавая прибор для определения диэтиламина, выбирают наиболее простые признаки специфичности этого вещества. При этом выигрывают в простоте решения конкретной аналитической задачи, но проигрывают в решении проблемы автоматизации в целом.

Один из главных принципов аналитической химии – селективность определения. Но в случае экоаналитического контроля это не всегда правильно. В объектах окружающей среды необходимо идентифицировать множество неизвестных компонентов, о присутствии которых там даже не подозревали. В данном случае нужна универсальная система химического анализа или многопараметрический анализ. Это, по сути, означает, что одновременно надо проводить качественный и количественный анализ. Для решения такой задачи необходимо изменить всю систему детектирования и использовать все признаки химических соединений. Такими признаками являются:

1) атомный состав. Методы определения элементного состава очень хорошо развиты. Пламенно-ионизационный детектор может показать, к какому классу соединений (органические или неорганические) относятся вещества в пробе.

2) размер молекул. Это не селективный аналитический признак, но его используют в методах разделения смесей. Размер определяют с помощью

молекулярных сит, полупроницаемых мембран. Возможно и прямое детектирование на основе селективной сорбции молекул определенного размера специфическими сорбентами с фиксированным размером микропор.

3) дипольный момент, характеризующий пространственное расположение эффективных зарядов в молекуле. Этот параметр может быть измерен с высокой точностью.

4) электронодонорные и электроноакцепторные свойства.

5) протонодонорные и протонакцепторные свойства. Твердые электролиты, например, на основе фосфата титана меняют свои электрофизические свойства при контакте с протонодонорными или протонакцепторными веществами. Возможны и фотокolorиметрические детекторы с применением реагентов, образующих с определяемым компонентом окрашенный комплекс.

6) индекс хроматографического удерживания. Использовать этот индекс стало возможным после успехов в синтезе химически модифицированных сорбентов с заданными свойствами, позволяющими разделять вещества.

7) масса молекул. Знание массы позволяет однозначно определить брутто-формулу молекулы. В дальнейшем путем математического моделирования возможно записать все изомеры.

В универсальной системе необходимо разделение функций измерения и функции обработки сигнала. Задача обработки сигналов детекторов решается с использованием ЭВМ, в которой предварительно сформирован банк химико-аналитических данных.

2.2. МЕТОДЫ ЭКОАНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

В этом разделе будет дана общая характеристика методов, используемых в экоаналитическом контроле. В курсе аналитической химии приводили следующую классификация методов определения:

1. **Химические методы** – основаны на химических и электрохимических реакциях определяемых компонентов с органическими и неорганическими реагентами. Сюда относят гравиметрические, титриметрические, электрохимические, фотометрические (и близкие к ним), кинетические, биохимические методы.

2. **Физические методы** – измеряют сигналы, возникающие вследствие физических процессов. Например, спектроскопические, масс-спектроскопические, радиоаналитические (ядерно-физические) методы.

3. **Биологические методы.**

На практике также широко применяют термин «**инструментальные методы анализа**». Инструментальными называют любые методы определения и обнаружения, в которых используют измерительные

приборы (кроме аналитических весов). Научного обоснования такое определение не имеет. Под приведенное выше определение попадают и чисто физические методы (например, ядерно-физические), и методы, основанные на химических реакциях, например, полярография, т.е. почти все методы кроме классических химических (гравиметрия и титриметрия), да еще биологических, основанных на применении индикаторных организмов.

4. **Физико-химические методы.** Это инструментальные методы, связанные с применением химических реакций.

Классификация эта достаточно условная, но традиционная и имеет смысл при характеристике аналитических возможностей методов экоаналитической химии (табл. 2.1).

Таблица 2.1. Общая характеристика методов анализа объектов окружающей среды

Показатель	Методы анализа		
	химические	физико-химические	физические
Минимальная определяемая концентрация (без концентрирования), мг/л	0,1 – 1	0,005 – 0,05	0,001 – 0,01
Точность, отн. %	0,01 – 0,5	1 – 10	2 – 20
Селективность	хорошая	высокая	очень высокая
Длительность анализа (без подготовки пробы), мин	30 – 200	15 – 60	10 – 30
Стоимость измерительной аппаратуры в относит. единицах	1	20 – 100	100 – 500
Возможность быстрого выполнения массовых анализов	низкая	средняя	высокая
Необходимость обслуживающего персонала	не требуется	желательна	обязательна
Возможность автоматизации	низкая	средняя	высокая

Приведенные данные очень условны. Возможности измерения аналитического сигнала у того или иного метода часто зависят от химического состава объекта анализа.

Видно, что наиболее точными и дешевыми являются химические методы анализа, но они длительны и малопродуктивны, не поддаются автоматизации. Наиболее чувствительными являются физические методы, но они требуют дорогой и сложной в эксплуатации аппаратуры. Наибольший удельный вес при экологическом контроле имеют физико-химические методы.

В ряде случаев (при анализе малодоступных и токсичных объектов, биологических проб) при классификации методов анализа важно учитывать массу вещества, которую необходимо взять для анализа. С этой точки зрения экоаналитические методы можно классифицировать следующим образом:

- макрометоды (для анализа требуется 0,1 г пробы и более);
- молумикрометоды (0,01 – 0,1 г);
- микрометоды (0,01 – 0,001 г);
- ультрамикрометоды (10^{-6} г);
- субмикрометоды (10^{-9} г).

Методы, в которых используют 10^{-3} г вещества и менее, применяют в анализе биологических проб, препаратов с высокой радиоактивностью, высокой токсичностью. Работу обычно проводят с использованием специальных манипуляторов, под микроскопом, в особых боксах.

Для экоаналитических методов очень важной характеристикой является возможность определять токсичные микрокомпоненты. Эту возможность того или иного метода характеризует предел обнаружения метода. Если содержание компонента в анализируемом объекте менее 0,01%, то такой компонент называется следовым. При содержании 10^{-10} - 10^{-13} г говорят о микроследах; 10^{-13} - 10^{-16} – наноследы и 10^{-16} - 10^{-18} – пикоследы.

Содержание следовых компонентов в экоаналитике принято выражать в следующих единицах:

1 ppm – часть на миллион (млн^{-1}) = $1/10^6 = 10^{-4}\%$

1 ppb – часть на миллиард = $1/10^9 = 10^{-7}\%$

1 ppt – часть на триллион = $1/10^{12} = 10^{-10}\%$

Нижняя граница определяемых содержаний (характеристика абсолютного предела обнаружения) разных методов представлена в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Нижняя граница определяемых содержаний (НГОС) экоаналитических методов

Метод анализа	НГОС, г
Радиофизические методы (радиоаквационный, метод изотопного разбавления, нейтронно-абсорбционный и др.	10^{-16}
Масс-спектрометрия	10^{-14} - 10^{-15}
Лазерная спектроскопия	10^{-14}
Кинетические методы	10^{-13}
Газовая хроматография	10^{-13}
Электротермическая атомная абсорбция	10^{-13} - 10^{-14}
Инверсионная вольтамперометрия	10^{-12}
Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой	10^{-11}
Пламенная фотометрия	10^{-11}
Спектрофотометрия	10^{-10} - 10^{-11}
Полярография	10^{-10}
Титриметрия	10^{-9} - 10^{-10}
Рентгенофлуоресцентный метод	10^{-9}
Гравиметрия	10^{-9}

2.3. НОРМИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

Нормирование качества природной среды – это установление предельно допустимых норм воздействия на среду, гарантирующих экологическую безопасность населения, сохранение генофонда, воспроизведение природных ресурсов. Нормативы качества природной среды устанавливаются на основании концепции порога воздействия. Порог вредного воздействия – это минимальная доза вещества, при воздействии которой в организме происходят изменения, выходящие за пределы физиологических и приспособительных реакций, или скрытая патология.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) – это нормативы, устанавливающие концентрации вредного вещества, которые при попадании в организм за определенный промежуток времени практически не влияют на здоровье человека и не вызывают необратимых последствий у его потомства. С экологической и токсикологической точки зрения ПДК можно использовать в практической деятельности как предварительные показатели-ориентиры. Они особенно необходимы на первых этапах исследования в новых регионах. Однако их широкое применение при оценке качества природной среды имеет ряд ограничений. Во-первых,

нормы ПДК не учитывают сочетание воздействий (суммирование) токсикантов. Во-вторых, токсичность химических элементов и их соединений зависит не только от концентрации, но и от формы и вида их пребывания в биосфере. Учесть в ПДК все формы, а тем более конкретные виды, в которых находятся элементы, практически невозможно. В-третьих, в последние десятилетия все большую роль в биосфере играют техногенные соединения, не имеющие природных аналогов. Токсичность и время ее проявления для многих из них неизвестны. Относительность наших знаний по этому вопросу иллюстрирует следующий пример. В 50-х годах инсектицид ДДТ считался безопасным и широко применялся в быту. Сейчас он относится к суперэкоотоксикантам.

Если не накоплено достаточно информации о веществе, то устанавливается ВДК – временно допустимая концентрация. Эти концентрации получают расчетным путем и используют в течение 2-3 лет.

Санитарно-гигиенические нормативы ПДК и ВДК не указывают на источник воздействия и не регулируют его деятельность. Для этого используют другие нормативы: ПДВ (предельно допустимый выброс) и ПДС (предельно допустимый сброс). От предприятия не требуют обеспечения тех или иных норм ПДК, а требуют соблюдения пределов выбросов и сбросов, которые и должны обеспечивать ПДК. Зафиксированное превышение максимальной разовой ПДК в окружающей среде само по себе не является нарушением со стороны предприятия.

И еще одно замечание – не бывает ПДК вообще. Эти нормы зависят от природы геосфер, для которых они установлено.

2.3.1. АТМОСФЕРА

Для нормирования качества воздуха используют следующие нормативы.

$ПДК_{рз}$ – предельно допустимая концентрация химического вещества в воздухе рабочей зоны в $мг/м^3$. $ПДК_{рз}$ – это концентрация, которая при ежедневной (кроме выходных дней) работе в течение 8 часов на протяжении всего рабочего стажа не должна вызывать заболеваний или отклонения в состоянии здоровья в процессе работы или в отдаленные сроки жизни и жизни последующих поколений.

$ПДК_{мр}$ – предельно допустимая максимальная разовая концентрация химического вещества в воздухе населенных мест в $мг/м^3$. $ПДК_{мр}$ – концентрация вредного вещества в воздухе населенных мест, не вызывающая при вдыхании в течении 20 минут рефлекторных реакций в организме человека.

$ПДК_{сс}$ – предельно допустимая среднесуточная концентрация химического вещества в воздухе населенных мест в $мг/м^3$. $ПДК_{сс}$ – это концентрация, которая не должна оказывать на человека прямого или

косвенного воздействия при неограниченно долгом (годы) вдыхании. Т.е. ПДК_{сс} рассчитана на все группы населения и на долгий период воздействия и является самым жестким санитарно-гигиеническим нормативом.

Интегральным показателем загрязнения атмосферы является индекс загрязнения атмосферы *I*:

$$I = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_i}{\text{ПДК}_{\text{СС}_i}} \right)^k,$$

где C_i – средняя концентрация i -того вещества;

k – константа, зависящая от класса опасности загрязняющих веществ (табл. 2.3)

Таблица 2.3. Классы опасности загрязняющих веществ воздуха

Классы опасности	1 класс чрезвычайно опасные	2 класс высокоопасные	3 класс умеренно опасные	4 класс малоопасные
ПДК _{рз} , мг/м ³	< 0,1	0,1 – 1	1 – 10	> 10
k	1,7	1,3	1,0	1,0

2.3.2. ГИДРОСФЕРА

Для санитарной оценки воды водоемов хозяйственно-питьевого и рыбохозяйственного водоснабжения все используемые показатели могут быть разделены на 3 группы:

– санитарные, куда входят микробиологические и паразитологические показатели (например, число микроорганизмов и число бактерий группы кишечных палочек в единице объема);

– токсикологические, которые характеризуют безвредность химического состава воды;

– органолептические, которые воспринимаются органами чувств человека (температура, прозрачность, цвет, запах, вкус).

ПДК_в – предельно допустимая концентрация химического вещества в воде водоемов хозяйственно-питьевого и культурного водопользования в мг/л или в мг/дм³. ПДК_в – это концентрация, 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.

ПДК_{вр} (или ПДК_{рх}) – предельно допустимая концентрация химического вещества в воде рыбохозяйственного водоема в мг/л или в мг/дм³. ПДК_{вр} – это концентрация вредного вещества в воде, которая не оказывает вредного влияния на популяцию промысловых рыб.

Сопоставим значения ПДК_в и ПДК_{вр} для некоторых токсикантов:

Вещество	ПДК _в , мг/дм ³	ПДК _{вр} , мг/дм ³
Акриламид	0,01	0,35
Hg	0,0005	0,0001
Be	0,001	0,0003
Pb	0,01	0,006

Видно, что для ряда соединений значение ПДК_в значительно меньше, т.е. нормирование, например, акриламида в воде питьевого назначения значительно более жесткое по сравнению в водой для рыбохозяйственных целей. В то же время допустимое содержание тяжелых металлов в воде рыбохозяйственного назначения в несколько раз меньше. Это происходит не потому, что человек больше заботится о рыбах, а потому, что эти токсиканты обладают свойством аккумулироваться в рыбе, которую затем употребляет человек.

Как и для воздуха существует **интегральный показатель** для оценки качества воды, который с одной стороны учитывает степень превышения ПДК отдельными токсикантами, а с другой стороны – частоту превышения. Зная концентрацию токсиканта в воде, рассчитывают баллы кратности K_i и баллы повторяемости N_i :

$$K_i = \frac{C}{\text{ПДК}_{\text{вр}}} \quad N_i = \frac{N_{\text{ПДК}}}{N_i}$$

где $\text{ПДК}_{\text{вр}}$ – рыбохозяйственная ПДК;

$N_{\text{ПДК}}$ – число случаев превышения ПДК по i -тому компоненту;

N_i – общее число измерений.

Затем рассчитывают общий оценочный балл:

$$B_i = K_i \cdot N_i$$

В монографии Б.Й. Набиванца с соавторами («Аналітична хімія поверхневих вод», *издательство «Наукова думка», Киев, 2007 г.*) состояние речных бассейнов предложено оценивать по величине **общего экологического индекса** I_E , который рассчитывают как среднее арифметическое из трех индексов:

$$I_E = \frac{I_1 + I_2 + I_3}{3},$$

где I_1 – индекс загрязнения компонентами солевого состава;

I_2 – трофо-сапробиологический (эколого-санитарный) индекс;

I_3 – индекс специфичных показателей токсичного действия.

Индекс I_3 позволяет оценивать экологическое состояние рек, в водах которых среди загрязняющих веществ преобладают компоненты с выраженным токсическим действием (тяжелые металлы, цианиды, нефтепродукты, фенолы, синтетические поверхностно-активные

вещества). Присутствие этих веществ в поверхностных водах связано с хозяйственной деятельностью человека. Это бассейны Днепра, Днестра, Дуная, Южного Буга. Индекс I_2 более информативен для описания состояния бассейнов рек, в которых основными загрязнителями вод являются трофо-сапробиологические (санитарно-экологические) показатели – кислород, минеральные формы азота и фосфора, взвешенные вещества, окисляемость воды (ХПК), БХП, рН, биомасса фитопланктона, численность сапрфитных бактерий. Такое загрязнение вод в основном связано с поступлением неочищенных либо недостаточно очищенных хозяйственно-бытовых стоков. Это бассейны Северского Донца, рек Приазовья, Западного Буга. Индекс I_1 характеризует минерализацию воды, присутствие хлоридов, сульфатов.

2.3.3. ПОЧВА

Для санитарной оценки почвы используют показатель ПДК_п – предельно допустимая концентрация химического вещества в почве в мг/кг. ПДК_п – это концентрация вредного вещества в пахотном слое почвы, которая не должна оказывать прямого или косвенного отрицательного влияния на соприкасающиеся с почвой среды и на здоровье человека, а также на самоочищающую способность почвы. Нормативы ПДК разработаны для веществ, которые могут мигрировать в атмосферный воздух или грунтовые воды. **Интегральными показателями** качества почв являются коэффициент концентрирования химического элемента в почве K_c и суммарный показатель загрязнения почвы Z_c :

$$K_c = \frac{C}{C_{фон}} \quad Z_c = \sum_{i=1}^n K_{ci} - (n-1),$$

где $C_{ф}$ – фоновая концентрация элемента;

K_c – коэффициент концентрирования i -того элемента в пробе;

n – число учитываемых элементов.

Ориентировочная оценочная шкала опасности загрязнения почв по суммарному показателю выглядит следующим образом:

Категория загрязнения почв	Z_c	Изменение показателей здоровья населения
Допустимая	менее 16	Наиболее низкий уровень заболевания детей
Умеренно опасная	16-32	Увеличение общего уровня заболеваемости
Опасная	32-128	Увеличение числа часто болеющих детей, нарушение функционирования сердечно-сосудистой системы населения

Чрезвычайно опасная	более 128	Нарушение репродуктивной функции женщин, повышенная заболеваемость детского населения
---------------------	-----------	---

2.3.4. ПРОДУКТЫ ПИТАНИЯ

Для оценки безвредности продовольственного сырья и пищевых продуктов используют ПДК_{пр} (ДУ) – предельно допустимые концентрации (допустимые уровни) токсичных элементов, соединений и ядохимикатов в продуктах в мг/кг.

ПДК_{пр} – концентрация вредного вещества в продукте питания, которая в течение неограниченно продолжительного времени (при ежедневном воздействии) не вызывает заболеваний или отклонений в состоянии здоровья населения.

Попадающие в пищу из окружающей среды загрязнители делятся на две группы:

- 1) химической природы
 - токсичные металлы;
 - пестициды;
 - нитраты, нитриты, нитрозосоединения;
 - радионуклиды;
 - полициклические ароматические углеводороды;
 - диоксины;
 - гормональные препараты
- 2) биологической природы
 - микроорганизмы;
 - микотоксины;
 - антибиотики;
 - вирусы;
 - гельминты.

Классы опасности токсиканам в этом случае присваивают в зависимости от их токсичности, которую характеризуют параметром ЛД₅₀ (летальная доза, при которой гибнет 50% подопытных животных при введении токсиканта в желудок):

Классы опасности	1 класс чрезвычайно опасные	2 класс высокоопасные	3 класс умеренно опасные	4 класс малоопасные
ЛД ₅₀ , мг/кг массы тела	< 15	15 – 150	150 – 5000	> 5000

Как уже отмечалось выше, нормирование воздействия источника загрязнения на окружающую среду осуществляется с помощью показателей ПДВ и ПДС.

ПДВ – масса вещества в отходящих газах источника загрязнения, максимально допустимая к выбросу в атмосферу в единицу времени (г/сутки).

ПДС – масса вещества в сточных водах, максимально допустимая к отведению в данном пункте водного объекта в единицу времени с целью обеспечения норм качества воды (в мг/сутки). ПДС должен гарантировать достижение установленных норм при наихудших условиях для разбавления в водном объекте.

2.4. НОРМИРОВАНИЕ В ОБЛАСТИ РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Понятие «ионизирующее излучение» включает коротковолновое электромагнитное излучение (γ -излучение), поток электронов (β -излучение) и поток положительно заряженных частиц – ядер атома гелия (α -излучение).

Источник ионизирующего излучения характеризуется активностью. Активность – это число радиоактивных распадов в единицу времени. В системе СИ за единицу активности принято одно ядерное превращение в секунду. Единицей измерения активности является беккерель. Один беккерель (Бк) – это один распад в секунду. Внесистемной единицей является кюри. Один кюри (Ки) равен $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк. Активность источника ионизирующего излучения – величина постоянная. За каждый промежуток времени, равный периоду полураспада, количество радиоактивного изотопа и, следовательно, активность, уменьшается вдвое.

Для оценки ионизирующего действия электромагнитного излучения в воздухе используют понятие «экспозиционная доза». Экспозиционная доза оценивается по ионизации воздуха и равна суммарному заряду всех ионов одного знака, созданного в сухом атмосферном воздухе определенной массы. В системе СИ единицей экспозиционной дозы является кулон/кг. Внесистемной единицей экспозиционной дозы является рентген. Рентген (Р) – это доза электромагнитного излучения, при прохождении которой через $0,001293$ г (1см^3) воздуха в результате завершения всех ионизационных процессов в воздухе создаются ионы, несущие одну электростатическую единицу количества электричества каждого знака. Любая доза ионизирующего излучения накапливается со временем. Мощность экспозиционной дозы – это экспозиционная доза, отнесенная ко времени воздействия ионизирующего излучения. Единицей мощности экспозиционной дозы является микроРентген в час (мкР/час). Именно величину мощности экспозиционной дозы, как правило, сообщают

населению в качестве характеристики загрязнения через средства массовой информации.

Для характеристики взаимодействия поля с облучаемой средой используют понятия «поглощенная доза» (для неживых объектов) и «эквивалентная доза» (для живых объектов).

Поглощенная доза – это энергия, поглощенная единицей массы вещества, на которое действует поле излучения. Величина поглощенной дозы характеризует радиационный эффект для всех видов физических и химических тел, кроме живых организмов. В системе СИ единицей поглощенной дозы является грэй (Гр). $1 \text{ Гр} = 1 \text{ Дж/кг}$.

Одни части тела (органы) более чувствительны к радиационным поражениям, чем другие. Поэтому дозы облучения органов и тканей учитываются с коэффициентами радиационной чувствительности. Эквивалентная доза – это результат произведения поглощенной дозы на коэффициент качества излучения в данном объекте биологической ткани стандартного состава. Эквивалентные дозы используются только при решении задач радиационной защиты. Единицей измерения эквивалентной дозы является зиверт (Зв). Зиверт – это доза, при которой произведение поглощенной дозы в биологической ткани стандартного состава на средний коэффициент качества равно 1 Дж/кг . $1 \text{ Зв} = 1 \text{ Дж/кг}$. Основные дозовые пределы: персонал атомных станций – 20 мЗв в год, все население – 1 мЗв в год.

2.5. ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

1. Химический состав природных объектов в отличие от стали, чугуна, стекла, цемента является лабильным и изменяется во времени и в пространстве, полностью подтверждая пословицу «Невозможно войти в одну и ту же реку дважды».

2. Наличие химических компонентов в различном агрегатном состоянии. Принято считать, что если размер частиц определяемого компонента $5\text{-}15 \text{ нм}$, то вещество находится в растворенном состоянии; $5\text{-}500 \text{ нм}$ – в коллоидно-дисперсной форме; $300\text{-}500 \text{ нм}$ – во взвешях. Определение концентрации многих химических компонентов в нефильтованной и профильтрованной воде дает разные результаты. Например, токсичность воды реки Дунай, которая очень мутная, полностью исчезает, если воду профильтровать. Это обусловлено сорбцией соединений токсичных металлов Hg, Cd, Pb, Cr на взвешях и коллоидных частицах. Следовательно, необходимо определять не только общее (валовое) содержание компонента, но и его фазовый состав.

Обычно анализ природной воды проводят следующим образом. Одну порцию воды обрабатывают кислотой для перевода всех форм определяемого компонента в истинно растворенное состояние и

определяют его общую концентрацию ($C_{\text{общ}}$). Вторую порцию воды фильтруют через мембранный фильтр с размером пор 450 нм, через который не проходят взвеси, и определяют концентрацию в фильтрате (C_1). Концентрация исследуемого компонента во взвешях рассчитывается как ($C_{\text{общ}} - C_1$). Третью порцию воды фильтруют через мембранный фильтр с размерами пор 10 нм и в фильтрате определяют концентрацию C_2 . Это концентрация истинно растворенных форм (молекулярно и ионно-дисперсные частицы). Концентрация исследуемого компонента в коллоидном состоянии составляет ($C_1 - C_2$).

В воздухе анализируемые компоненты также могут находиться в разных формах. В газообразном состоянии – CO, O₃, NH₃; в виде паров – ароматические и алифатические углеводороды, спирты, органические кислоты, I₂, нафталин, фенол; в виде жидких и твердых аэрозолей – оксиды металлов, серная кислота, соли. Иногда одно и то же вещество может находиться одновременно в разных формах. Например, дибутилфталат, капролактамы и другие вещества с высокими температурами кипения могут одновременно образовывать пары и жидкий аэрозоль в зависимости от массовой доли, летучести, температуры воздуха.

3. Летучесть ряда определяемых элементов.

Этот факт надо учитывать как при отборе проб и при учете возможных потерь, так и при правильном выборе сорбентов и фильтров, которые используются для улавливания и концентрирования микропримесей.

Оценку агрегатного состояния веществ проводят на основе параметра летучести, т.е. максимальной концентрации паров вещества в воздухе при данной температуре. **Летучесть** (L) рассчитывают в мг/л следующим образом:

$$L = \frac{16 \cdot P \cdot M}{273 + t},$$

где P – давление насыщенных паров вещества в мм ртутного столба при температуре t ;

M – молекулярная масса вещества.

В справочной литературе данные о давлении насыщенных паров вещества при разных температурах часто отсутствуют. Эту величину можно рассчитать:

$$P = 2,763 - 0,019 \cdot t_{\text{кип}} + 0,024 \cdot t$$

Однако значение летучести не всегда дает объективную информацию о токсичности соединений. Сравним летучесть ртути ($t_{\text{кип}} = 357^\circ\text{C}$) и октилового спирта ($t_{\text{кип}} = 195^\circ\text{C}$). На основании значений рассчитанной летучести ртуть по сравнению с октанолом можно считать малолетучим веществом (соответствующие значения L при 20°C составили 15 мг/л для ртути и 420 мг/л для октанола). Однако при оценке токсичности следует учитывать, во сколько раз превышено значение ПДК (ПДК(Hg) = 0,0003

мг/м³, ПДК (октанола) = 0,6 мг/м³). Исходя из этого агрегатное состояние токсичных примесей в воздухе оценивают по величине относительной летучести, равной отношению летучести токсиканта при 20°C (L_{20} , мг/л) к его ПДК (мг/л). Если летучесть вещества при 20°C ниже ПДК в 10 и больше раз (т.е. относительная летучесть менее 0,1), то наличием ее паров в воздухе можно пренебречь и определять содержание токсиканта только в аэрозолях. А это уже совсем другие методы отбора проб. Если относительная летучесть составляет 50 и более, то в воздухе определяют только пары токсикантов. В диапазоне относительной летучести 0,1 – 50 необходимо определять суммарное содержание токсиканта в парах и аэрозолях.

4. Неопределенное количество (список) приоритетных загрязнителей окружающей среды.

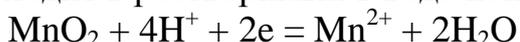
Списки приоритетных загрязнителей называют «черный список». В 1982 г. Европейское сообщество приняло такой список для воды. В него были включены следующие основные группы: 1) неорганические соединения; 2) летучие органические соединения; 3) органические соединения средней летучести; 4) ПАУ; 5) пестициды, гербициды, бифенилы; 6) фенолы; 7) анилины и нитроароматические соединения; 8) бензидины; 9) оловоорганические соединения; 10) другие соединения. В список были включены 129 соединений, позже были добавлены еще 3.

Чисто случайно список американского Агентства по охране окружающей среды также содержит 129 соединений. Такое значительное количество веществ-загрязнителей вызывает естественный вопрос – какими методами их контролировать? Надо отметить, что в списке Агентства по охране окружающей среды указано, какие методы надо использовать для каждого загрязнителя (первый, второй или третий), а также метод пробоподготовки.

5. Влияние биоты на химический состав проб.

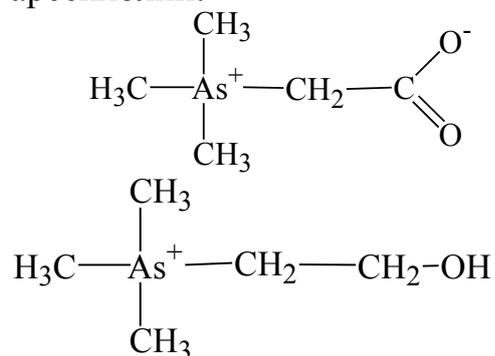
Достаточно подробно описано метилирование металлической ртути в природных водах. Причем метилртуть CH_3Hg^+ сорбируется человеческим организмом на 95%, а неорганическая ртуть – на 7%. Наряду с этим для ртути и олова было обнаружено, что в морских анаэробных условиях, т.е. в отложениях отмерших водорослей, они, присоединяя водород, переходят в летучие гидриды. Подобное гидрирование может осуществляться и с другими тяжелыми металлами. На отдельных участках моря, покрытых обильной растительностью, покров из водорослей не только угрожает морским обитателям, но и повышает лабильность тяжелых металлов, переводя их в форму летучих гидридов, в которой они покидают воду.

Марганец при окислении выпадает в виде нерастворимого MnO_2 , который в анаэробных условиях, вероятно при участии микроорганизмов, переходит в растворимый в воде ион Mn^{2+} :



При высоких концентрациях марганец токсичен.

Для некоторых тяжелых металлов установлена возможность микробиологического алкилирования, таким образом они могут включаться в цикл питания. Метилирование характерно для мышьяка; предварительно арсенат AsO_4^{3-} переходит в арсенит AsO_3^{3-} , а затем при метилировании в метилмышьяковую $\text{CH}_3\text{AsO}_2\text{H}_2$ и диметилмышьяковую кислоту $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$. В аэробных условиях образуется триметиларсин, а в анаэробных – диметиларсин $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$. Формы нахождения мышьяка в окружающей среде необходимо учитывать при вещественном анализе. Например, методом ВЭЖХ с АЭС-ИСП детектором было установлено, что в дождевой воде могут присутствовать арсенбетаин и арсенхолин:



С точки зрения экоаналитической химии проблема определения различных форм токсиканта состоит в том, что хроматографическим методом можно определить только те формы элементов, которые устойчивы в условиях хроматографического процесса.

При участии микробов метилируются соединения Sn(IV) с образованием диметил- и триметилоловохлоридов CH_3SnCl_3 и $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$.

6. Необходимость изучения пространственного и фазового распределения элементов и их соединений, их накопление в отдельных частях и органах растительных и животных организмов.

Например, при исследовании, в каких органах человека преимущественно накапливается свинец, не возникает проблем при анализе крови, мочи, молочных зубов. А вот определение свинца в костях, где он как раз и депонируется, представляет сложную задачу. Как отобрать пробу? Масштаб накопления свинца в костях можно оценить косвенно на основании примерного суточного материального баланса по свинцу для среднестатистического горожанина, в котором учтены различные источники поступления свинца в организм. Так, с аэрозолями в воздухе в организм попадает 10 мкг свинца. Поступление свободного и связанного в комплексы свинца с водой составляет 15 мкг. С продуктами питания ежедневно человек получает 200 мкг свинца. Около 200 мкг свинца выводится из организма с мочой, потом и т.д. Таким образом, 25 мкг свинца ежедневно накапливается в костях.

7. Необходимость изучения распределения элементов по отдельным химическим формам (вещественный анализ).

8. Необходимость дальнейшего развития и совершенствования дистанционного анализа.

Литература

1. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Карабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища: Підручник. – К.: Либідь, 1996. – 304 с.

2. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. – С.-Пб.: Анатолия, 2000. – 432 с.

3. Отто М. Современные методы аналитической химии. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.

4. Основы аналитической химии. В 2-х кн. / Под ред. Золотова Ю.А. – М.: Высш. шк., 2004.

5. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологическая аналитическая химия. – С.-Пб.: Анатолия, 2002. – 464 с.

6. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов. – М.: Химия, 1996. – 319 с.

7. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. Энциклопедия «Экометрия». – С.-Пб.: «Крисмас+», 1998. – 851 с.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Что такое аналитический цикл? Дайте определение метода, методики.

2. Какие виды ПДК Вы знаете? Что такое ВДК и в каких случаях применяется этот норматив? Что такое ПДВ и ПДС?

3. Что такое активность, экспозиционная, поглощенная и эквивалентная дозы? В каких единицах измерения они выражаются?

4. Приведите примеры химических, физико-химических и физических методов. Каковы их возможности в анализе экологических объектов?

5. Какие методы Вы бы выбрали для а) оперативного мониторинга содержания загрязнителей в крупной партии проб; б) наиболее точного определения содержания загрязнителей в нескольких пробах.

6. Как правильно называются морские воды в соответствии с классификацией природных вод, разработанной О.А. Алекиным?

6. В Украине допустимый уровень кадмия в зерновых и крупах составляет 0,1 мг/кг. Выразите это значение в единицах ppm, ppb, %.

7. В водных объектах, имеющих рыбохозяйственное значение, ПДК(Cr(VI)) = 20 мкг/л, а ПДК(Cr(III)) = 70 мкг/л. Сделайте вывод о сравнительной токсичности этих двух форм хрома. В пробе воды

обнаружено 0,03 ppm хрома(VI) и 0,035 ppm хрома(III). Отвечает ли такая вода санитарным нормам?

8. Сколько молекул формальдегида присутствует в каждом кубическом сантиметре воздуха при нормальных условиях, если его концентрация достигает значения предельно допустимой разовой концентрации $\text{ПДК}_{\text{мр}} = 0,035 \text{ мг/м}^3$?

9. Сколько частиц пыли присутствует в каждом кубическом метре воздуха при концентрации, равной ПДК для рабочей зоны, составляющей 6 мг/м^3 (принять: плотность пыли – 4 г/см^3 , диаметр частиц – $0,5 \text{ мкм}$, все частицы сферической формы)?

10. Какова общая жесткость воды Мирового океана (воды Мирового океана содержат (в мг/л): $\text{Na}^+ - 10560$; $\text{Mg}^{2+} - 1270$; $\text{Ca}^{2+} - 400$; $\text{K}^+ - 380$; $\text{Cl}^- - 18980$; $\text{SO}_4^{2-} - 2650$; $\text{HCO}_3^- - 140$; $\text{Br}^- - 65$; $\text{F}^- - 1$)?

3. ПРОБООТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА В ЭКОАНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ

3.1. ВИДЫ ПРОБ

Из материала курса «Аналитической химии» известно, что пробы различаются:

- генеральная;
- лабораторная;
- аналитическая;
- арбитражная.

Однако при отборе проб объектов окружающей среды необходимо учитывать специфические требования:

1. Проба или серия проб, отобранных для анализа, должна быть представительной, т.е. характерной для данного природного объекта в месте их отбора.

2. Отбор проб, их транспортирование, сохранение и дальнейшая обработка не должны изменять содержание определяемых компонентов.

3. Объем или масса пробы должны полностью обеспечивать возможность выполнения всех запланированных аналитических определений.

Виды проб при анализе объектов окружающей среды:

1. Простые или смешанные пробы.

Простые пробы получают в результате одноразового отбора; они несут информацию о химическом составе воды, воздуха в определенном месте и в определенное время. Смешанные пробы – смесь простых проб, отобранных одновременно в разных местах или в одном месте за определенный промежуток времени. Эти пробы характеризуют средний химический состав воды или воздуха за определенный период.

Смешанные пробы могут быть составлены непропорционально. Если установлено, что концентрация исследуемого компонента в средней части течения реки вдвое меньше, чем возле правого берега и в три раза меньше, чем возле левого берега, то смешанную пробу готовят сливанием объемов взятых в разных местах проб в соотношении 1 (середина):0,5 (возле правого берега): 0,33 (возле левого берега). Смешанную пробу не рекомендуется отбирать за период больше одних суток. Ее нельзя отбирать для определения быстро изменяющихся показателей – растворенных газов, мутности, редокспотенциала.

2. Одноразовые (нерегулярные) или средние (регулярные) пробы.

Одноразовый отбор используют при анализе глубинных подземных вод, химический состав которых постоянный, либо при контроле качества воды природного объекта, для которого ранее были изучены закономерности изменения концентрации анализируемого компонента.

Серийный отбор может производиться:

– **зональные пробы** (пробы отбирают по схеме с разных глубин, в разных местах водного объекта);

– через определенный промежуток времени (сезоны, декады, сутки, часы). Таким образом проверяют, как меняется качество воды со временем;

– **согласованные пробы**. Они отбираются в разных местах по течению с учетом времени прохождения воды от одного пункта к другому. Такие пробы используют для оценки физических, физико-химических и биологических процессов, которые приводят к изменению химического состава воды вследствие самоочищения или самозагрязнения.

3.2. ОТБОР ПРОБ ВОЗДУХА

Основная погрешность при отборе проб воздуха связана с несоответствием состава пробы и состава анализируемой воздушной среды (отсутствие представительности пробы). Воздушная среда очень подвижна, а поступление вредных веществ может происходить как прерывисто, так и монотонно в зависимости от метеорологических и топографических факторов (направление и скорость ветра, температурные инверсии, атмосферное давление, влажность воздуха, рельеф местности, расстояние до источника загрязнения).

Отбор проб воздуха осуществляют в двух режимах: непрерывном и разовом. В первом случае отбор проводят без перерывов в ходе всего времени наблюдения или в течение определенного времени; во втором – отбор в течение очень короткого промежутка времени. Наиболее достоверные данные, отражающие степень загрязнения воздуха газами и пылью, достигаются при непродолжительном отборе пробы. В этом случае фиксируются с достаточной точностью максимальные концентрации загрязнителей. Несмотря на то, что длительность отбора проб для большинства вредных веществ установлена 20-30 минут, согласно имеющимся наблюдениям, концентрация вредного вещества при такой экспозиции получается усредненной и в 3 раза ниже действительной максимальной, если пробы воздуха отбирать в течение 2-5 минут.

Периодичность отбора зависит от характера технологического процесса, класса опасности, уровня загрязнения, времени пребывания обслуживающего персонала на рабочем месте. В зависимости от класса опасности вредного вещества отбор проводят не реже одного раза в 10 дней, в месяц или в квартал.

Не существует универсального способа пробоотбора воздуха. В воздухе может содержаться до нескольких сотен токсичных компонентов в форме газов, паров, твердых частиц и аэрозолей, высокомолекулярных

органических веществ, которые значительно отличаются по температуре кипения, молекулярной массе, сорбционным характеристикам.

Способы улавливания (извлечения) токсичных химических соединений из воздуха обобщены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Характеристика методов пробоотбора воздуха

Метод отбора	Преимущества	Недостатки	Применение
Контейнеры	Простота	Сорбция примесей на стенках, химическое взаимодействие с материалом контейнера	Газы и легколетучие вещества
Абсорбция	Широкий спектр анализируемых соединений, универсальность	Разбавление пробы, увеличение погрешности за счет испарения растворителя	Многие загрязнители (кроме твердых частиц и аэрозолей)
Криогенное улавливание	Высокая эффективность извлечения газов и легких примесей	Конденсация влаги и образование аэрозоля	Газы и ЛОС
Адсорбция	Высокая степень извлечения примесей, получение представительной пробы	Трудности десорбции, изменение состава при термодесорбции	Любые соединения (кроме твердых частиц и аэрозолей)
Хемосорбция	Селективное улавливание примесей, надежность идентификации	Возможность побочных реакций, трудность извлечения аналита из ловушки	Надежная идентификация приоритетных загрязнителей
Фильтрование	Улавливание твердых частиц и аэрозолей	Не задерживаются газы и пары	Аэрозоли и ЛОС, адсорбированные на твердых частицах
Комбинация фильтра и адсорбента	Представительная проба, хорошее извлечение	Трудности десорбции	Сложные пробы, содержащие ЛОС и твердые частицы

3.2.1. КОНТЕЙНЕРЫ

Используют для отбора органических и неорганических веществ в газообразном состоянии, летучих при обычной температуре веществ. Например, фреоны, хлоруглеводороды, бензол, толуол, углеводороды C_2-C_6 , изопрен, CH_4 , CO , CO_2 , H_2S , COS , CH_3SH , CS_2 . Такой способ отбора используют для анализа газов и летучих веществ при обычной температуре. Он не связан с обогащением пробы анализируемыми компонентами. Его применяют для последующего газохроматографического анализа, иногда для спектрального анализа.

Контейнеры – это сосуды различной формы. Контейнеры могут быть стеклянные, из нержавеющей стали и полимерной пленки. Типичный контейнер – стеклянная газовая пипетка, стеклянный шприц, стеклянные бутылки, резиновые камеры.

Способы отбора газовых проб в контейнеры:

1. Пропускают анализируемый воздух через контейнер с небольшой скоростью.
2. Впускают воздух в предварительно вакуумированный сосуд.
3. Заполняют через ниппельное устройство.

Примером простейшего контейнера является стеклянный газометр (рис. 3.1).

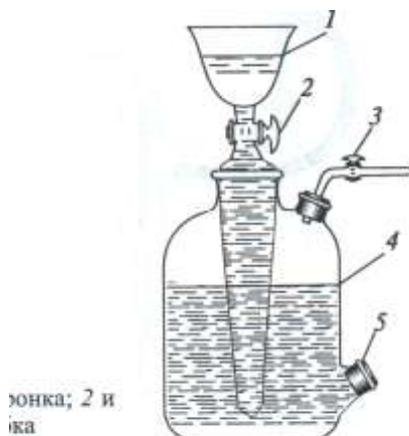


Рис. 3.1. Стеклянный газометр: 1– воронка; 2 и 3 – краны; 4 – баллон; 5 – пробка

Пробу набирают в предварительно вакуумированный сосуд. Перед работой газометр наполняют водой через воронку 1 при открытых кранах 2 и 3. Перед взятием пробы воздуха краны должны быть закрыты и газометр заполнен водой. Для взятия пробы трубку с краном 3 соединяют с местом отбора пробы, открывают кран 3 и вынимают пробку 5.

По окончании пробоотбора закрывают кран 3 и пробку 5. Если должен быть известен объем взятого газа, то используют предварительно калиброванный газометр. Из взятой пробы отбирают аналитическую пробу газа: для этого трубку с краном 3 газометра присоединяют к газоанализатору и открывают краны 2 и 3. Вода из воронки стекает вниз и вытесняет пробу в газоанализатор.

Отбор небольших проб газа

Для отбора небольших объемов проб газа (250-500 мл) используют трубку с кранами (газовую пипетку), которую присоединяют к водоструйному насосу. Через эту трубку некоторое время «протягивают» испытуемый газ, затем краны закрывают (рис. 3.2). Для перевода пробы из пипетки в газоанализатор последний присоединяют к верхнему концу пипетки, другой конец пипетки соединяют с сосудом, содержащим жидкость, в которой газ не растворяется (вода, насыщенный раствором NaCl, минеральное масло, ртуть) и вытесняют газ в газоанализатор.

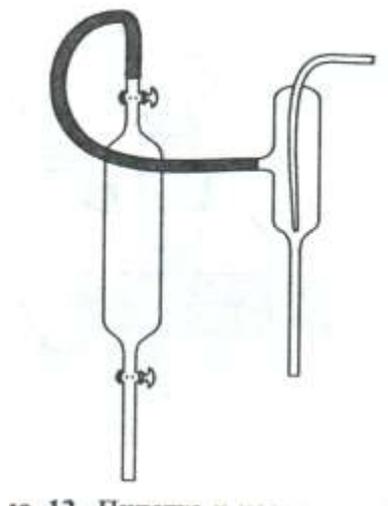


Рис. 3.2. Пипетка и насос для засасывания газа

При другом способе пипетку одним концом присоединяют к отборной трубке, другим – к склянке с жидкостью (рис. 3.3).

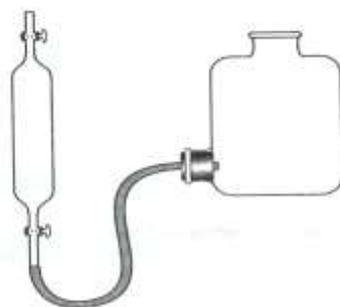


Рис. 3.3. Пипетка для отбора пробы газа

При открытых кранах склянку поднимают, и жидкость заполняет пипетку до верхнего крана. Верхнюю часть пипетки соединяют с газоподводящей трубкой. Затем склянку опускают, и газ входит в пипетку. Первые 3-4 порции газа выпускают из пипетки в атмосферу и набирают новую порцию, опуская жидкость до нижнего крана; после этого закрывают краны. Поднимая склянку, переводят пробу в газоанализатор.

Отбор проб в эвакуированные сосуды (для ядовитых проб)

Приемники для отбора пробы газа, которые называют эвакуированные сосуды, представляют собой баллоны вместимостью от 0,5 до 3 л, иногда даже 10 л. (рис. 3.4).

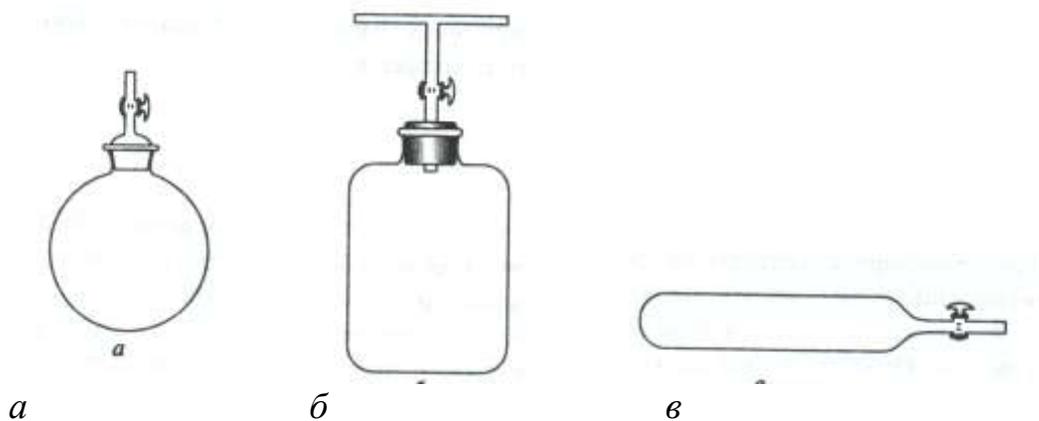


Рис. 3.4. Эвакуированные сосуды:

а – колба с краном; *б* – склянка; *в* – баллон

Баллон снабжен краном. Перед отбором пробы из баллона насосом откачивают воздух до 40 мм Hg ($\approx 5,3$ кПа), кран закрывают, баллон взвешивают и переносят к месту отбора пробы. Трубку баллона присоединяют к газоотборной трубке и кран открывают. После отбора газа кран закрывают и баллон вновь взвешивают; по разности находят массу взятой пробы. Эвакуированные сосуды применяют при анализе ядовитых газов или паров в воздухе производственных помещений.

Для отбора проб воздуха распространены мешки из полимерных пленок (рис. 3.5).

Материал мешков – пленка поливинилфторидная (ПВФ), поливинилхлоридная (ПВХ) с мембраной из силикона или тефлона. Сбоку расположен клапан. Отбор пробы воздуха из пленки производится шприцем, которым прокалывают полимерную прокладку (мембрану из тефлона или силикона). Объем мешков может составлять от 0,5 до 96 л (есть и 170 л). Заполняют мешки из полимерной пленки анализируемым воздухом через клапан (муфту) ниппельного типа.



Рис. 3.5. Различные типы полимерных мешков для отбора проб воздуха

Побочные процессы при отборе проб газов:

1. Сорбция (хемосорбция) определяемых компонентов может составлять до 40-70%. Для снижения сорбции в стеклянных сосудах их обрабатывают парами анализируемых соединений, этим можно сократить потери на 50%. Тефлон при комнатной температуре адсорбирует до 40% бензола.

2. Химические реакции компонентов пробы между собой и с материалом контейнера в присутствии влаги, света и кислорода воздуха. Для их снижения надежней использовать мешки из тефлона.

3. Потери части вещества из-за негерметичности контейнера и проницаемости полимерной пленки. Например, через тефлоновую пленку CH_4 и C_2H_2 легко диффундируют.

Отбор проб воздуха в канистры имеет следующие преимущества:

1. Возможность получения представительной пробы.
2. Интегрирование ЛОС за определенный промежуток времени.
3. Облегчение транспортировки отобранных проб (идентичность состава пробы не нарушается в течение недели).
4. Достигаются хорошие точность и воспроизводимость.

Канистры из нержавеющей стали предварительно подвергают процессу электропассивации, чтобы снизить количество активных полярных мест. Кроме того канистры предварительно очищают: проводят серию процессов «вакуумирование – заполнение» с помощью не масляного компрессора и с использованием ультрачистого азота. Остаточное количество ЛОС после этого не превышает 0,01-0,1 ppb.

При пробоотборе канистру вакуумируют до 50 мм Hg, а затем заполняют воздухом через вентиль тонкой регулировки (время отбора от 5 минут до 25 часов).

3.2.2. АБСОРБЦИОННОЕ УЛАВЛИВАНИЕ

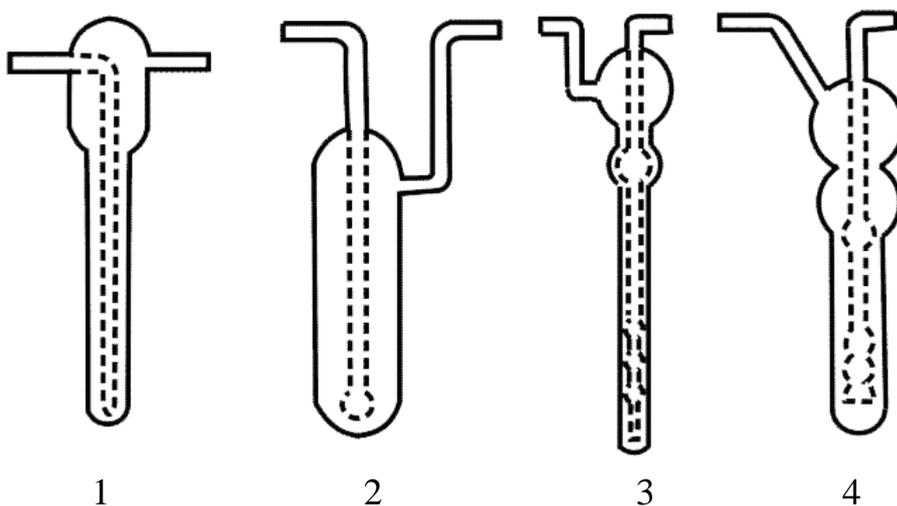
Этот способ пробоотбора был очень распространен в СССР в 30-40х годах, т.к. основные методики определения токсичных компонентов в воздухе были фотометрические и для выполнения анализа были нужны растворы. Абсорбционное улавливание загрязнений воздуха – это отбор веществ, находящихся в воздухе в газо- и парообразном состоянии, в жидкие поглотительные среды (вода, кислоты, спирты, органические растворители), в которых определяемое вещество растворяется или химически связывается поглотительной средой.

Абсорбционное улавливание дает возможность одновременно концентрировать все определяемые примеси кроме аэрозолей и твердых частиц. Этот способ пробоотбора отличается высокой селективностью и упрощением предварительной обработки пробы.

В то же время для него характерны недостатки:

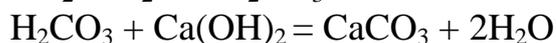
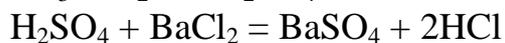
1. Невысокая степень обогащения пробы микропримесями.
2. Невозможно получить представительную пробу при наличии в воздухе аэрозолей и твердых частиц.

Для абсорбционного улавливания токсикантов загрязненный воздух пропускают через поглотительную склянку (**абсорбер**), содержащую несколько миллилитров растворителя, природа которого определяется составом пробы. На рис. 3.6. изображены абсорберы, широко используемые в практике санитарно-химического анализа.



Хлороводород	$\text{Hg}(\text{SCN})_2$ или AgNO_3
Диоксид азота	Реактив Грисса +
Тринитротолуол	то же
Диоксид серы	KCl
Сероводород	Na_3AsO_3 или AgNO_3
Этилмеркаптан	$\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Арсин	NaBrO
Фосфин	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и KMnO_4
Циановодород	Br_2 Br_2 , пиридин аналит
Уксусная кислота	H_2O
Метанол	Хромотроповая кислота
Фенол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Бром	KOH
Аммиак	Реактив Несслера: K_2HgI_4 в KOH
Сероуглерод	Диэтиламин и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Триоксид серы	BaCl_2
Диоксид углерода	$\text{Ca}(\text{OH})_2$

Особенно эффективным является поглощение, основанное на химических реакциях абсорбируемых веществ с поглотителями. Например, реакционно способный триоксид серы поглощается раствором хлорида бария, а диоксид углерода – раствором гидроксида кальция:



Причины возможных погрешностей при аспирационном улавливании:

1. Неправильное измерение объема аспирируемого воздуха.
2. Пренебрежение агрегатным состоянием анализируемых веществ.

Возможно улавливание только веществ в паро- и газообразном состоянии. Аэрозоли и твердые вещества (пыль, сажа) не улавливаются, т.к. они не успевают растворяться и вступать в реакцию с абсорбентом при прокачивании воздуха через раствор.

3. Не оптимальный выбор поглотительных сред и скорости аспирации воздуха.

Слишком высокая скорость аспирации приводит к «проскоку» целевых компонентов, а ЛОС в процессе такого пробоотбора могут терять до 50% своей массы.

4. Наличие микропримесей сопутствующих или посторонних веществ в поглотительных растворах.

Вода, органические растворители могут содержать примеси. Например, примесь воды в поглотительной нитросмеси при определении бензола в воздухе способствует неполной реакции нитрования и уменьшению количества динитробензола, по количеству которого судят о содержании бензола в воздухе.

Характеристика фотометрических методов определения некоторых токсичных газов в воздухе после их абсорбционного улавливания представлена в табл. 3.3.

Абсорбционный раствор можно затем использовать для повторного концентрирования некоторых токсикантов, т.к. даже хроматографическим методом с высокочувствительным пламенно-ионизационным детектором и детектором электронного захвата не всегда удается достичь необходимого предела обнаружения токсикантов. Методами дополнительного концентрирования могут быть экстракция либо выпаривание абсорбционной жидкости, для чего используют специальные микроконцентраторы с дефлегматорами. Можно выпаривать в роторных испарителях, в вакууме.

Таблица 3.3. Фотометрическое определение некоторых токсичных газов в воздухе после аспирационного отбора проб (Муравьева С.И., Казнина Н.И., Прохорова Е.К. *Справочник по контролю вредных веществ в воздухе.* – М.: Химия, 1988. – 320 с.)

Вещество	Принцип фотометрического метода определения	Отбор проб	Диапазон определяемых концентраций, мг/м ³	Избирательность
Аммиак	Реакция с гипохлоритом и фенолом в присутствии нитропруссиды натрия $\lambda=630$ нм	Поглотительный прибор Рыхтера с 6 мл 0,1% раствора серной кислоты, расход 0,2 л/мин	0,06-0,6	Мешают ароматические амины, формальдегид в больших концентрациях
	Реакция с реактивом Несслера, $\lambda=450$ нм	Поглотительный прибор Рыхтера с 6 мл 0,005 М раствора серной кислоты, расход 1 л/мин	0,066-0,7, погрешность 25%	Мешают аммонийные соли, формальдегид, сероводород, хлор. Не мешают оксиды азота.
	Реакция с натриево-салицилатным реактивом в присутствии гипохлорита натрия $\lambda=597$ нм	Поглотительный прибор Рыхтера с 6 мл 0,005 М раствора серной кислоты, расход 1 л/мин	0,004-0,04	Не мешает диоксид серы свыше 3 мг/м ³ , сероводород свыше 0,2 мг/м ³ , сероуглерод свыше 0,7 мг/м ³
Диоксид азота	Реакция с сульфаниловой кислотой и нафтиламином	Поглотительный прибор с пористой пластинкой с	0,03-0,64	Не мешает озон в концентрациях,

	(реактив Грисса) $\lambda=540$ нм	6 мл раствора KI, расход 0,2 л/мин		превышающих концентрации диоксида в 3 раза.
	Реакция с сульфаниловой кислотой и азот(1-нафтил)этилендиамином, $\lambda=550$ нм	Два поглотительных прибора с пористой пластинкой с 5 мл раствора азот(1-нафтил)этилендиамина	0,01-0,1	Мешают H_2O_2 свыше 1 мг/м ³ , сероводород свыше 1 мг/м ³ , диоксид серы свыше 0,4 мг/м ³ , формальдегид свыше 0,08 мг/м ³
Диоксид серы	Реакция с тетрахлор-меркуратом натрия, формальдегидом и парарозанилином, $\lambda=575$ нм	Поглотительный прибор Рыхтера с 6 мл 0,04 М раствора тетрахлор-меркурата натрия, расход 2 л/мин	0,003-0,24	Не мешают оксиды азота, оксид углерода
Сероводород	Реакция с диметил- <i>n</i> -фенилендиамином и перхлоратом железа в щелочной среде с триэтаноломином, $\lambda=670$ нм	Поглотительный прибор Рыхтера с 5 мл раствора ацетата кадмия и цитрата калия с триэтаноломином, расход 4 л/мин	0,004-0,12	Мешает диоксид серы свыше 10 мг/м ³
	Фотометрическая реакция с нитратом серебра, $\lambda=346$ нм	Поглотительный прибор Рыхтера с 6 мл раствора арсенита калия, расход 4 л/мин	0,007-0,07	Мешают хлориды, цианиды, роданиды в 10-кратном избытке
Фенол	Реакция с диазотированным <i>n</i> -нитроанилином в среде	Поглотительный прибор Рыхтера с 6 мл 0,08%	0,004-0,02	Мешают крезолы и сероводород

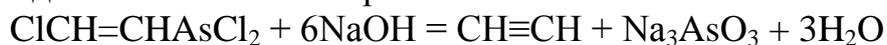
	карбоната натрия, $\lambda=494$ нм	раствора карбоната натрия, расход 2 л/мин		
Формальдегид	Реакция с фенилгидразингидрохлоридом в щелочной среде в присутствии гексацианоферрата калия, $\lambda=520$ нм	Поглотительный прибор с пористой пластинкой с 6 мл 50% раствора изопропилового спирта, расход 1 л/мин	0,012-0,6, погрешность 25%	Мешают другие альдегиды
	Реакция с ацетилацетоном в среде ацетата аммония, $\lambda=412$ нм	Два поглотительных прибора с пористой пластинкой с 5 мл ацетилацетонового раствора, расход 1,5 л/мин, расход 0,5 л/мин	0,003-0,1, погрешность 15%	Не мешают метиловый и этиловый спирты, этиленгликоль, аммиак, ацетальдегид, пропионовый альдегид
	Реакция с хромотроповой кислотой, $\lambda=570$ нм	Два поглотительных прибора с пористой пластинкой с 5 мл воды	0,011-1	Мешают сероводород свыше сероводород свыше $0,03 \text{ мг/м}^3$, диоксид серы свыше 3 мг/м^3 , метиловый спирт свыше $0,3 \text{ мг/м}^3$, аммиак свыше $0,5 \text{ мг/м}^3$

Еще один важный прием в пробоподготовке после абсорбции токсикантов – **дериватизация**. Дериватизация – это получение производных определяемых компонентов. Она особенно эффективна при использовании хроматографических методов, т.к. использование специфических реагентов, которые вступают в реакцию только с контролируруемыми компонентами, значительно повышает надежность идентификации целевых компонентов. Например, формальдегид является одним из важнейших загрязнителей воздуха. При аспирационном улавливании воздух пропускают через абсорбер, содержащий реагент ацетилацетон в ацетатном буферном растворе. В результате реакции между формальдегидом и ацетилацетоном образуется нелетучее производное формальдегида, окрашенное в желтый цвет. Поглотительный раствор нагревают на водяной бане и измеряют оптическую плотность окрашенного раствора.

Примером дериватизации в газовой хроматографии может служить определение до $2 \cdot 10^{-7}\%$ HCN в воздухе. Пары кислоты поглощают водным раствором щелочи. В щелочной среде происходит реакция цианид-иона с пентафторбензилбромидом с образованием пентафторбензилцианида:

Образование фторпроизводного HCN позволило использовать селективный к галогенам детектор электронного захвата.

Боевое отравляющее вещество люизит конвертируют (дериватизируют) в ацетилен, что позволило снизить предел обнаружения газохроматографического определения с пламенно-ионизационным детектором до нескольких нанограммов люизита:



3.2.3. КРИОГЕННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ (УЛАВЛИВАНИЕ)

Этот прием отбора проб используют в газовой хроматографии при анализе газов и низкокипящих соединений. Он заключается в вымораживании токсичных примесей при пропускании загрязненного воздуха через ловушку с сорбентом или инертным материалом (стекловолокно, стеклянные шарики) при температурах значительно ниже, чем температура кипения анализируемых примесей. Воздух проходит ловушку не удерживаясь. Примеси собираются (конденсируются) в ловушке. Затем ловушку нагревают, и примеси загрязнителей потоком газа-носителя вытесняются в хроматографическую колонку.

Иногда вымораживание сочетают с ИК-спектроскопией, например, концентрируют примеси из воздуха на охлаждаемой жидким азотом пластинке из KBr или NaCl. Затем пластинку помещают в ИК-спектрометр. Особенно эффективен криогенный способ улавливания в газовой хроматографии, позволяющей определять приоритетные загрязнения воздуха на уровне ppb – ppt.

Степень обогащения пробы определяемыми компонентами может достигать 100-1000 раз и более. Улавливанию мешает влага, она также конденсируется.

Криогенное концентрирование проводят в криогенных ловушках, которые охлаждают с использованием различных охлаждающих смесей. Так, для углеводородов C₁-C₃, фреонов в качестве хладоагентов используют жидкие воздух (-147°C) или азот (-185°C).

Прием вымораживания примесей эффективен в анализе полярных, неустойчивых и реакционно способных соединений. Если в ловушке дополнительно есть сорбент, то глубокого охлаждения не требуется, вполне достаточно использовать «сухой лед» (твердая углекислота).

Недостатком криогенного концентрирования является конденсация в ловушке воды, что уменьшает адсорбционную емкость сорбента. Кроме того, вода может растворять адсорбированные примеси и изменять состав пробы. Влагу предварительно удаляют с использованием различных осушителей.

3.2.4. СОРБЦИЯ (АДСОРБЦИЯ)

Сорбционное извлечение примесей токсичных веществ из загрязненного воздуха является главным и широко применяемым способом пробоотбора.

Способ универсальный. Из воздуха извлекается весь спектр загрязнителей – от газов до высококипящих органических соединений (кроме твердых частиц и аэрозолей).

Воздух с помощью различных аспирационных устройств пропускают через трубку с сорбентом, а после завершения пробоотбора транспортируют ее в лабораторию, где сконцентрированные примеси извлекают (термодесорбция, экстракция) и анализируют подходящим методом (хроматография, спектральный анализ, электрохимические методы и т.д.).

Типичными трубками (ловушками) с сорбентами являются, например, трубки с активным углем – наиболее дешевые и эффективные пробоотборные устройства (рис. 3.7).

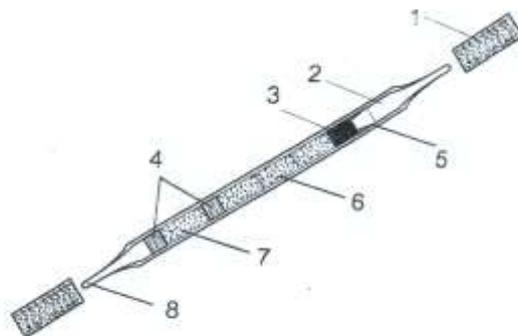


Рис. 3.7. Ловушка-концентратор для извлечения примесей из воздуха: 1 – заглушки из пластика; 2 – стеклянная трубка с оттянутым концом; 3 – высокочистое стекловолокно; 4 – сепаратор из пенопласта; 5 – пружинный запор для фиксирования слоя угля; 6 – основной слой активного угля (100 мг) с точно известной удельной поверхностью и размером частиц; 7 – резервный слой угля (50 мг); 8 – предохранитель, позволяющий при необходимости легко отломать кончик трубки (Другов Ю.С., Родин А.А. *Пробоподготовка в экологическом анализе*. – С.-Пб.: Анатолия, 2002. – 755 с.)

Активный уголь позволяет извлекать из воздуха большинство известных органических соединений, недаром в 1915 г. Н.Д.Зелинский использовал уголь в качестве эффективного поглотителя в боевом противогазе. Однако уголь хорошо сорбирует влагу и термодесорбция многих ЛОС с углем затруднена.

Основное средство пробоотбора – электроаспираторы («воздуходувки») с ручным способом регулирования расхода воздуха от 0,1 до 20 л/мин. В настоящее время выпускается большое количество аспирантов и портативных автономных пробоотборников для отбора проб воздуха рабочей зоны, атмосферного воздуха и промышленных выбросов. В качестве сорбентов для заполнения концентрационных трубок используют также: 1) активный уголь (кокосовый, нефтяной, древесный); 2) $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 3) Al_2O_3 ; 4) пористые полимеры (тенакс, хромосорб, порапак и др.); 5) графитированные сажи и углеродсодержащие полимеры (карбосив, карбопак и др.); 6) молекулярные сита.

В США для концентрирования токсичных примесей распространен пористый полимерный сорбент Тенакс (2,6-дифенил-п-фениленоксид), который эффективно улавливает из воздуха и легко отдает при нагревании до 200-250°C высокомолекулярные спирты, амиды, фенолы, диолы, алкилбензолы, хлоруглеводороды, белый фосфор и др.:

Порапаки – пористые сополимеры стирола дивинилбензола; полисорбты – отечественные аналоги порапаков; силикагель – полимерный адсорбент, его поверхность содержит ОН-группы. Силикагели сорбируют много воды, что приводит к проскоку анализируемых веществ при фронтальном концентрировании, поэтому их используют только для сухого воздуха.

Улавливание из воздуха аэрозолей имеет свои специфические особенности. Попадающие в атмосферный воздух твердые частицы (пыль, сажа) или аэрозоли (пестициды, ПАУ, металла, неорганические соли и др.) значительно превышают размеры атомов и молекул и не улавливаются обычными сорбентами. Аэрозоли улавливают на фильтры. Они задерживают частицы размером 0,1-0,2 мкм. Фильтры могут быть:

- из стекловолокна;
- керамики;
- полимерных материалов (например, фильтры АФА-ВП изготовлены из тонковолокнистого перхлорвинилового волокна).

После отбора пробы фильтры растворяют:

АФА-ХА (ацетилцеллюлоза) – в смеси кислот $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$;

АФА-ХП (перхлорвинил) – в кислоте или в ацетоне, дихлорэтано.

АФА-ХС (полистирол) – в щелочи.

Отбор проб на фильтры используется для последующего гравиметрического, полярографического, рентгеновского и эмиссионного спектрального методов анализа токсикантов. Фильтр закрепляют в фильтродержателе (рис. 3.8, 3.9).



Рис. 3.8. Фильтродержатели для фильтров (аллонжи)

Фильтродержатели для фильтров (аллонжи), аэрозольные патроны изготавливаются из алюминия или ударопрочного полистирола.

Цифры в маркировке указывают на размеры используемого фильтра. Например, фильтродержатель ИРА-10-2М применяется в комплекте с фильтрами АФА-10



Рис. 3.9. Аналитические аэрозольные фильтры

Аналитические аэрозольные фильтры АФА-ВП, АФА-РМ, АФА-Х, АФА-РСП (в фильтродержателях) изготавливаются в нескольких исполнениях в зависимости от площади рабочей поверхности (3 см, 10 см, 20 см, 40 см) и материала фильтрующего элемента

Стандартная методика атомно-абсорбционного определения неорганических соединений ртути основана на предварительном концентрировании солей и оксидов ртути при пропускании воздуха через перхлорвиниловый фильтр АФА-ХА-20 в течение 5 минут. Затем фильтр кипятят в растворе $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ и полученный раствор вводят в атомизатор. Улавливание аэрозолей на фильтры было использовано для определения 65 элементов (в основном металлов) атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой в атмосфере. Для анализа городских аэрозолей использовали метод рентгеновской флуоресценции после улавливания аэрозолей на мембранном фильтре на основе ацетата целлюлозы. Полициклические ароматические хиноны улавливают на фильтре из атмосферных аэрозолей, извлекают хиноны с фильтра экстракцией органическими растворителями и определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Перечень примеров можно продолжить.

3.3. ОТБОР ПРОБ ВОДЫ И ВОДНОЙ БИОТЫ

Все воды различаются по количеству примесей и по использованию. Условия их отбора регламентируются соответственно государственными и международными стандартами. Как уже отмечалось, возможен разовый отбор; периодический отбор через определенные промежутки времени или на определенных участках течения реки либо с различных глубин водоема; регулярный отбор (проба содержит все компоненты, присутствующие в ней в период отбора).

Методики отбора проб для разного типа вод различны. Однако есть общие правила и принципы отбора.

1. Моря и океаны.

Выбор места отбора должен проводиться с учетом приливных течений. Удаленность от берега, направление ветра, плотность воды, состояние дна, судоходство могут повлиять на химический состав пробы. Следует учитывать возможность стоков или выбросов в месте отбора проб.

2. Поверхностные и подземные воды.

Усредненную пробу протекающей воды берут в местах наиболее сильного течения. Не рекомендуется отбор проб стоячей воды перед плотинами, в изгибах, глухих рукавах. Пробу берут под поверхность воды, лучше в верхней трети общей глубины (обычно на глубине 20-30 см от поверхности). Пробы отбирают одновременно или серийно (периодически). Отбор лучше проводить в летнее время при сухой погоде, когда расход воды и ее обмен максимальны.

3. Реки и ручьи.

Пробы отбирают в местах наиболее быстрого течения в фарватере. Если вода 2х речек смешивается или смешивается речная и сточная вода, то пробу надо отбирать в местах полного перемешивания водных масс. Глубина отбора, как правило, 20-30 см.

4. Водохранилища, озера, ставки.

Пробы отбирают из различных мест и с разной глубины (возле поверхности 0,2-0,5 м) и возле дна (0,5 м). Пробоотбор проводят так, чтобы не взмучивать осадки.

Природные воды всегда содержат тонкие суспензии твердых веществ, которые могут «добавить» определяемый компонент к его содержанию в природном объекте. Поэтому раствор пробы фильтруют через пластиковые мембранные фильтры. Вещество, проходящее через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, принято считать растворимым.

5. Атмосферные осадки (дождь, снег).

Химический состав атмосферных осадков формируется в основном в воздухе. Для определения среднего состава дождевой воды пробоотбор производят в течение всего времени, пока идет дождь. Если нужно определить качество чистой дождевой воды, ее собирают спустя несколько

минут после начала дождя. Снег улавливают в воронку или в широкую и глубокую чашку и размораживают. Пробы снежного покрова отбирают в местах, где его толщина максимальная. Лопатой снимают верхний слой, который отбрасывают. Лед предварительно очищают со всех сторон (ножом или долотом), после чего оттаивают. Кусочки кладут в воронку Бюхнера, смывают горячей водой и переносят в широкогорлый сосуд для оттаивания.

6. Сточные воды.

Они отличаются непостоянным составом. Место отбора проб сточных вод выбирают после ознакомления с технологией производства. Пробу отбирают в турбулентных, хорошо перемешанных потоках на прямолинейных участках водоотводящих устройств.

Если сточные воды отводятся в водный объект, то пробы отбирают у их выпуска в водоем. Частота отбора проб определяется с учетом реального расхода и состава сточных вод данного производства. В аварийных ситуациях, при ремонте очистных сооружений частоту отбора увеличивают.

7. Питьевая вода.

Пробу отбирают перед поступлением в распределительную сеть, а также в самой сети после спуска воды в течение не менее 15 мин при полностью открытом кране. Частота отбора проб: на водопроводах с поверхностным источником водоснабжения – 1 раз в неделю или ежедневно в зависимости от численности населения. Чем больше численность населения, тем чаще пробоотбор. На водопроводах с подземным источником отбор проб проводят от 1 раза в неделю до 1 раза в месяц.

Объем отбираемых проб зависит от числа определяемых компонентов:

- | | |
|--|------|
| – неполный анализ (соответствие гигиеническим нормативам, некоторые контрольные определения) | 1 л |
| – более подробный анализ | 2 л |
| – полный анализ или определение компонентов с очень низким содержанием | 10 л |

Приспособления для отбора проб воды называются **батометры**. Они различны по конструкции, начиная от обычной молочной бутылки и кончая автоматическими пробоотборниками вместимостью 1-4 л, массой 2,5-30 кг.

Среди современных батометров выделяют:

Сериальные – имеющие боковой подвес, позволяющий легко укрепить их на тросе или снять с троса, вытравленного за борт и натянутого грузом нижних батометров.

Малые – компактной конструкции. Первый малый батометр был предложен в 1935 году и изготовлен для дрейфующей станции «Северный полюс».

Концевые – применяются, чтобы избавиться от подъёма и спуска излишней тяжести груза при спуске нескольких батометров. Проба воды из концевого батометра, в котором используется стеклянный или другой химически стойкий сосуд, более надёжна (является контрольной). Вес батометра Международной гидрографической лаборатории 12 кг, полная ёмкость 1700 см³, ёмкость внутреннего сосуда 450 см³.

Донные – предназначены для получения проб воды из слоя, непосредственно прилегающего ко дну. Строятся как одиночные (по типу концевых) и закрываются автоматически от прикосновения ко дну (без посыльного груза). Первый донный батометр создан в 1870 году.

Промерные – употребляются для добывания придонных проб воды во время глубоководного промера. Такой батометр лёгкий (около 3 кг) и закрывается автоматически при начале подъёма лотиня (провода).

Специального назначения – применяются, когда необходимо с одной глубины получить большое количество воды (для полного химического анализа, гидробиологических работ), имеют большой объём (10 литров и более). Батометры также можно классифицировать и по другим признакам. С учётом потребности во времени наполнения батометры могут быть быстрого (мгновенного) или длительного наполнения объёма.

Батометры также можно классифицировать и по другим признакам. С учётом потребности во времени наполнения батометры могут быть быстрого (мгновенного) или длительного наполнения объёма. **Батометр быстрого (мгновенного) наполнения** имеет крышку, которая закрывается на заданной глубине в результате переворачивания батометра, происходящего под воздействием посылаемого по тросу груза. Одновременно установленным на батометре термометром регистрируется и температура воды. Сходное устройство имеет речной батометр Жуковского, но он опускается в водоём в горизонтальном положении. В батометр длительного наполнения вода поступает со скоростью течения воды в исследуемой точке.

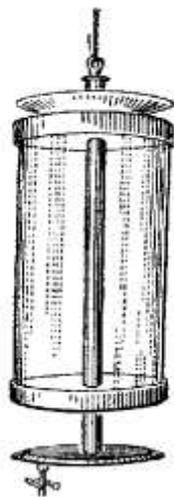


Рис. 3.10. Батометр Руттнера



Рис. 3.11. Батометр Молчанова ГР-18

Предназначен для взятия проб воды с различных глубин водоемов, с одновременным измерением температуры воды исследуемого слоя при температуре окружающей среды от +1 до +40°C.

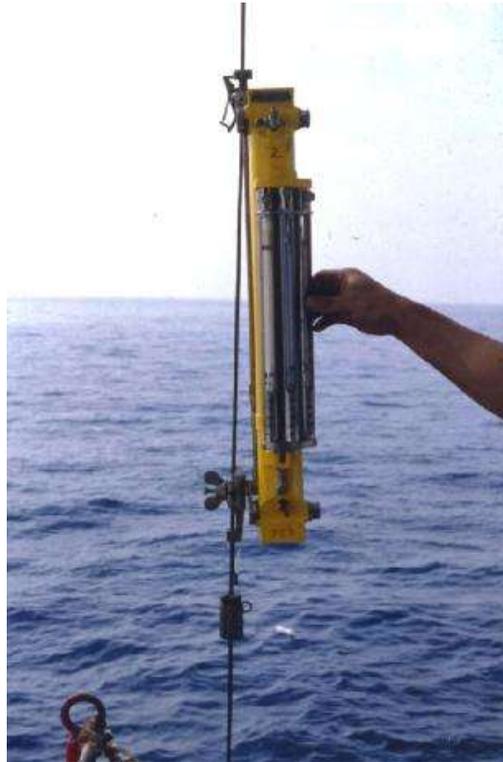


Рис. 3.12. Морской батометр БМ-48 (батометр Ф. Нансена)

Морские батометры имеют длину 65 см, вес 4,3 кг, ёмкость 1 л. Батометр состоит из латунного цилиндра, окрашенного в белый или серый цвет. На обоих концах цилиндра имеются крановые затворы со щелевидными отверстиями длиной около 60 и шириной 12 мм. Трение кранов регулируется спиральными бронзовыми пружинами, которые прижимаются к кранам гайками. К расширенным концам обоих кранов прикреплены два параллельных рычага, посредством которых краны закрываются и открываются. Концы рычагов соединены на шарнирах со штоком, этим достигается одновременность действия обоих кранов.

Для предохранения запорных кранов от самопроизвольного открывания на штоке имеется конусный выступ, который при опрокидывании батометра заскакивает за прикреплённую к батометру пластинку и тем самым прочно удерживает краны в закрытом состоянии.

Прибор крепится к тросу с помощью зажимного устройства на нижнем конце батометра и спускового устройства на верхнем конце. Для подвешивания и сбрасывания посыльного груза на расположенный ниже батометр на зажиме смонтировано срабатывающее устройство. Для увеличения опрокидывающей силы к спусковому устройству прикреплена направляющая пластина.

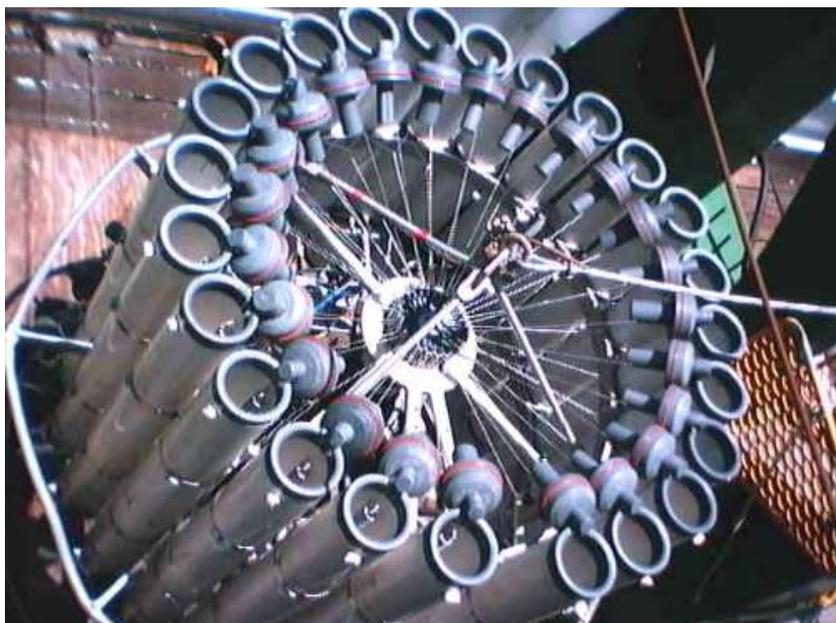
Для извлечения проб воды в верхней части батометра имеется сливной кран, а в нижней – воздушный клапан, который при выливании воды приоткрывается для доступа воздуха в батометр. К батометру

прикреплены два угольника, на которых укрепляется оправа для глубоководных термометров.



Рис. 3.13. Батометр Нискина (Niskin bottle)

Этим батометрам не нужно переворачиваться, чтобы захлопнуться. Иногда их вешают на трос по одному, но чаще всего их собирают в розетку (rosette) и опускают в воду. При достижении определённой глубины батометры закрываются. Потом на палубе пробы из батометров отбираются для анализа.



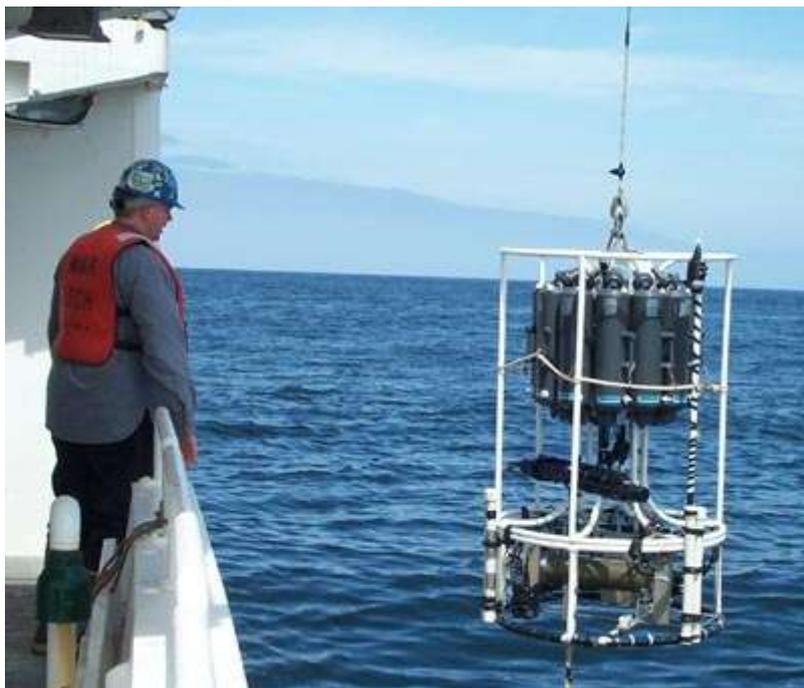


Рис. 3.14. Отбор проб морской воды с помощью батометров

В простейшем случае можно использовать стеклянные, фарфоровые или пластмассовые сосуды с притертыми или завинчивающимися пробками (герметичная укупорка). Материал сосуда зависит от примесей. Питьевую воду отбирают в сосуды из стекла, полиэтилена. Пробы, в которых необходимо определять органические вещества, только в стеклянные сосуды.

Очень важна чистота сосуда и пробки. Стеклянную посуду тщательно моют и обеззараживают, отмывают от кислот, пропаривают водяным паром. Полиэтиленовые сосуды ополаскивают ацетоном, HCl (1:1), дистиллированной водой. Вымытую посуду ополаскивают анализируемой водой. Корковые пробки кипятят для очистки в дистиллированной воде, резиновые – в 5% растворе HCl , затем в 20% растворе NaOH , отмывают дистиллированной водой и хранят в стеклянных банках с крышками.

К каждой пробе составляется **сопроводительный** документ, который должен содержать сведения:

- номер бутылки (тары);
- наименование вида вод;
- место отбора пробы;
- дата и время отбора;
- способ отбора (тип пробоотборника, приспособления);
- вид пробы (простая, смешанная);
- периодичность отбора пробы;
- сведения о консервировании пробы или обеспечении ее сохранности;

– ФИО и подпись лица, участвующего в отборе проб и их подготовке.

Консервирование, транспортировка и хранение проб

В аналитической химии вод руководствуются принципом – вода должна быть подвергнута анализу в день отбора. Принципиально следует избегать какого либо хранения проб воды. Но иногда по ряду причин на месте анализ выполнить нельзя. Тогда прибегают к консервированию проб.

Консервирование проб – это сохранение их физических свойств и химического состава.

Химический состав проб при хранении может меняться. Газы (O_2 , CO_2 , H_2S , Cl_2) могут улетучиться из пробы или появиться в ней. Изменение рН, содержания CO_3^{2-} , свободного CO_2 может изменить свойства других компонентов, содержащихся в пробе (выпадет или растворится осадок). Особенно это относится к солям Fe(III), Mn(II), Ca(II).

Биохимические процессы, вызванные деятельностью микроорганизмов или планктона, могут приводить к окислению или восстановлению отдельных компонентов, к изменению органолептических свойств воды (цвет, мутность). На стенках бутылки может происходить адсорбция соединений Fe, Cu, Cd, Al, Mn, Cr, Zn, органических соединений, PO_4^{3-} . Из стекла могут выщелачиваться и дополнительно попадать в пробу В, Si, Na, K. Полимерные вещества могут деполимеризоваться и наоборот. Учитывая это, анализ должен быть проведен не позднее, чем через 12 часов после отбора пробы.

Нельзя консервировать пробы при определении:

- остаточный O_2 , Cl_2 ;
- рН;
- вкус, запах, цветность, мутность;
- общая жесткость;
- сухой остаток;
- Cl^- , SO_4^{2-} , BO_3^{3-} , NO_3^- , F^- ;
- ксантогенаты;
- взвешенные вещества, грубодисперсные примеси;
- жирные кислоты, сахара.

Не существует универсального консервирующего вещества, поэтому к отдельным порциям пробы добавляют разные консерванты для консервирования конкретного компонента (табл. 3.4).

Таблица 3.4. Консерванты при экоаналитическом контроле вод

Определяемый компонент	Консервант
XПК, C _{орг} , N _{общ} , N _{орг} , NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , Zn ²⁺	1 мл конц. H ₂ SO ₄ на 1 л воды
Mn ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Ag ⁺ , Cr(III,VI), Sr ²⁺ , Hg ²⁺	5 мл конц. HNO ₃ на 1 л воды
растворенный S ²⁻	10 мл 10% Cd(CH ₃ COO) ₂ или Zn(CH ₃ COO) ₂ на 1 л воды
Al ³⁺ , As(III,V), Sb(III,V)	2-3 мл конц. HCl на 1 л воды
CN ⁻ , фенолы	NaOH, KOH
SO ₄ ²⁻	NaOH, глицерин
2-4 мл CHCl ₃ на 1 л воды	фосфаты, ПАВ, нефтепродукты
для многих компонентов	охлаждение до 3-4°C

Способ консервирования зависит также от цели анализа. Например, при определении в воде общего железа в качестве консерванта используют 25 мл концентрированной азотной кислоты на 1 л пробы. При отдельном определении Fe(II) и Fe(III) добавляют консервант CH₃COOH+CH₃COONa и хранят пробу без контакта с воздухом.

При отборе образцов организмов, обитающих в воде, акваториальную биосферу удобно разделить на следующие сообщества: планктон, перифитон, макрофитон, беспозвоночные и рыбы.

Планктон – это микроскопические свободно плавающие растения (фитопланктон) или животные (зоопланктон). Их жизненные циклы коротки, поэтому они быстро реагируют на изменение окружающей среды и могут быть использованы в качестве индикаторов. Место отбора планктона должно быть по возможности ближе к месту отбора химических проб для обеспечения максимальной корреляции результатов.

Применяют отборники проб типа батометра Нискина, а не мелководье – поверхностный иловый отборник. Для сбора мелкого зоопланктона применяются отборники типа «бутылка», для более крупных по размеру видов – разного вида сети (рис. 3.15).

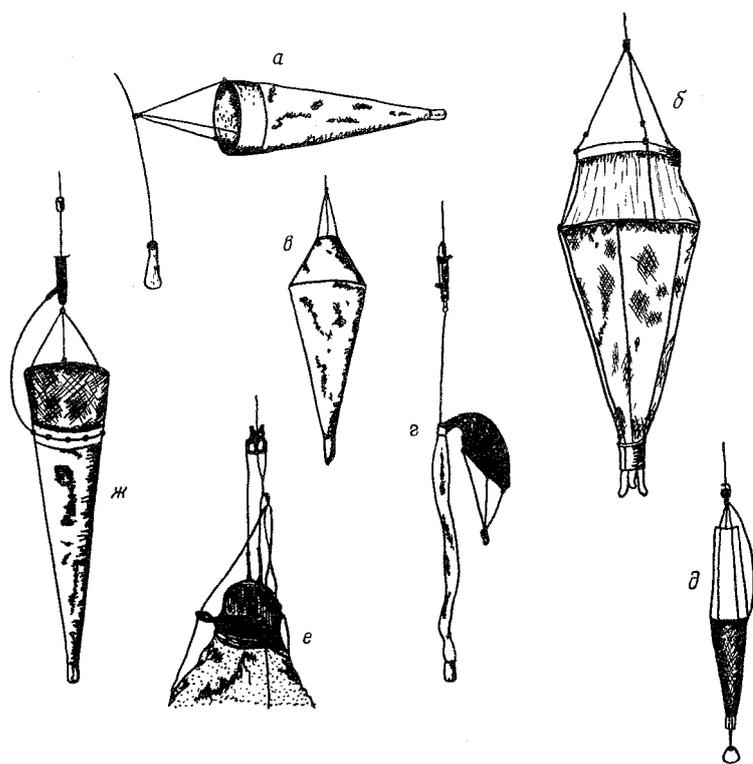


Рис. 3.15. Сети для отбора планктона:

а – простая коническая буксируемая сеть; *б* – сеть типа Hensen; *в* – сеть типа Arstein; *г* – сеть типа Juday; *д* – сеть типа Arstein с полукруглыми закрытыми колпаками; *е* – закрытая сеть типа Nansen – в положении открыто; *ж* – закрытая сеть типа Nansen – в положении зарыто

Как правило, образцы сохраняются в растворах, содержащих 70% этанола и 5% формалина. В лабораторных условиях для концентрирования образцов применяют методы седиментации, фильтрования через мембраны или центрифугирование.

Перифитон представляет собой сообщество организмов, растущих на камнях, сваях, балках или макрофитах. Они отличаются высокой чувствительностью к загрязнениям и могут служить индикаторами. Как правило, в этом случае отбор пробы состоит в том, что образец помещают в соответствующий субстрат и хранят в нем до извлечения. Типичными природными субстратами являются камни, балки и др. В качестве искусственного субстрата применяют стандартные плоские стеклянные полоски размером 25x75 мм, используемые для микроскопов, из других материалов – прозрачные пластмассы и асбест, а для хранения – 5% раствор нейтрализованного формалина или метиолата.

Макрофитон – это сосудистые растения, мхи, папоротники и крупные морские водоросли. Эти растения сильно различаются по морфологии и среде обитания, поэтому выбор оборудования и самой методики отбора проб будет определяться целями исследования, а также плотностью растительности, ее видом, высотой подводной части и характером отложений, на которых она произрастает. Отбор проб обычно выполняют вручную или с помощью специального оборудования. Для коротких растений, живущих в мягких отложениях, применяется драга. Используются также цилиндрические или рамочные отборники из листовой стали (рис. 3.16).

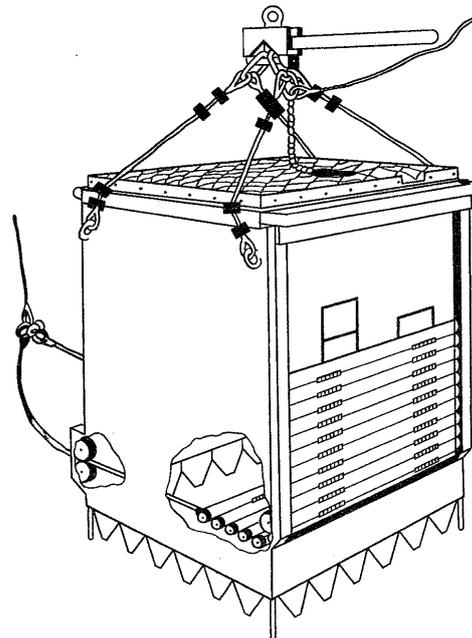


Рис. 3.16. Пробоотборник для водорослей типа Osborn

Беспозвоночные мелкие организмы обитают в отложениях, различимы на глаз и остаются при просеивании на сите с размером ячеек более 0,6 мм. К ним относятся насекомые, ракообразные, моллюски, кольчатые черви, круглые и плоские черви и др.

Выбор места отбора проб в первую очередь определяется задачами исследования; обычно рекомендуется отбирать пробы из нескольких мест, по возможности неодинаковых. Для отбора проб используют различного типа драги. Глубинные пробы из отложений отбирают с помощью буровых устройств. Для захвата отдельных особей, перемещающихся в потоках воды, используют сети. Рыб вылавливают с помощью ловушек, глубоководных или траловых сетей, а также с использованием электрического удара или химических препаратов, например, препарата ротенон. Прямыми или мешкообразными сетями пользуются на мелководье. Ловушки и верши обычно используют в быстрых водах. В

условиях открытых вод, больших рек и морей применяют промысловые тралы. Для сохранения отобранных рыб используют лед. Для более продолжительного хранения используют смесь 10% формалина, 3 г буры и 0,05 мл глицерина на 1 л раствора.

3.4. МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДЫ

3.4.1. ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Экстракцией называется переводение вещества из одной фазы в другую, не смешивающуюся с ней. Когда говорят об экстракции, то чаще всего имеют ввиду две жидкие фазы – водную и органическую. При экстракции одновременно протекают процессы: образование экстрагируемых соединений, распределение экстрагируемых соединений между водной и органической фазами, реакции в органической фазе (диссоциация, ассоциация, полимеризация).

Константа распределения K_D – это отношение активностей экстрагируемого вещества в одной определённой форме в органической фазе к его активности в той же форме в водной фазе. Например:

$$K_D = \frac{a(I_2)_{оф}}{a(I_2)_{вф}} - \text{термодинамическая константа}$$

Если коэффициенты активности неизвестны, то используют реальную константу распределения:

$$K_D = \frac{[I_2]_{оф}}{[I_2]_{вф}}$$

Коэффициент распределения D – это отношение суммарной (аналитической) концентрации всех форм экстрагируемого вещества в органической фазе к концентрации всех форм вещества в водной фазе.

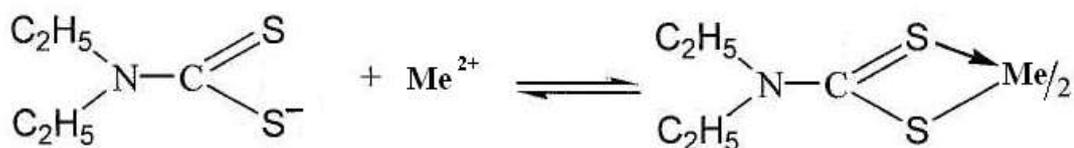
Органические соединения из анализируемых вод извлекают, как правило, экстракцией органическими растворителями (табл. 3.4).

Таблица 3.4. Примеры экстракционного извлечения органических токсикантов из вод

Определяемые соединения	Экстрагент	Последующий метод анализа
Тригалогенметаны	пентан, гексан	газовая хроматография с детектором электронного захвата
Фенол	CH_2Cl_2	ВЭЖХ, УФ-детектор
	циклогексан	экстракт испаряют на роторном

		испарителе и растворяют в ацетоне, ВЭЖХ, флуоресцентный детектор
Пестициды (замещенные фенилмочевины)	CHCl ₃	газовая хроматография с электронно-захватным детектором
Пестициды (производные триазина)	CH ₂ Cl ₂	газовая хроматография с N/P-детектором
Нефтепродукты	CCl ₄	испарение при 20°C в вакууме, газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием

Жидкостную экстракцию применяют для предварительного концентрирования и электротермического атомно-абсорбционного определения лабильных форм Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ в морской воде. Та часть элементов, которая связана в прочный комплекс с органическим веществом морских вод, не извлекается и не определяется. В органическую фазу четыреххлористым углеродом извлекают диэтилдитиокарбаматы исследуемых металлов:



Далее проводят рекстракцию азотной кислотой и рекстракты вносят в графитовый атомизатор. Вследствие абсолютного и относительного экстракционного концентрирования достигнуты минимально определяемые концентрации (в мкг/л): Pb – 0,02; Cd – 0,0015; Cu – 0,015; Ni – 0,018; Co – 0,006.

В последнее время в экоаналитической химии используется новая технология – жидкостная экстракция с использованием картриджей с водной матрицей для последующей газовой хроматографии и ВЭЖХ.

Патрон картриджа заполнен водной матрицей, содержащей прокаленную высокочистую и инертную диатомитовую землю. В картриджи помещается фильтрующий материал, разделяющий водную матрицу и органический растворитель-экстрагент. Процесс экстракции осуществляется за счет гравитационного поля и не требует применения вакуума. При добавлении водной пробы в катридж с гидроматрицей она распределяется на большой поверхности гидроматрицы в виде тонкой пленки. Затем добавляют органический растворитель-экстрагент, не смешивающийся с водой, и затем собирают чистый экстракт.

3.4.2. ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Это сочетание сорбционных и ионообменных процессов (жидкостно-твердофазное разделение). Твердофазная экстракция гораздо более быстрый способ по сравнению с классическими методами выделения. Способ пригоден для извлечения из воды мало-, средне-, и высокополярных загрязнителей.

Экстракция может быть проведена на картридже (патроне, заполненном сорбентом) (рис. 3.17), либо на мембранных дисках. Затем проходит элюирование малым объемом элюента или термодесорбция. В качестве сорбентов используют: полимерные сорбенты (амберлиты, тенакс, хромосорб, порapak и др.), активный уголь, графитированные сажи, синтетические иониты.

Порошкообразную твердую фазу обычно помещают в маленький патрончик наподобие пластмассового шприца. Сверху наливают раствор пробы и пропускают его через слой сорбента при помощи поршня (под действием избыточного давления) или центрифугирования. При этом происходит извлечение следовых количеств органических веществ, их концентрирование на колонке и отделение от матрицы пробы.

Патрончики для твердофазной экстракции применяют для выделения физиологически активных веществ (лекарственные препараты, наркотики) из биологических проб. В этих случаях для повышения производительности их обычно используют сериями, по 12 или 24 штук одновременно, в сочетании с вакуумным насосом и автоматизированными жидкостными системами (рис. 3.18).



Рис. 3.17. Картриджи для твердофазной экстракции загрязнений из вод



Рис. 3.18. Установка для твердофазной экстракции проб воды

В автоматизированных приборах для обработки большого числа проб (например, рис. 3.19) широко применяются 96-луночные планшеты с маленькими лунками (так называемые микролитровые планшеты).



Рис. 3.19. Автоматическая станция для твердофазной экстракции проб воды (www.gerstel.com)

3.4.3. МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ

Использование полимерных проницаемых мембран – это наиболее перспективный метод извлечения и концентрирования загрязняющих веществ при анализе больших проб воды.

Мембраны чаще всего изготавливаются из ацетилцеллюлозы, полиамида, полифуранов, полиакрилонитрилов, полиэтилена и т.д. Мембранный диск помещают в картридж. Пробу воды под вакуумом пропускают через мембрану и при этом происходит фракционирование определяемых веществ. Сконцентрированные на дисках и патронах загрязняющие вещества затем обычно элюируют органическими растворителями. Последующие методы анализа – атомно-абсорбционная, атомно-эмиссионная с индуктивно связанной плазмой спектроскопия, ВЭЖХ.

3.4.4. ГАЗОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Продувку проб с последующим улавливанием (stripping) используют при определении в воде газов и легколетучих органических соединений (ЛОС).

Через пробу воды продувают инертный газ, он захватывает ЛОС, которые затем улавливают на адсорбентах (например, на активный уголь) и конденсируют в криогенной ловушке. Ловушка с адсорбентом встроена в десорбционную камеру с нагревателем. Устройство для стриппинга монтируется сразу на газовом хроматографе с последовательно подключенным детектором электронного захвата или пламенно-ионизационным детектором. Иногда устройство для газовой экстракции делают по методу замкнутой петли, т.е. газ циркулирует через нагретую пробу воды и через ловушку с активным углем в течение 90 минут. Сконцентрированные на угле летучие вещества затем экстрагируют CS_2 или хлористым метиленом.

3.4.5. СПРЭЙ-ЭКСТРАКЦИЯ

Это сравнительно новая технология пробоподготовки, которую используют для извлечения и концентрирования ЛОС. По сути, это вариант газовой экстракции. Водную пробу под давлением инертного газа разбрызгивают через узкое сопло, в результате чего образуются очень мелкие капли водного раствора в экстракционной камере. Большая общая площадь поверхности между жидкостью и газом обеспечивает быстрое установление равновесия. Поток газа с извлеченными из капелек жидкости анализатами направляется в трубку с тенаксом, в которой концентрируются

извлеченные из воды ЛОС. Далее – термодесорбция и определение целевых компонентов.

3.4.6. МИКРОВОЛНОВАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА

Воздействие физических полей на химические процессы, в частности, микроволн, позволяет интенсифицировать ряд стадий при выполнении экологических анализов.

1. Микроволновое излучение способствует ускорению разложения проб, в том числе при повышенных температурах и давлении.

2. Происходит ускорение собственно аналитических реакций, что позволяет интенсифицировать предварительную подготовку аналитических форм, способных к последующему взаимодействию. Это особенно касается Pt-металлов, которые образуют кинетически инертные комплексы.

3. Интенсификация процессов приготовления сорбентов, экстрагентов, аналитических реагентов. Например: микроволновая обработка значительно ускоряет сушку геля для приготовления тест-методов на основе золь-гель технологий.

4. В экологической аналитической химии микроволновое воздействие увеличивает эффективность извлечения примесей токсичных компонентов из матрицы, способствует более полной десорбции токсикантов из сорбционных пробоотборных трубок, увеличивает степень извлечения загрязнителей из картриджей при анализе воды, летучих и малолетучих токсикантов из почвы, донных осадков, твердых отходов, из биологических тканей.

Например, определение тяжелых металлов в сточных водах крупного промышленного региона осложняется тем, что стоки представляют из себя сложный и малопредсказуемый объект анализа. Металлы в такой воде присутствуют в растворенной форме, во взвешенном состоянии, кислотоэкстрагируемые и общие (валовое содержание). На Украине в качестве санитарных норм для стоков принимают:

1. ПДК хозяйственно-питьевых и культурно-бытовых водоемов. При этом в стоках надо определять валовое содержание тяжелых металлов.

2. ПДК для рыбохозяйственных водоемов (надо определять растворенные формы токсичных элементов). Методических разработок по пробоподготовке сточных вод сложного состава нет.

Валовое содержание обычно определяют после предварительного мокрого озонирования проб с использованием $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$, $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4 - \text{HF}$. значительное ускорение анализа достигается с использованием микроволновой пробоподготовки в течение 30 минут в тефлоновом закрытом контейнере. Последующие методы определения – электротермическая атомно-

абсорбционная спектроскопия и атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой. Достоверно доказано, что для В, Al, Cd и Fe микроволновая подготовка обеспечивает более полное их выделение в раствор. Кроме того, разложение в закрытой посуде дополнительно предотвращает загрязнение пробы.

3.5. ОТБОР ПРОБ ПОЧВЫ, РЕЧНЫХ И МОРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ, ШЛАМОВ

При отборе проб почвы следует учитывать адсорбционную способность почв, протекающие в них сложные физико-химические, биологические процессов, неоднородность распределения токсикантов в почвах.

Перечислим некоторые особенности пробоотбора и пробоподготовки почв:

1. Максимальное содержание металлов в почвах (Cd, Pb, Ni, Zn, Hg, Cu, Fe, Mo, Sn) наблюдается на расстоянии 1-5 км от источников загрязнения. На расстоянии 15-20 км содержание металлов в почве соответствует фоновому уровню.

2. Глубина проникновения тяжелых металлов в почву не превышает 20 см. При сильном загрязнении – до 160 см. Для почв вне зоны источника загрязнения, распределение тяжелых металлов равномерное.

3. Наибольшей миграционной способностью обладают Hg и Zn, которые как правило равномерно распределяются в слое почвы 0-20 см.

4. Свинец чаще накапливается в поверхностном слое 0-2,5 см, кадмий занимает промежуточное положение. Все это приводит к неравномерному извлечению загрязнений различной природы.

5. Загрязнение почвы фтором происходит от предприятий по переработке фторсодержащего сырья (суперфосфатные и кирпичные заводы, химические, стекольные заводы, алюминиевые комбинаты). Фтор мигрирует в растения и распространяется на очень широких площадях, шире, чем зона влияния предприятия. На растения воздействуют и газообразные фториды.

6. Почва прекрасный адсорбент пестицидов. Механизм перераспределения пестицидов в почвах до настоящего времени практически не изучен ни для одного вещества.

7. При пробоподготовке проб почв существует опасность их загрязнения растворителем или экстрагентом. Кроме того, растворитель будет извлекать лишь растворимые вещества. Поэтому вытяжку надо делать водой, органическими полярным и органическими неполярными растворителями.

Отбор проб почв проводят в соответствии со стандартом ГОСТ 17.4.4.02.84. Закладывают пробные площадки – часть исследуемой

территории, характеризующаяся сходными условиями. При общем загрязнении почв пробные площадки намечают по координатной сетке. При локальном загрязнении для пробных площадок применяют систему концентрических окружностей вокруг источника загрязнения, указывают номер окружности и азимут места отбора проб. Размер пробной площадки, количество и вид пробы различаются в зависимости от цели исследования. Обычно закладывают 1 или 2-3 площадки размером 25 м² каждая. С каждой площадки отбирают по 5 точечных проб. Отбор проводят с 3-х разных глубин (горизонтов) в зависимости от поставленной цели (определение степени загрязнения поверхностного слоя, миграция химического вещества по профилю почвы и т.д.): 0-20 см; 20-40 см и 40-60 см. Объединенную пробу готовят методом квартования из смеси не менее 2 точечных проб, отобранных с разных слоев, массой не менее 1 кг. Если обследуемое поле (участок) расположено на различных элементах рельефа (плато, склон, подножье склона), то объединенная проба почвы отбирается с каждого элемента рельефа.

При контроле загрязнения почв промышленными источниками площадки для отбора проб располагают на площади трехкратной величины санитарно-защитной зоны вдоль векторов розы ветров на расстоянии 100, 200, 300, 500, 1000, 2000, 5000 м и более от источника загрязнения.

При контроле почв в районе точечных источников загрязнения (выгребные ямы, мусоросборники и т.п.) пробные площадки размером не более 5 x 5 м закладываются на разном расстоянии от источника и в относительно чистом месте (контроль).

При изучении загрязнения почв транспортными магистралями пробные площадки закладываются на придорожных полосах с учетом рельефа местности, растительного покрова, метео- и гидрологических условий. Пробы почвы отбирают с узких полос длиной 200-500 м на расстоянии 0-10, 10-50, 50-100 м от полотна дороги. Одна смешанная проба составляется из 20-25 точечных, отобранных с глубины 0-10 см.

При оценке почв сельскохозяйственных территорий пробы почвы отбирают 2 раза в год (весна, осень) с глубины 0-25 см. На каждые 0-15 га закладывается не менее одной площадки размером 100-200 м² в зависимости от рельефа местности и условий землепользования.

Инструментами для отбора проб служат:

1. почвенный бур, который позволяет отбирать пробу с глубины до 2-х метров (рис. 3.20);
2. перфораторы (до 10 м);
3. лопата (20-25 см).

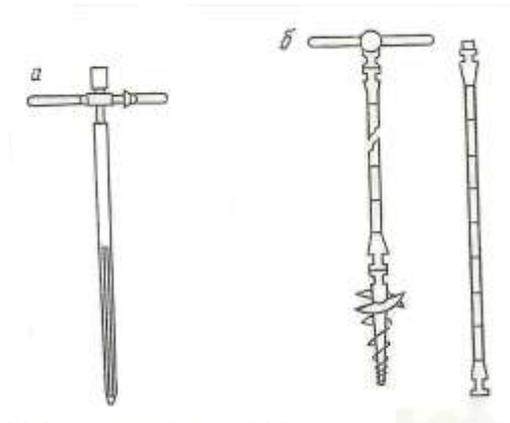


Рис. 3.20. Буры для отбора почв:

Отобранные пробы нумеруют и регистрируют в журнале с указанием порядкового номера, числа, горизонта и глубины взятия пробы, рельефа местности, типа почвы, целевого назначения, даты отбора. На этикетке также указывается ФИО отборщика.

Упаковка, транспортировка, хранение проб почв:

– для упаковки, транспортировки, хранения проб используют емкости из химически нейтрального материала, чаще всего мешочки из ткани или полиэтиленовый пакет;

– при определении летучих химических веществ пробы хранят в стеклянных банках с притертыми пробками;

– при определении патогенных организмов и вирусов необходимы стерильные емкости, защита от света;

– пробы, в которых планируется определение пестицидов, нельзя хранить в пластмассовых емкостях;

– при необходимости длительного хранения (больше месяца) к пробе добавляют консервант (конкретный для каждой методики);

– при условии хранения проб при t не выше 4 градусов анализ проб допускается в течение 1-2 суток. Биологические обследования лучше проводить немедленно, но не позже 5 часов.

Для отбора речных и озерных отложений используются устройства типа земленасосного снаряда или землечерпалки, устройство которых представлено на рис. 3.21.

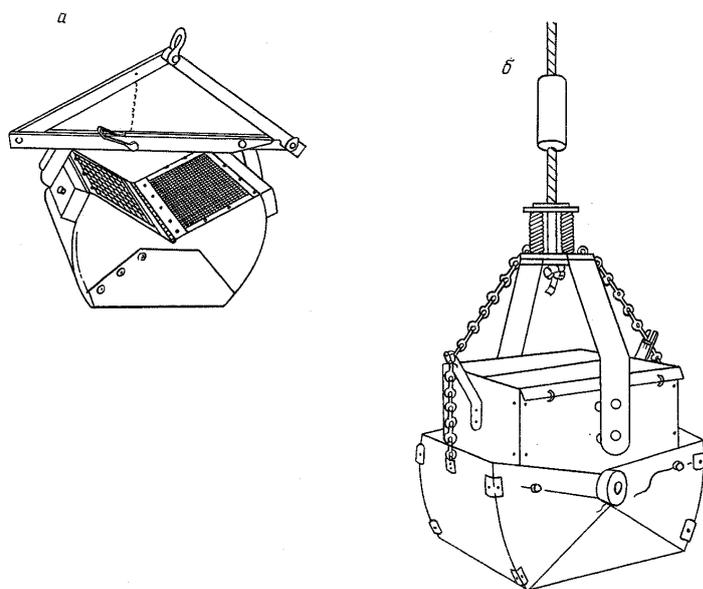


Рис. 3.21. Землечерпалки типа Ропог (а) и Екман (б)

От грязей или шламов отбирают либо единичные, либо комбинированные пробы. Если грязь, шлам содержат большое количество жидкости и они однородны, то используют стандартные отборники, применяемые для воды. Для отбора материалов с высоким содержанием твердой фазы используют отборник типа Rawson, который по существу представляет собой отсасывающее устройство (рис. 3,22,а)

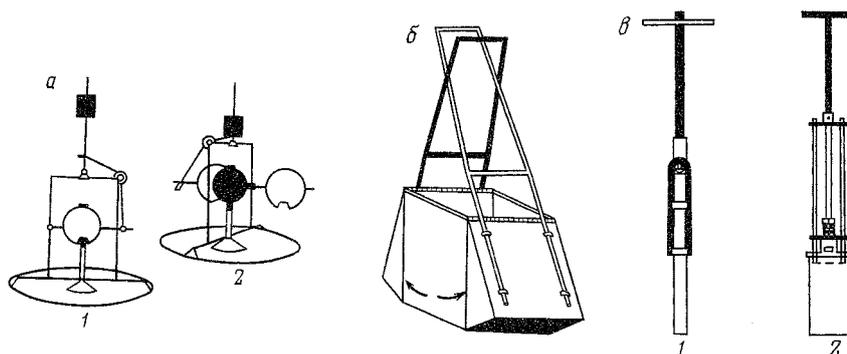


Рис. 3.22. Пробоотборники:

а – типа Rawson (положения 1, 2); б – типа Mason; в – типа Lenz (1 – вид сбоку, 2 – вид спереди)

Отсос обеспечивается резиновой грушей, которая сдавливается металлическими пластинами, открывая доступ для осадка грязи. Устройство выносится на поверхность, и из груши извлекается захваченный материал.

Полужидкие грязи или шламы обычно отбирают с помощью драг, используемых при отборе проб донных отложений. На рис. 3.22,б изображена драга типа Mason. Применяют также отборники плунжерного типа. Схематичное изображение подобных устройств представлено на рис. 3.22,в.

Пробы растений отбирают на тех же участках, что и пробы почвы. Объединенная проба имеет массу 0,5-1 кг. Для ее получения отбирают 8-10 точечных проб, которые отбирают с пробных площадок, закладываемых по маршруту отбора проб почвы. Площадки для разных сельскохозяйственных культур могут быть размерами 1 x 1 м (культура сплошного сева) либо 1 x 2 м (пропашные культуры).

Наземную часть растений срезают острым ножом или ножницами на высоте 3-5 см от поверхности почвы, укладывают в полиэтиленовую пленку или бумагу, вкладывают этикетку.

При отборе проб корнеплодов, клубнеплодов и картофеля их следует укладывать для транспортировки отдельно от ботвы. Образцы растений часто измельчают в молотковой дробилке или шаровой мельнице. Следует учесть, что возможно загрязнение проб растений почвой.

3.6. МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПОЧВЫ (ПРОБОПОДГОТОВКА)

3.6.1. ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 150-300°C

Термодесорбцию еще называют газовой экстракцией. Этот метод извлечения и концентрирования используется также при извлечении примесей из загрязненного воздуха в трубках с сорбентом, а также для выделения токсикантов из воды методом выдувания. Пробу нагревают в стеклянном или стальном контейнере, через который пропускают N₂ или He, и улавливают десорбированные примеси в трубке с одним или несколькими сорбентами. Затем аналит снова термодесорбируется и вытесняется в хроматограф.

Метод обычно используют для определения ЛОС; термодесорбционные трубки затем помещают в испаритель газового хроматографа или в термодесорбционное устройство хромато-масс-спектрометра. Описаны специальные устройства – автоматические термодесорберы.

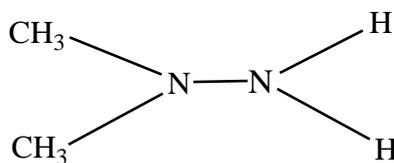
Именно такой метод газовой экстракции был использован при масс-спектрометрическом определении ЛОС в почвах г. Горловки, где функционирует несколько крупных химических предприятий (*Растянников Е.Г., Другов Ю.С. Определение летучих органических соединений в загрязненной почве методом хромато-масс-спектрометрии // Журн. аналит. химии, 1993. – Т.48, №9. – С. 1429-1434*). В почвах было

идентифицировано 114 токсичных органических соединений, относящихся к классам углеводородов (парафины, изопарафины, олефины, нафтены), ароматических углеводородов (C₇-C₁₀), альдегидов, кетонов, спиртов, эфиров, кислот, фуранов, соединения серы, нитросоединения, хлоруглеводороды. Наиболее высокие содержания алкилбензолов (превышение ПДК в 2-6 раз) обнаружены в районе коксохимического завода и концерна «Стирол». Отмечено также значительное количество в почвах нитросоединений (0,03-3,1 мг/кг), используемых в технологических процессах химзавода, производящего взрывчатые вещества.

3.6.2. ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

В отличие от термодесорбции здесь нет опасности термического разложения компонентов пробы. Жидкостная экстракция используется для извлечения малолетучих и нелетучих соединений из почв, донных осадков, твердых бытовых и химических отходов, пластмасс. Экстракцию используют, например, при извлечении из почвы взрывчатых и отравляющих веществ в местах обезвреживания снарядов. Экстрагировали ТНТ, люизит (2 хлормышьяковая кислота), алкилфосфоновые кислоты (отравляющие вещества нервно-паралитического действия), зарин, зоман. Основной метод выделения пестицидов и полихлорбифенилов из почв – тоже экстракция.

В местах падения ракет, при аварийных разливах топлива на полигонах почва загрязняется гептилом – компонентом жидких ракетных топлив. При попадании в почву гептил окисляется кислородом воздуха с образованием и накоплением в почве диметиламина, диметилнитрозамина, метилендиметилгидразина, тетраметилтетразена, N,N-диметилформамида, гуанидина, триазолов, которые по токсичности могут превосходить сам гептил.



Гептил – несимметричный диметилгидразин

Гептил экстрагируют из загрязненных почв смесью метанола с водой с последующим определением хромато-масс-спектрометрическим методом.

Для экстракции используют экстрактор Сокслета (рис. 3.23).

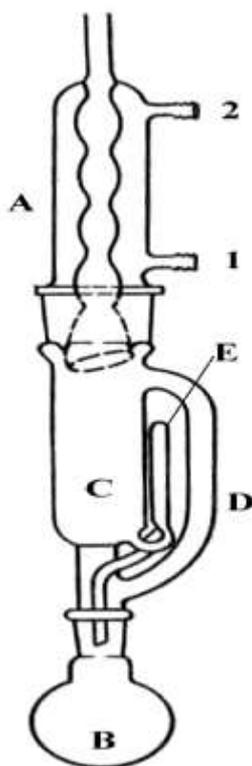


Рис. 3.23. Экстрактор Сокслета

Экстрактор Сокслета используют для экстракции необходимых компонентов не только из почв, но и из растительного сырья и т.д. При экстракции в колбу на 0,5-1 л (В) наливают 100 мл растворителя легче воды (пентан, диэтиловый эфир, петролейный эфир, гексан). В колбу С помещают пробу, упакованную в марлевый мешочек. Растворитель поддерживают в кипящем состоянии. Через трубку D пары растворителя поступают в холодильник А, где конденсируются и падают по каплям сверху на пробу. По мере подъема уровня растворителя он насыщается извлекаемыми компонентами. После того, как уровень растворителя достигнет верхнего уровня сифона Е, он сливается через него в колбу В и, продолжая кипение, вновь начинает поступать в экстрактор С. Процесс экстракции может продолжаться сколь угодно долго. После окончания экстракции растворитель (а точнее сказать, экстракт) сливают из колбы В в подходящую емкость и используют для дальнейшего анализа.

Однако органические растворители токсичны, дороги. Процесс извлечения длительный, экстракция в аппарате Сокслета может длиться от 8 до 40 часов.

3.6.3. СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Для любого вещества существует некоторая критическая температура, выше которой оно ни при каких давлениях не может существовать в

жидком состоянии. Давление, соответствующее критической температуре, называют критическим давлением. Температура и давление, соответствующие этому состоянию, называют критической точкой. Вблизи критической точки вещество находится в так называемом сверхкритическом (флюидном) состоянии и обладает свойствами, промежуточными между свойствами газов и жидкостей. Для воды критическая точка соответствует 250°C и P = 50 атм. В критической точке и выше материал приобретает свойства и жидкости, и газа, т.е. обладает низкой вязкостью и высокой растворяющей способностью. Сверхкритической водой экстрагируют ПАУ, пестициды, диоксины. В качестве экстрагентов используют также CO₂, N₂O, NO, NH₃, парафины Xe, Ar в сверхкритическом состоянии. Извлекать вещества можно из высоковязких и труднорастворимых материалов.

3.6.4. ЭКСТРАКЦИЯ В МИКРОВОЛНОВОМ ПОЛЕ

Высокочастотное излучение (микроволновое поле) ускоряет извлечение загрязняющих веществ из почв, донных осадков и делает его более эффективным. Микроволновое поле увеличивает полноту извлечения токсикантов при термодесорбции и при жидкостной экстракции. По эффективности микроволновой нагрев в комбинации с жидкостной экстракцией не уступает сверхкритической флюидной экстракции загрязнений. Микроволновая экстракция улучшает воспроизводимость последующего метода определения загрязнителей, делает пробу более представительной. Последнее очень важно для получения достоверных результатов.

3.6.5. ПАРОФАЗНЫЙ АНАЛИЗ

Пробу (например, исследуемой воды) помещают в специальный сосуд, плотно закрывают и термостатируют для перевода летучих компонентов в газовую фазу. После установления равновесия между газовой и жидкой фазой аликвоту газовой фазы вводят газовым шприцем в насадочную или капиллярную колонку хроматографа. Таким методом определяют, например, летучие растворители в почве. Еще один вариант парофазного анализа реализуется, когда не дожидаясь фазового равновесия продувают сосуд с образцом инертным газом. Выдуваемые компоненты собираются на адсорбенте (например, на тенаксе) и вводят в газовый хроматограф после термодесорбции.

Пробы растений отбирают на тех же участках, что и пробы почвы. Объединенная проба имеет массу 0,5-1 кг. Для ее получения отбирают 8-10 точечных проб с пробных площадок, закладываемых по маршруту отбора проб почвы. Площадки для разных сельскохозяйственных культур могут

быть размером 1 x 1 м (культура сплошного сева), 1 x 2 м (пропашные культуры). Наземную часть растений срезают острым ножом или ножницами на высоте 3-5 см от поверхности почвы, укладывают в полиэтиленовую пленку или бумагу, вкладывают этикетку.

При отборе проб корнеплодов, клубнеплодов и картофеля их следует укладывать для транспортировки отдельно от ботвы. Образцы растений часто измельчают в молотковой дробилке или шаровой мельнице. Следует учитывать возможное загрязнение проб почвой.

Литература

1. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 243 с.
2. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. – С.-Пб.: Анатолия, 2002. – 755 с.
3. Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов. Практическое руководство. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 424 с.
4. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 270 с.
5. Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязненных биосред и пищевых продуктов. Практическое руководство. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 294 с.
6. Методы анализа пищевых продуктов. Проблемы аналитической химии / Под ред. Ю.А. Клячко, С.М. Беленького. – М.: Наука, 1988. – 270 с.
7. Обухов А.И., Плеханова И.О. Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 184 с.
8. Халаф В.А., Зайцев В.М. Пробовідбір та пробопідготовка в хроматографії. Навчальний посібник для студентів за освітньо-кваліфікаційним рівнем «магістр». – aschem.univ.kiev.ua
9. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологическая аналитическая химия. – С.-Пб.: Анатолия, 2002. – 464 с.
10. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Карабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища: Підручник. – К.: Либідь, 1996. – 304 с.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Чем обусловлено количество отбираемой пробы? Что такое смешанная проба? В чем ее отличие от простой?
2. Какие приспособления используют для отбора проб воздуха, воды?

3. На каком расстоянии от источника загрязнения наблюдается наибольшее содержание загрязнителя в почве? Перечислите известные Вам способы извлечения загрязнителей из почвы.

4. Какие консерванты проб воды в экоаналитическом контроле Вы знаете? В каких случаях консервирование пробы не допускается?

5. Предложите способ отбора пробы воздуха рабочей зоны для определения содержания тяжелых металлов.

6. При экстракции из воды фенола хлороформом константа распределения равна 1,9. Рассчитайте концентрации фенола в воде и хлороформе после экстракции, если до экстракции в воде содержалось 0,05 ppm фенола.

7. Константа распределения при экстракции пиридина толуолом из воды составляет 2,7. Сколько раз необходимо провести экстракцию, чтобы проэкстрагировать пиридин на 90%?

4. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ ЭКОАНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ВОД

4.1. КОНТРОЛИРУЕМЫЕ КОМПОНЕНТЫ

Ранее уже отмечалось, какие компоненты являются объектом экоаналитического контроля в объектах окружающей среды. Применительно к мониторингу различных вод этот перечень требует дальнейшего структурирования. Выделяют 5 групп объектов:

1. Органолептические показатели:

- мутность;
- привкус и запах;
- температура;
- цветность;
- жесткость;
- pH;
- неорганические компоненты, влияющие на органолептические показатели – Al^{3+} , NH_4^+ , Fe(II,III), O_2 , Mn, Cu, Na, H_2S , SO_4^{2-} , Cl^- , Zn;
- органические компоненты, влияющие на органолептические показатели – 1,2- и 1,4-дихлорбензолы, дихлорфенол, моноклорбензол, трихлорбензол, ксилол, стиролы, толуол, этилбензол.

2. Санитарные (микробиологические) показатели:

- кишечная палочка;
- энтерококки;
- патогенные энтеробактерии;
- энтеровирусы, аденовирусы, антигены ротавирусов, вируса гепатита А;
- кишечные гельминты;
- число патогенных микроорганизмов в 1 л воды.

3. Радиационные показатели:

- суммарная α -активность;
- суммарная β -активность;
- для подземных источников: радон-222, радий-226, радий-228, уран (суммарная активность природной смеси изотопов).

4. Токсикологические показатели (наиболее обширная группа):

- *неорганические* (барий бериллий, бор, ванадий, вольфрам, кадмий, кобальт, литий, марганец, медь, молибден, мышьяк, никель, нитраты, нитриты, ртуть общая, роданиды, свинец, селен, сурьма, таллий, теллур, уран, гексацианоферраты, фториды, хром, цианиды).
- *органические* (бензол, акриламид, винилхлорид, ксилолы, хлорбензолы, хлорфенолы, нефтепродукты, ПАВы, четыреххлористый углерод, толуол, уксусная кислота, пестициды, бенз(а)пирен);

– вещества, которые образуются при дезинфекции воды или применяемые для этого вещества. Сюда относят хлоруксусные кислоты, галогенуглеводороды, галогенамины и др. (BrO_3^- , бромдихлорметан, бромформ, дибромацетонитрил, ди- и три-хлорамины, дихлоруксусная кислота, дихлорфенол, тригалогенметан, Cl_2 , I_2 , ClO^- , хлорциан и другие). Санитарно-химические показатели качества питьевой воды, предназначенной для употребления населением, регулирует документ ДСанПиН 2.2.4-171-10 (приложение 2).

В целом список приоритетных загрязнителей воды в Евросоюзе включает 132 загрязнителя.

5. Вещества, не оказывающие влияния на здоровье при обычно встречающихся концентрациях (асбест, олово, серебро).

Контроль за состоянием водных ресурсов осуществляют проведением физико-химических и биологических исследований и сопоставления результатов анализа с нормируемыми уровнями допустимых содержаний (ПДК, ОБУВ – ориентировочно безопасный уровень воздействия, ОДУ – ориентировочно допустимый уровень). При поиске и сопоставлении ПДК для вод различного типа у аналитиков порой возникает много проблем и вопросов. Для каждого типа воды ПДК разрабатывают с учетом различных требований, например, данные табл. 4.1.

Таблица 4.1. Нормативы качества различных типов вод. Прочерк означает «не установлена»

Показатель	Ед. измерения	ПДК				
		питьевая вода ¹	природная вода		сточная вода ⁴	ливневые стоки ⁵
			культ.-быт. ²	рыб.-хоз. ³		
ХПК	мг/л O_2	–	15	–	800	30
Сухой остаток	мг/л	1000	1000	–	2000	1000
Аммоний	мг/л	2	1,5	–	20	–
БПК ₅	мг/л O_2	–	2	–	500	3
Нитраты	мг/л	45	45	40	–	–
Сульфаты	мг/л	500	500	100	500	100
Формальдегид	мг/л	0,05	0,05	0,1	0,55	–
Хлориды	мг/л	350	350	300	350	300
Алюминий	мг/л	0,5	0,2	0,04	1	–
Барий	мг/л	0,1	0,7	0,74	4	–
Железо	мг/л	0,3	0,3	0,1	3	0,1
Кадмий	мг/л	0,001	0,001	0,005	3	0,1
Медь	мг/л	1	1	0,001	0,5	0,001
Мышьяк	мг/л	0,05	0,01	0,05	0,05	–

Ртуть	мг/л	0,0005	0,0005	0,00001	0,005	–
Свинец	мг/л	0,03	0,01	0,006	0,1	0,1
Цинк	мг/л	5	1	0,01	2	–
Диметилдисульфид		0,01	0,04	0,00001	–	–
Трихлорметан	мг/л	0,2	0,1	0,005	–	–
Нефтепродукты	мг/л	0,1	0,3	0,05	4	0,05
Фенол	мг/л	0,001	0,001	0,001	0,01	–

1) *Державні санітарні правила і норми «Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання». Затверджено наказом №383 Міністерства охорони здоров'я України від 23.12.1996 р.*

СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – М.: Минздрав России, 2002. – 103 с.

2) *СанПиН 2.1.5.980-00. Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. – М.: Минздрав России, 2000. – 24 с.*

ГН 2.1.5.1315-03. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы. – М.: СТК «Аякс», 2004. – 154 с.

ГН 2.1.5.1316-03. Ориентировочно-допустимые уровни химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы. – М.: СТК «Аякс», 2004. – 62 с.

3) *Методические рекомендации по установлению предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ для воды рыбохозяйственных водоемов – М.: ВНИРО, 1985. – 87 с.*

Перечень рыбохозяйственных нормативов: ПДК и ОБУВ вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение по приказу №96 от 28.04.99 Комитета РФ по рыболовству. – М.: ВНИРО, 1999. – 304 с.

4) *Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України (затверджено наказом Держбуду України 19 лютого 2002 р. №37, зареєстровано у Міністерстві юстиції України 26 квітня 2002 р. за №403/6691).*

Про порядок розроблення і затвердження нормативів гранично допустимого скидання забруднюючих речовин та перлік забруднюючих речовин, скидання яких нормується: Постанова КМУ від 11 вересня 1996 р №1100 // Зібрання постанов Уряду України. – 1996. – №17. – С.490.

Інструкція про порядок розробки за затвердження гранично допустимих скидів (ГДС) речовин у водні об'єкти із зворотними водами / Мін природи України. – К.: 1994. – 89 с.

Правила приема производственных сточных вод в Московскую городскую канализацию. – М.: 1992. – 20 с.

5) *Основные правила определения качественного состава поверхностных сточных вод на территории промышленных предприятий, организаций и учреждений – абонентов городской сети дождевой канализации. Утверждены директором предприятия «Мосводосток» 06.01.1992.*

В результате различных требований к каждому типу вод ПДК меди (0,5 мг/л), цинка (2 мг/л) и стронция (2 мг/л) для сточной воды ниже, чем

для водопроводной (соответственно 1, 5 и 7 мг/л). Вызывает удивление, что для питьевой воды установлена ПДК на фосфор элементный (0,0001 мг/л), хотя известно о неустойчивости его в воде. Многие вещества по разному называются в разных документах или нормируются разные их производные. Например, 3,5-ксиленол – 1-гидроксидиметилбензол; дихлорфеноксисукусная кислота натриевая соль – дихлорфеноксиэтановая кислота.

Контроль качества питьевой воды допускается проводить только по стандартизованным или аттестованным методикам. Прежде всего это – ГОСТы, на Украине – ДСТУ ISO. Кроме ГОСТов разработано достаточно большое количество методик, действующих в ранге РД (руководящий документ), КНД (керівний нормативний документ), ПНД (природоохранный нормативный документ), МУК (методические указания). Перечень методик экоаналитического контроля качества поверхностных, подземных, морских, сточных, оборотных вод, временно допущенных к использованию Минэкоресурсов Украины от 3.11.2003 (приказ №98) представлен в сборнике Госуправления экологии и природных ресурсов, а также в Приложении 1.

К методикам анализа предъявляются достаточно жесткие требования: нижний предел определения должен составлять не более 0,5 ПДК контролируемого вещества; методика должна содержать метрологические характеристики и соответствующие им нормативы контроля. Нормируемые в воде показатели можно разделить на несколько групп (табл. 4.2).

Таблица 4.2. Методы определения показателей качества воды

Группа показателей	Методы анализа
рН, цвет, цветность, мутность, сухой остаток, азот общий, жесткость, щелочность и проч.	Потенциометрия, гравиметрия, титриметрия, колориметрия
Анионы: нитраты, сульфаты, карбонаты, фториды, хлориды, иодиды, роданиды, тиосульфаты и др.	Титриметрия, спектрофотометрия, потенциометрия, флуориметрия, капиллярный электрофорез, ионная хроматография
Металлы: щелочные и щелочно-земельные, железо, алюминий, кадмий, свинец, никель, барий и др.	Титриметрия, спектрофотометрия, пламенная атомно-абсорбционная спектроскопия и атомно-эмиссионная спектроскопия, электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, масс-

	спектроскопия с детектором индуктивно-связанной плазмой, флуориметрия
Органические соединения: летучие галогенсодержащие соединения, фенолы, пестициды, хлорфенолы, нефтепродукты и др.	Спектрофотометрия, флуориметрия, ИК-спектроскопия, газовая и жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия

Определение неорганических компонентов и общих химических показателей качества воды редко вызывает затруднения с точки зрения методического обеспечения. В то же время методических проблем при анализе воды достаточно много, что объясняется широким спектром присутствующих в воде веществ, особенно в природной и сточной. В течение нескольких лет ведется дискуссия о длине волны, при которой следует измерять оптическую плотность при определении цветности природных вод; до сих пор во многих лабораториях при определении ионов аммония в природной воде с высоким содержанием гумусовых веществ используют метод с реактивом Несслера без предварительной отгонки аммиака, хотя известно, что для анализа таких вод следует применять индофенольный метод; при определении нефтепродуктов методом ИК-спектроскопии в сточных водах предприятий пищевой промышленности порой получают завышенные результаты анализа и т.д. В случае питьевой воды тоже есть проблемы, часто связанные с невысокой чувствительностью применяемых методик, значительными величинами результатов холостого опыта вследствие использования недостаточно чистых реактивов.

Многие ионы металлов определяют различными спектральными методами – атомно-абсорбционной спектрометрией с электротермической атомизацией (ЭТ ААС) и атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), ртуть – методом «холодного пара». Применение пламенной атомно-абсорбционной и пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии (фотометрии пламени), а также масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) не оформлено национальными ГОСТами, поэтому используются в ранге РД и ПНД. Для примера рассмотрим методики определения отдельных регламентируемых как в природной, так и в питьевой воде металлов, которые обычно определяются практически в каждой лаборатории. Отношение ПДК/ПрО (предел определения метода анализа) при выполнении анализов различными методами сильно отличаются (табл. 4.3).

Таблица 4.3. Соотношение пределов определения и предельно-допустимых концентраций металлов

Элемент	Тип воды	ПДК/ПрО				
		Метод анализа				
		фото-метрия	ААС пламя	ЭТ ААС	ИСП-АЭС	ИСП-МС
Fe	питьевая	6	3	7,5	3	30
	культ.-быт.	6	3	7,5	3	30
	рыб.-хоз	2	1	2,5	1	10
Cu	питьевая	500	10	500	25	1000
	культ.-быт.	500	10	500	25	1000
	рыб.-хоз	0,5	0,01	5	0,025	1
Mn	питьевая	10	2	100	0,5	100
	культ.-быт.	10	2	100	0,5	100
	рыб.-хоз	1	0,2	10	0,05	10
Cr	питьевая	500	5	250	12,5	250
	культ.-быт.	500	5	250	12,5	250
	рыб.-хоз	70	0,7	35	1,75	35
Al	питьевая	25	–	50	12,5	100
	культ.-быт.	25	–	50	12,5	100
	рыб.-хоз	2	–	4	1	8

Из данных табл. 4.3 следует, что для определения Fe, Cu, Mn, Cr, Al можно пользоваться спектрофотометрическими методиками (в отдельных случаях с предварительной экстракцией). Конечно, эти методики достаточно трудоемки, но для их выполнения не требуется дорогостоящее оборудование и высококвалифицированный персонал, что позволяет использовать их в небольших аналитических лабораториях. Однако для определения Ba, Be, B, V, Mo, As, Se фотометрические методы анализа чрезвычайно трудоемки и не всегда обеспечивают требуемые пределы определения, поэтому в этих случаях необходимы высокочувствительные спектральные методы анализа – ЭТ ААС, ИСП-МС.

Для определения анионов также можно успешно применять классические методы, хотя в больших лабораториях все чаще пользуются методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза в силу их высокой производительности и селективности (табл. 4.4).

Таблица 4.4. Соотношение пределов определения и предельно-допустимых концентраций анионов

Анион	ПДК для питьевой воды, мг/л	ПДК/ПрО	
		в соответствии с ГОСТ*	ионная хроматография
Сульфат	500	10 (комплексометрия)	5000
Нитрат	45	10 (фотометрия)	450
Хлорид	350	35 (титриметрия)	3500

*Государственный контроль качества воды. Справочник ТК по стандартизации. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 687 с.

Значительно больше проблем возникает при определении органических соединений как из-за их разнообразия, так и вследствие низких уровней нормируемых содержаний. Последнее обстоятельство требует наличия в лаборатории современного дорогостоящего оборудования, высокого уровня подготовки специалистов, обслуживающих эти приборы, хорошей методической базы. Так, в лабораториях, выполняющих серийные анализы проб воды на 50-100 органических соединений, обычно работают более десяти газовых и жидкостных хроматографов. В области методического обеспечения определения органических соединений в воде Украина существенно отстает от стран ЕС. Большинство лабораторий опираются на международные стандарты, описанные в научных статьях методики или собственные разработки, при этом далеко не всегда необходимые процедуры по контролю качества анализа выполняются в полном объеме. Метод хромато-масс-спектрометрии, широко применяющийся в зарубежных странах, до сих пор редко используется в лабораториях, занимающихся анализом воды, в силу высокой стоимости оборудования.

Особое место занимает вода, расфасованная в емкости. Требования к качеству воды высшей категории, расфасованной в емкости, по отдельным показателям значительно жестче, чем для питьевой воды. В Украине, в отличие, например, от России, где введены в действие санитарно-эпидемиологические правила и нормативы «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1116-02», отсутствуют специальные нормативы и требования к питьевым бутилированным водам. Этот СанПиН, введенный с июля 2002 г., часто используется экологами Украины при оценке химического состава бутилированных вод. Надежных аттестованных методик с нижним пределом определения меньше ПДК для некоторых показателей (например, иодиды, формальдегид) не существует, что затрудняет практическое обеспечение СанПиНа.

Большое значение при выполнении анализов воды придается процедурам контроля качества анализов. Сложность обусловлена тем, что в случае анализа водных объектов большинство химических веществ неустойчивы в течение длительного промежутка времени. Поэтому для построения контрольных карт приходится использовать стандартные растворы, а не контрольные образцы, да и сами стандартные растворы часто необходимо готовить в день выполнения анализа.

Особой специфической областью экоаналитической химии является анализ сточных вод, особенно прошедших очистку. Здесь особенно важны метрологические характеристики тех методов, которые аналитик выбирает для определения того или иного компонента. Ограничительные нормативные значения показателей качества вод выражаются, как правило, без допустимого интервала. Концентрация данного компонента не должна превышать регламентируемое значение. Стоимость же очистки сточных вод возрастает примерно в шесть раз при увеличении ее глубины по БПК с 85 до 95%, по нитрат-иону с 75 до 85%, по иону аммония с 76 до 95%. Следовательно, результаты анализа должны давать возможность достоверно оценивать каждые 1-2% примеси в уже существенно очищенной воде. Это важно потому, что напрямую связано с размером штрафных санкций.

Еще одна проблема, касающаяся анализа очищенных сточных вод, – разработка экспрессных методов предварительного концентрирования, не вызывающих изменения компонентного состава исследуемого объекта. Это касается, в первую очередь, органических компонентов, приемы концентрирования неорганических веществ разработаны существенно лучше.

4.2. ЭКОАНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ОБЩИХ ПОКАЗАТЕЛИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОД

Ранее было отмечено, что стратегия покомпонентного анализа токсикантов применительно к объектам окружающей среды не подходит. Компонентов слишком много, разные значения ПДК, требуются разные методы. Поэтому стремятся найти общие характеристики (показатели) качества воды, которые должны легко определяться в любых лабораториях, должны давать приблизительную оценку качества воды, должны надежно сигнализировать о содержании вредных веществ в воде. Наличие таких показателей не устраняет необходимость определять в воде индивидуальные соединений. Но при постоянном контроле за общими показателями более сложные индивидуальные соединения в лаборатории можно будет определять значительно реже.

К общим (интегральным) **химическим** показателям относятся:

мутность, цветность, вкус и запах, удельная электропроводность, общее содержание азота и фосфора, общий органический углерод (ООУ), растворимый органический углерод (РОУ), ХПК, БПК, рН, жесткость.

Такое деление на интегральные и индивидуальные показатели условно. Естественно, что изменение химического состава природных вод под действием антропогенных факторов изучают в основном на основании индивидуальных компонентов, а не на основании изменения обобщенных интегральных показателей.

Особо следует подчеркнуть, что обобщенный показатель качества воды должен обладать свойством интерпретируемости применительно к оценке качества воды, т.е. иметь вполне однозначно трактуемое смысловое содержание. Многие из применяющихся сейчас в качестве обобщенных показателей условиям однозначной интерпретируемости не отвечают. Так, для правильной оценки качества воды очень важен показатель окисляемости, смысл которого – показать степень возможного изъятия растворенного кислорода из воды водоема содержащимися в ней соединениями. Потреблять кислород могут любые восстановители, а не только органические соединения. Поэтому определение понятия окисляемости (ХПК) как количества кислорода (или окислителя в пересчете на кислород), необходимого для полного окисления содержащихся в пробе органических веществ, и аналогичное определение для БПК неверно передает смысл показателя и может привести к ошибочной интерпретации результатов анализа. Кроме того, применяющиеся сейчас показатели окисляемости дают несопоставимые результаты. Это же можно сказать и о разных методах определения показателя ХПК (табл. 4.5).

Таблица 4.5. Окисляемость некоторых веществ (в % от теоретической) в зависимости от метода определения (Дедков Ю.М. *Современные проблемы аналитической химии сточных вод // Рос. хим. журн., 2002. – Т.XLVI, №4. – С. 11-17*)

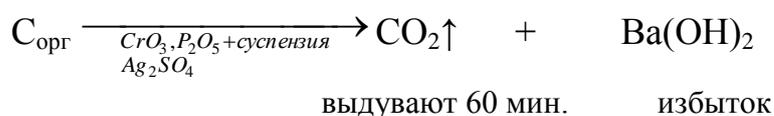
Вещество	ХПК _{Mn}	ХПК _{Cr}	ХПК _{Ce}	ХПК _{иодат}	ХПК _{персульфат}
Этанол	7	94	–	92	95
Глицерин	26	95	–	–	–
Ацетон	0	84	–	–	93
Уксусная кислота	0	94	0	97	100
Винная кислота	73	96	60	100	–
Молочная кислота	24	87	32	–	–
Маннит	57	–	–	100	–
Толуол	0	21	–	–	83
Фенол	85	98	–	100	100
Глицин	0	98	10	97	–

Следовательно, при характеристике качества воды необходимо четко оговаривать, о какой окисляемости идет речь. Показатель БПК (биохимическое потребление кислорода) вообще характеризует возможность существования в воде и аэробного развития колонии бактерий активного ила и способность присутствующих в воде веществ окисляться этой колонией. Как способ оценки окисляемости компонентов сточной воды метод БПК был введен около 160 лет тому назад, когда сточные воды были почти исключительно бытовыми, не содержали трудноокисляемых и сильнотоксичных веществ. Сейчас же определение показателя БПК в классическом варианте лишено смысла из-за невозможности однозначной интерпретации результатов. Необходима замена БПК на два самостоятельных теста: биотест на выживание бактериальной флоры и определение окисляемости в системе с окислительно-восстановительным потенциалом, близким к потенциалу биологической системы.

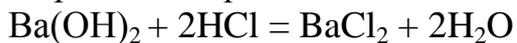
Естественным и, видимо, единственным способом оценки возможного биологического влияния компонентов вод является биотестирование, поскольку химический анализ не позволяет оценить кумулятивные, синергетические и антагонистические эффекты загрязнителей.

4.2.1. ОБЩИЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД (ОУУ)

Определяют суммарное количество органических веществ в пробе. В водах может содержаться органический, неорганический (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , MeC_n , CN^- , SCN^-) и свободный (сажа) углерод. Обычно MeC_n , CN^- , SCN^- определяют вместе с органическим углеродом. При определении ОУУ вначале анализируемую окисленную воду продувают газом, очищенным от CO_2 и органики, сдвигая равновесие $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ вправо. Классическое определение органического углерода осуществляют известными точными методами, в которых органическое вещество сжигают «сухим» способом в токе кислорода (после выпаривания пробы) или «мокрым» способом – после обработки пробы окислителем ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) в растворе H_2SO_4 в присутствии катализатора Ag_2SO_4 или ультрафиолетовым облучением пробы. Образующийся во всех случаях CO_2 может быть определен непосредственно или после восстановления до метана. В первом случае CO_2 поглощают KOH или $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и заканчивают определение гравиметрическим или титриметрическим методами:



Обратное титрование:



Современные автоматические анализаторы позволяют проводить определение общего органического углерода в течение 2-3 минут и непрерывно регистрировать содержание $C_{\text{орг}}$ в потоке воды. Пробу воды (от 10 мл до 10 мкл) выпаривают, сжигают в токе кислорода при 1000°C в присутствии катализатора. Органический углерод переходит в CO_2 . Детектирование CO_2 или CH_4 проводят различными методами: инфракрасная спектроскопия, измерение теплопроводности образующегося газа, кондуктометрия, ионометрия с использованием чувствительных к CO_2 электродов, газовая хроматография после восстановления CO_2 до CH_4 с пламенно-ионизационным детектором. Причем современные анализаторы позволяют определять не только общий органический углерод, но и общий азот, общий углерод, общий неорганический углерод, общий нелетучий углерод в питьевой воде, промышленных и коммунальных сточных водах, проводить контроль технологического водоснабжения в промышленности, энергетике, медицине. Диапазон измеряемых концентраций углерода составляет от 4 мкг/л до 4 г/л.

По завершении анализа содержание CO_2 пересчитывают на $C_{\text{орг}}$ в мг/л. При этом для вод разного типа используют свой коэффициент пересчета. Например, для сточных вод пищевой промышленности, бытовых стоков, в которых преобладают углеводы, белки и продукты их распада, коэффициент пересчета составляет 2,4-2,5. Общий органический углерод – более объективная оценка сбросов с очистных сооружений, чем ХПК, этот показатель принят во многих странах мира. Ведь в этом случае однозначно определяется уровень содержания органических веществ в воде, а не их окисляемость. Следует надеяться, что ХПК будет заменен на ООУ уже в ближайшем будущем.

4.2.2. ХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА (ХПК)

ХПК – это количество кислорода (или другого окислителя в пересчете на O_2) в мг/л, которое необходимо для полного окисления органических веществ в пробе воды, при котором углерод, водород, сера, фосфор и другие элементы (кроме азота), если они присутствуют в органическом веществе, окисляются до CO_2 , H_2O , P_2O_5 , SO_3 , а азот превращается в аммонийную соль. Определению мешают восстановители, их определяют специальными методами и полученные данные вычитают из ХПК. По данным ХПК оценивают пригодность воды для тех или иных целей, например, если ХПК менее 3 мг O_2 /л, то вода пригодна для хозяйственно-питьевых целей, при ХПК менее 5,1 мг O_2 /л – для питания паровых котлов и т.д.

Описаны различные методы определения ХПК:

- перманганатный;
- цериевый;
- иодатный;
- дихроматный.

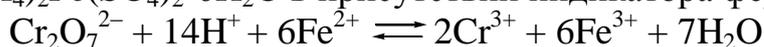
Два последних метода отличаются максимальной степенью окисления органических веществ, присутствующих в пробе. Перманганатом калия некоторые органические вещества не окисляются, кроме того при кипячении растворов KMnO_4 образуются MnO_2 и O_2 . ХПК определяют в свежееотобранных пробах, при необходимости пробы консервируют добавкой 2 мл H_2SO_4 (1:2) на 100 мл пробы.

Дихроматный арбитражный метод

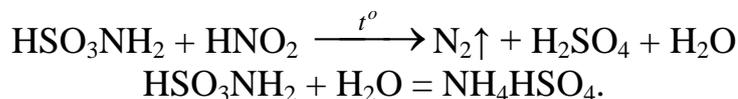
Органические вещества окисляются $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кипящей H_2SO_4 в присутствии катализатора Ag_2SO_4 :



Используют обратное титрование – избыток $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ оттитровывают солью Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в присутствии индикатора ферроина:



Дихроматом не окисляются пиридин, пиррол, β -пиридинкарбоновая кислота, парафин. Хлорид-ионы мешают, их маскируют добавлением соли ртути $\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_2$. Определению мешают также нитриты, их удаляют добавлением сульфаминовой кислоты:



4.2.3. БИОХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА (БПК)

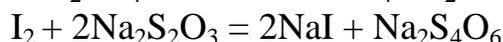
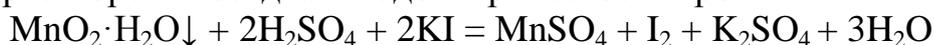
Для характеристики загрязнения вод нестойкими органическими соединениями определяют интенсивность биохимического потребления кислорода за определенный срок хранения воды (в сутках) – БПК₁, БПК₂, обычно БПК₅. Выражают БПК в мг O_2 /л. Полное БПК определяют на протяжении 15-20 суток. Пробы не консервируют. Определяют концентрацию растворенного кислорода в воде вначале и через 5, 10 и т.д. суток различными химическими и физико-химическими методами.

1. Иодометрическое титрование (метод Винклера).

В щелочной среде происходит фиксация растворенного кислорода



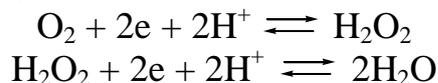
Затем растворение осадка и иодометрическое титрование:



Fe^{3+} маскируют KF.

2. Полярографический метод с ртутным каплющим электродом.

На ртутном электроде происходит восстановление кислорода и на полярограмме отмечается две волны:



Для анализа используют только первую волну. Градуировочный график строят в координатах «интенсивность диффузионного тока – концентрация».

3. Амперометрический метод с использованием электрода Кларка.

Электрод (сенсор) Кларка предоставляет собой электрохимическую ячейку, содержащую небольшой объем электролита, в который помещены платиновый электрод и электрод сравнения (рис. 4.1).

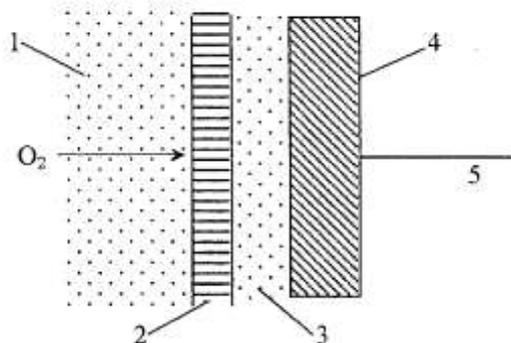
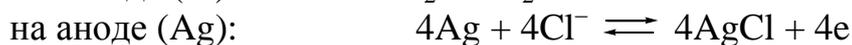


Рис. 4.1. Схема электрода для определения кислорода:

1 – внешний электролит; 2 – пористая мембрана; 3 – внутренний электролит; 4 – индикаторный электрод; 5 – токоотвод

Электролит датчика отделяется от внешнего раствора мембраной, проницаемой для кислорода. Если концентрация кислорода с внешней стороны мембраны превышает концентрацию во внутреннем растворе, то молекулы кислорода диффундируют через мембрану, растворяются в электролите и дают отклик индикаторного электрода.

Кислород из окружающего пространства диффундирует в середину датчика в раствор через газопроницаемую мембрану. В ходе анализа протекают следующие окислительно-восстановительные реакции:



Величина диффузионного тока, который возникает вследствие восстановления кислорода на катоде, пропорциональна концентрации растворенного кислорода:

$$I_d = k[\text{O}_2] + I_0,$$

где k – коэффициент пропорциональности, определяемый из градуировочного графика;

I_0 – остаточный ток.

Сквозь мембрану проникают и другие газы, растворенные в воде (N_2 , CO_2), но они не восстанавливаются на индикаторном электроде при потенциале восстановления O_2 , поэтому определение кислорода селективно. Электрод может работать в портативных условиях, его используют в виде миниатюрных измерительных камер и непосредственно в тканях организма в виде игольчатых зондов.

4.2.4. ОБЩИЙ АЗОТ

Общий азот складывается из суммы аммонийного, нитратного и нитритного азота. Азотом органическим при этом, как правило, пренебрегают.

Классический метод Дюма определения суммы органического и неорганического азота можно представить в виде следующих стадий:

- 1) сжигание в токе кислорода с катализатором CuO с образованием оксидов азота;
- 2) восстановление оксидов на медном катализаторе до N_2 ;
- 3) улавливание газообразного азота на молекулярном сите;
- 4) температурно-программированный нагрев концентрата;
- 5) газохроматографическое определение азота с детектором по теплопроводности.

4.2.5. УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Электропроводность обусловлена наличием в воде шести основных ионов. Ионы примесных компонентов содержатся в незначительных количествах и ими обычно пренебрегают. Т.е. электропроводность в какой-то мере является характеристикой общей минерализации пробы. Электропроводность определяют кондуктометрическим методом. Ее измеряют методом переменного тока с использованием платиновых электродов с большой поверхностью (платиновая чернь), чтобы уменьшить поляризацию.

Сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами l и обратно пропорционально площади поверхности электродов в растворе S :

$$R = \rho \frac{l}{S},$$

где ρ – удельное сопротивление.

Если $l=1$ см, $S = 1$ см², то $\rho = R$. Т.е. ρ – это сопротивление 1 см³ раствора.

Удельная электропроводность $\chi = 1/\rho$ измеряется в См/см. Т.е. удельная электропроводность равна $\chi = \frac{l}{S \cdot R} = \frac{K}{R}$, где K – константа

электролитической ячейки. Константу электролитической ячейки определяют по 0,01 М раствору KCl ($\chi = 0,001412$ См/см) или по 0,1 М раствору KCl ($\chi = 0,01289$ См/см). Анализируемую воду наливают в ячейку и термостатируют при $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

4.2.6. pH

Согласно международному стандарту ИСО 10523 измерение pH проводят электрохимическим методом, основанным на измерении э.д.с. электрохимической ячейки, состоящей из пробы воды, стеклянного электрода и электрода сравнения (чаще всего – хлорсеребряного). Уравнение Нернста для стеклянного электрода:

$$E = E^0 + 0,059 \cdot \lg a_{\text{H}^+}$$

Величина E^0 зависит от свойств стекла. Поэтому электрод надо калибровать по буферным растворам. Результат измерения pH зависит от температуры. В современных приборах иономера-pH-метрах предусматривается автоматическая термокомпенсация. Электрод работает при pH = 1-10. При pH менее 1 наблюдается кислотная погрешность, которая зависит от сорта стекла, а при pH более 10 – щелочная погрешность (электрод становится чувствительным к ионам щелочных металлов). Существуют сорта стекла на основе $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, для которых диапазон измерения шире как в кислой, так и в щелочной области.

Отбор проб для определения pH следует проводить в стеклянные бутылки из боросиликатного стекла с плоским дном и объемом не менее 500 мл. Пластиковые бутылки не рекомендуются из-за их газопроницаемости. Измерение pH пробы воды следует проводить как можно быстрее, т.к. pH быстро меняется вследствие протекания различных химических, физических и биологических процессов в пробе. Если невозможно определить pH воды в месте взятия пробы, ее можно хранить не более 6 часов в заполненной доверху бутылки.

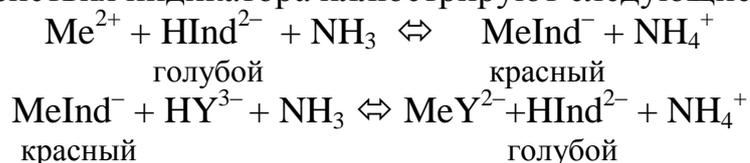
При контроле pH суспензии следует осадить осадок, и измерять pH необходимо у чистой фракции. При контроле сточных вод существует высокий риск загрязнения измерительных электродов и мембран маслом, жиром, нефтепродуктами. Для электродов сравнения их загрязнение может быть предотвращено поддержанием избыточного давления раствора хлористого калия.

4.2.7. Жесткость

Международный стандарт ИСО 6059 устанавливает титриметрический комплексометрический метод определения суммарной концентрации ионов кальция и магния (жесткость воды) в

грунтовых и поверхностных водах, а также в питьевой воде. Метод не применим для минерализованных вод и морской воды. Наименьшая определяемая концентрация составляет 0,05 ммоль/л. Метод заключается в комплексонометрическом титровании ионов кальция и магния (Me^{2+}) трилоном Б (HY^{3-}) при рН 10. В качестве индикатора используют эриохром черный Т (HInd^{2-}).

Механизм действия индикатора иллюстрируют следующие реакции:



Пробы не требуют предварительной обработки, за исключением тех, которые необходимо профильтровать из-за большого количества взвешенных частиц. Фильтруют пробы через фильтр размером пор 0,45 мкм сразу же после отбора. При фильтрации существует риск удаления части кальция и магния. Если исследуемые пробы были подкислены для консервации, их нейтрализуют 2 М раствором гидроксида натрия. Ионы металлов – алюминия, бария, свинца, железа, кобальта, меди, марганца, олова и цинка – мешают определению, так как они титруются вместе с ионами кальция и магния и влияют на установление точки эквивалентности. Ионы ортофосфата и карбоната могут осаждать кальций при рН титрования. Анализ могут мешать некоторые органические вещества. Если мешающие влияния невозможно устранить, то анализ проводят пламенным атомно-абсорбционным методом по ИСО 7980.

Этот метод применяется для анализа природных и питьевых вод и может быть использован для вод, содержащих Ca(II) до 50 мг/л и Mg(II) до 5 мг/л. При десятикратном разбавлении анализируемых проб оптимальная область определения 3-50 мг/л для кальция и 0,9-5 мг/л для магния. Для устранения анионного матричного влияния и ионизационных эффектов к анализируемой воде добавляют спектрохимические буферы – хлорид лантана LaCl_3 (в случае применения ацетилен-воздушного пламени) или хлорид цезия CsCl (для пламени закись азота – ацетилен).

Пробы отбирают в чистые полиэтиленовые или полипропиленовые бутылки. Сразу после отбора пробы должны быть подкислены 8 мл концентрированной HCl на каждый 1 л пробы, что препятствует осаждению карбоната кальция. Анализ должен быть проведен сразу после отбора пробы.

Согласно ГОСТ 6055-86 жесткостью воды называется свойство воды, обусловленное содержанием в ней ионов кальция ($\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$) и магния ($\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$); единицей жесткости воды является моль/ м^3 . В практике чаще используют единицы ммоль/л. В России, начиная с 1952 года, жесткость воды для технических и гигиенических нужд выражается в мг-экв/л, в других странах принято обозначать жесткость в условных градусах.

Немецкие градусы (dGH): $1^\circ = 1$ часть оксида кальция CaO в 100000 частей воды, или 0,719 частей оксида магния MgO в 100000 частей воды, или 10 мг CaO в 1 л воды, или 7,194 мг MgO в 1 л воды. dGH (dH) и dKH в настоящее время наиболее часто употребляется в аквариумистике как единица измерения жесткости, причем обозначение dGH относится к общей жесткости, dKH – к карбонатной.

Французские градусы (fh): $1^\circ = 1$ часть CaCO₃ в 100000 частей воды, или 10 мг CaCO₃ в 1 л воды.

$1^\circ = 1$ гран (0,0648 г) CaCO₃ в 1 американском галлоне (3,785 л) воды. Поделив граммы на литры получаем 17,12 мг/л CaCO₃. Однако есть еще одно определение американского градуса: 1 часть CaCO₃ в 1000000 частей воды (в англоязычной литературе выражение концентрации как 1 часть на 1000000 частей называют ppm – part per million (одна часть на миллион), и часто используют. На практике оно идентично 1мг/л. Таким образом, этот 1 американский градус равен 1 мг CaCO₃ в 1 л воды. Именно эта величина американского градуса принята во всех таблицах с переходными коэффициентами для перевода одних единиц измерения жесткости в другие.

Английские градусы (Clark): $1^\circ = 1$ гран (0,0648 г) в 1 английском галлоне (4,546 л) воды = 14,254 мг/л CaCO₃.

Соотношение между различными единицами жесткости воды, принятыми в разных странах, иллюстрируют данные табл. 4.6.

Таблица 4.6. Международные единицы жесткости

Наименование единиц	ммоль/л	Градус жесткости			
		немецкий	французский	американский	английский
1 ммоль/л	1	0,2804	5,5,005	50,045	3,511
1 немецкий градус dHG	0,3566	1	1,785	17,847	1,253
1 французский градус degree F	0,1998	0,560	1	10,00	0,702
1 американский градус us H	0,0200	0,056	0,100	1	0,070
1 английский градус clark	0,2848	0,799	1,426	14,253	1

Как пользоваться этой таблицей? Допустим, что из лаборатории вы получили результаты анализа аквариумной воды: "Общая жесткость C($\frac{1}{2}$ Ca²⁺, $\frac{1}{2}$ Mg²⁺)" = 3,25 ммоль/л. Вам надо перевести эту величину в немецкие градусы. В ячейке, соответствующей пересечению строки ммоль/л и столбца немецких градусов находим коэффициент, он же

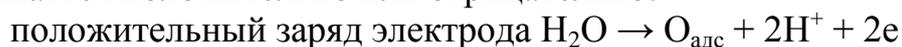
множитель, равный 2,804. Теперь надо умножить 3,25 на 2,804. Произведение этих чисел и будет жесткостью в немецких градусах (dGH). В нашем случае жесткость воды в dGH=9,11. То есть, сравнительно с ммоль/л, немецкие градусы – более мелкие единицы измерения. Если же вы счастливый обладатель американского теста, и он выдал результат, к примеру, 14 американских градусов (usH), а вам нужны все те же немецкие, то ответ в dGH будет: $14 \times 0,056 = 0,780$. Но это только в том случае, если мы считаем что американский градус равен 1 мг CaCO₃ в 1 л воды (так пишут во всей русскоязычной литературе), сами же американцы считают, что их градус жесткости в 17,12 раз больше, соответственно, и результат измерения в dGH будет равен 13.35. То есть эти американские градусы довольно близки к немецким.

Пользование разными единицами измерения жесткости без их пересчета может привести к существенному искажению данных. Так, 14 американских градусов – это всего лишь 0,78 немецких. Поэтому, читая сообщения американского коллеги-рыбовода, о том, что его рыбки отнерестились при 14° градусах жесткости, не надо думать, что им подходит для нереста жесткая вода, эта вода на самом деле очень мягкая.

4.2.8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (E_h)

Этот потенциал влияет на геохимическую подвижность элементов с переменной степенью окисления, а также на химико-биологическое состояние водоема. Окислительно-восстановительную систему поверхностных вод составляют: растворенный кислород, редокспары Fe³⁺/Fe²⁺, Mn²⁺/Mn(IV,VII), S(IV,VI)/S(0,-2). С увеличением концентрации растворенного кислорода величина E_h увеличивается и может достичь +700 мВ.

Окислительно-восстановительный потенциал определяют потенциометрическим методом с использованием тонкослойного платинового электрода и стандартного хлорсеребряного электрода сравнения. В зависимости от величины E_h платиновый электрод может заряжаться положительно или отрицательно:



Потенциал связан с активностью окисленных (*ox*) и восстановленных (*red*) ионных форм элементов с переменной степенью окисления согласно уравнению Нернста:

$$E_h = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Измерению E_h мешают Mn²⁺, взвешенные вещества, детергенты, нефтепродукты. Для устранения осадка MnO₂ на поверхности электрода

последний регулярно полируют пастой, содержащей Al_2O_3 . Электроды очищают также органическими растворителями, HCl , NaOH . Для десорбции O_2 электрод промывают раствором Na_2SO_3 .

Электроды устанавливают в проточной ячейке, через которую в течение 5 минут пропускают воду. Электрод калибруют по стандартному раствору – смесь KCl , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При 25°C $E_h = 233 \pm 5$ мВ.

4.2.9. БИОТЕСТИРОВАНИЕ

Химический анализ не позволяет оценить кумулятивные, синергетические и антагонистические эффекты загрязнителей. Эти эффекты исследуют с применением методов биотестирования. Биотестирование вошло в практику в начале 20 в. («рыбная проба») для токсикологических исследований вод. Первые биотесты на дафниях и циклопах были выполнены в 1918 г. Сейчас для биотестирования используются дафнии магна, гидробионты с разными трофическими связями, простейшие, ракообразные, черви, рыбы. Биологическими показателями оценки качества воды служат: выживаемость, размножение, выживаемость нарождающейся молодежи, дыхательный и сердечный ритмы, потребление кислорода, выделение углекислого газа и аммиака как конечных продуктов обмена, дыхательный коэффициент, темпы роста и питания, кормовой коэффициент и т.д.

В настоящее время биотесты введены в стандарты на качество воды во многих странах. Биотесты с рыбами и ракообразными включены в международные стандарты по оценке качества воды, в частности ИСО 7346, ИСО 6341 и ИСО 10706. На их основе на Украине принят ряд соответствующих стандартов, например, ДСТУ 4074-2001, ДСТУ4075-2001, ДСТУ4076-2001, ДСТУ4173-2003, ДСТУ 4174-2003. Существуют статические и динамические тест-системы, которые позволяют определять острое и хроническое токсикологическое влияние. Из полученных в результате биотестирования данных рассчитывают LD_{50} или LK_{50} .

В Германии для тестов на приспособляемость в случае регулярных выпусков сточных вод используют форель («zebra fish»). Пять рыб помещают в пятилитровый аквариум, рН воды строго $7,0 \pm 0,2$. Температура $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, концентрация растворенного кислорода 4 мг/л. Запускают в аквариум сточную воду и выдерживают 48 часов. К концу этого времени определяют, сколько рыб выжило во время теста. Обязательно ставят контрольный опыт – рыб выдерживают в воде, которая используется для разбавления сточной воды. Результат теста выдается в виде фактора разбавления G_F , который в Германии означает токсичность и показывает, во сколько раз сточную воду надо разбавить, чтобы приготовить безвредную тестовую среду. Обычно тест в острой форме длится 24 часа, а тест жизненного цикла – 3 недели. Определение только острой

токсичности не может дать полной картины. Необходим учет отдаленных эффектов при попадании токсикантов в организм из воды.

На Украине несколько методик, включающие тест-организмы разных трофических уровней и систематических групп (бактерии, простейшие, водоросли, ракообразные и рыбы), аттестованы для определения острой и хронической токсичности природных и сточных вод:

– КНД 211.1.4.060-97. Методика визначення токсичності води на бактеріях *Photobacterium phosphoreum* (Cohn) Ford.

– КНД 211.1.4.059-97. Методика визначення токсичності води на інфузоріях *Tetrahymena pyriformis* (Ehrenberg) Schewiakoff.

– КНД 211.1.4.058-97. Методика визначення гострої токсичності води на водоростях *Scenedesmus quadricauda* (Turp) Vreb.

– ДСТУ 4173:2003. Якість води. Визначення гострої летальної токсичності на *Daphnia magna* Straus та *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Cladocera, Crustacea) (ISO 6341:1996);

– ДСТУ 4174:2003. Якість води. Визначення сублетальної та хронічної токсичності хімічних речовин на *Daphnia magna* Straus та *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Cladocera, Crustacea) (ISO 10706:2000).

Биотестирование позволяет изучать влияние только форм веществ, существующих в воде в момент анализа, и не учитывает результаты в случае трансформации компонентов.

4.3. КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ

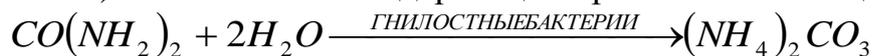
В учебном пособии рассмотрены только показатели, отраженные в монографии Фомина Г.С. (сборник международных стандартов оценки качества воды).

4.3.1. РАСТВОРЕННЫЙ КИСЛОРОД

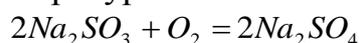
Растворенный кислород поступает в природные воды в результате абсорбции при контакте природной воды с воздухом, а также в результате фотосинтеза водными растениями. В поверхностных водах содержание растворенного кислорода может колебаться в пределах от 0 – 14 мг/л. Содержание растворенного кислорода в воде характеризует кислородный режим водоема и имеет важнейшее значение для оценки экологического состояния водоема. Растворенный кислород должен обеспечивать дыхание гидробионтов. Кислород также необходим для самоочищения водоемов, так как участвует в процессах биохимического окисления примесей органического происхождения. Процессы окисления органических примесей проходят при участии микроорганизмов и включают следующие стадии:

1) окисление углеводов: $C_x H_y \xrightarrow{[КИСЛОРОД.]} CO_2 + H_2O$;

2) окисление азотсодержащих органических веществ:



Снижение концентрации растворенного кислорода свидетельствует об изменении биологических процессов в водоеме, о загрязнении водоема как легко биохимически окисляющимися веществами (в первую очередь органическими), так и другими веществами, которые в условиях водоема (температура, концентрация кислорода, наличие катализирующих процесс примесей) могут непосредственно химически взаимодействовать с кислородом. Например, сульфиты интенсивно поглощают растворенный кислород при обычных температурах:



Содержание растворенного кислорода в воде нормируется и должно быть не менее 4 мг/л в водных объектах хозяйственно-бытового назначения и не менее 6 мг/л в водных объектах для рыбохозяйственного водопользования.

Международный стандарт ИСО 5813 предусматривает иодометрический метод Винклера определения кислорода в воде, принцип которого изложен в разделе 4.2.3. Стандарт ИСО 5814 предусматривает использование электрохимического датчика (сенсора Кларка), который описан в разделе 4.2.3.

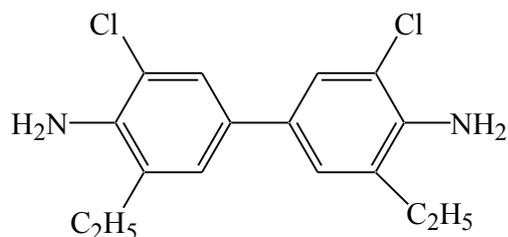
4.3.2. СВОБОДНЫЙ И ОБЩИЙ ХЛОР

Свободный (активный) хлор – это хлор, присутствующий в воде в виде хлорноватистой кислоты $HOCl$, гипохлорит-иона ClO^- или растворенного свободного Cl_2 .

Связанный хлор – часть общего хлора, присутствующего в воде в виде хлораминов и органических хлораминов. Хлорамины – производные аммиака, образованные путем замещения одного, двух или трех атомов водорода атомами хлора, например, монохлорамин NH_2Cl , дихлорамин $NHCl_2$, трихлорид азота NCl_3 .

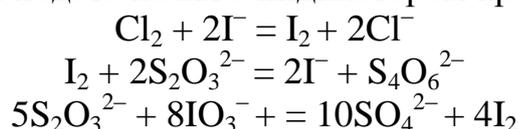
Общий хлор – это сумма свободного и связанного хлора.

Свободный и общий хлор в воде согласно ИСО 7393 определяют титриметрически: активный хлор ($HOCl$, ClO^- , Cl_2) взаимодействует с N,N' -диэтил-*n*-фенилендиамином. Затем проводят титрование стандартным раствором соли Мора до исчезновения красного цвета. Можно использовать также диметилпроизводное, которое называется толидин. Продукты хлорирования производных фенилендиамина окрашены в красный цвет в кислом растворе:



На этом же принципе основан колориметрический метод по ИСО 7393-2. Сущность метода заключается в визуальном сравнении интенсивности окраски хлорпроизводных толидина со стандартной шкалой.

ИСО 7393-3 устанавливает метод иодометрического титрования для определения общего хлора в воде. Сущность метода заключается во взаимодействии пробы воды с раствором калия иодистого с выделением свободного иода, который сразу же восстанавливается известным избытком стандартного раствора тиосульфата, предварительно добавленного в раствор. Затем титруют избыток тиосульфата натрия стандартным раствором иодата калия с индикатором крахмалом:

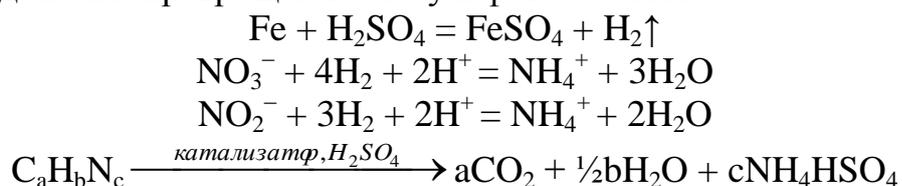


4.4. КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

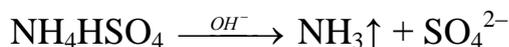
4.4.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО АЗОТА

Под общим азотом обычно понимают суммарное содержание нитратов NO_3^- , нитритов NO_2^- , ионов аммония NH_4^+ , азот органических соединений.

Общий азот определяют титриметрически по методу Кьельдаля, который стандартизирован ИСО 5663, ИСО 10048. Метод основан на восстановлении окисленных соединений азота до ионов аммония. Вначале пробу кипятят с серной кислотой в присутствии восстановителя (железного порошка, сплава Декарда – 45% Al, 50% Cu, 5% Zn и т.п.). Затем пробу в присутствии катализатора выпаривают почти досуха, все азотные соединения превращаются в сульфат аммония:



В качестве катализатора используют соли меди, селена или ртути. Затем раствор охлаждают, подщелачивают концентрированным раствором щелочи и отгоняют аммиак, поглощая его точно отмеренным объемом стандартного раствора кислоты, которая берется в избытке. Непрореагировавшее количество кислоты оттитровывают стандартным раствором щелочи:



$\text{NH}_3 + \text{HCl}$ (в избытке) $\rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}$ (непрореагировавшее количество)

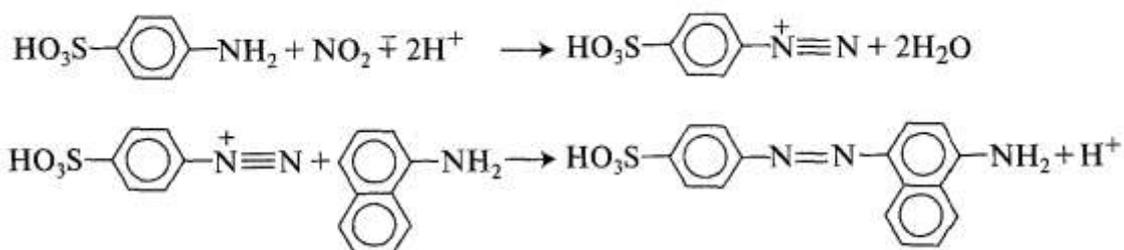


Содержание азота находят по разности между взятым количеством кислоты и израсходованным количеством щелочи.

4.4.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ И НИТРИТОВ

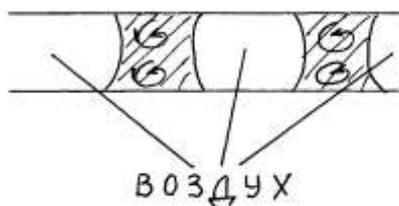
Международный стандарт ИСО 13395 устанавливает метод определения нитритов, нитратов или их суммарного содержания в грунтовых, поверхностных, сточных водах, а также в питьевой воде. В данном методе используют автоматизированную установку проточного анализа, которая отличается высокой производительностью (до 100 проб в час). Сущность метода заключается в восстановлении нитрата в нитрит в установке проточного анализа с помощью металлического кадмия с последующим определением окрашенного соединения, полученного после реакции с участием нитрита. Содержание нитрита в пробе определяют без обработки воды кадмиевым восстановителем (кадмий в гранулах 0,3-0,8 мм или амальгамы кадмия).

Для фотометрической реакции используют реактив Грисса (сульфаниловая кислота + нафтиламин). Образуется азокраситель красного цвета:



Необходимо остановиться на высокопроизводительном проточном методе. Сейчас применяют метод проточно-инжекционного анализа (FIA) и метод непрерывного проточного анализа (CFA). В частности, метод FIA включен в международный стандарт ИСО 11732 для определения аммонийного азота в различных водах.

Авторы и создатели ПИА – датчане Я. Ружичка и И. Хансен (1975 г.). Проточно-инжекционный анализ (ПИА) – это не какой-то новый метод, это способ организации других физико-химических методов анализа, а именно, – анализ в специально организованном потоке жидкости. Анализируемая проба и растворы реактивов непрерывно прокачиваются насосом по отдельным гибким трубкам. Кроме того, через одну из трубок в систему подается воздух, который регулярно делит каждую пробу на небольшие порции одинакового объема:



В Т-образном устройстве этот прерывистый поток соединяется с раствором реагента и затем проходит через спираль, в которой жидкости перемешиваются и содержащиеся в них вещества реагируют. После достижения химического и физического равновесия воздух удаляется, а поток попадает в детектор, регистрирующий аналитический сигнал (рис. 4.2).

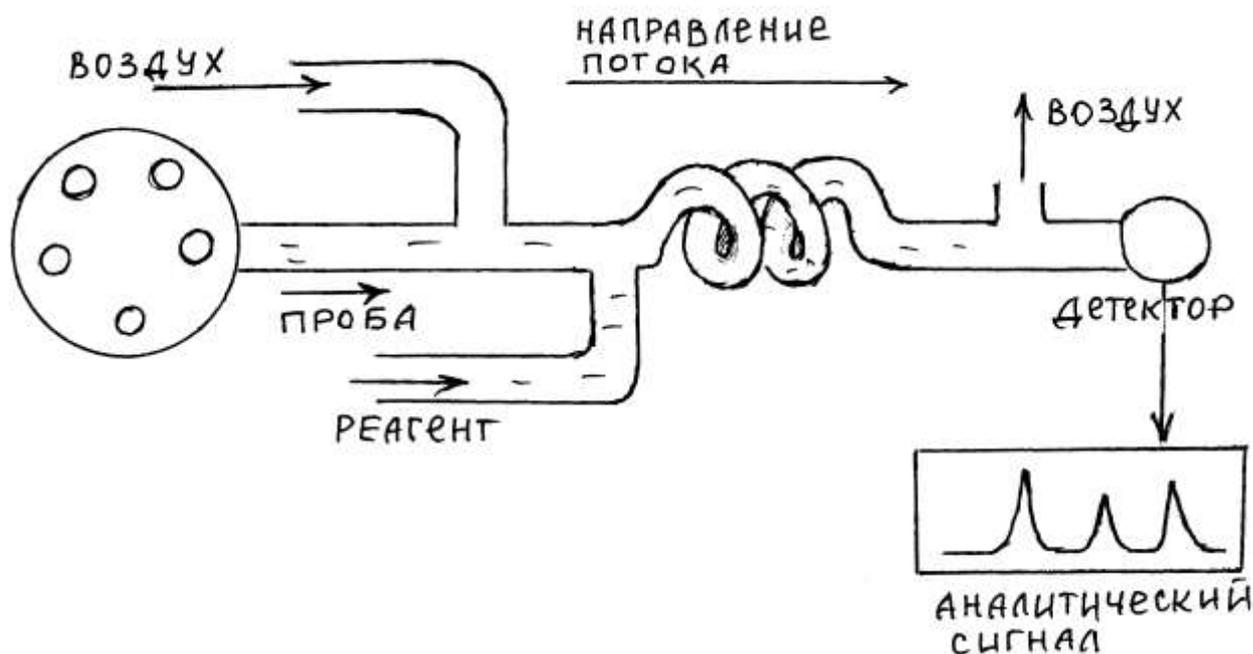


Рис. 4.2. Схема проточно-инжекционного анализатора

Детектором в ПИА может быть любое измерительное устройство – спектрофотометр, флуориметр, потенциометр, кондуктометр. Производительность автоматических анализаторов обычно составляет несколько десятков проб в час. Автоматический анализатор легко

перенастроить с одной методики на другую. Достаточно отметить другую позицию в меню соответствующей компьютерной программы, и анализатор вместо глюкозы начнет определять какой-либо фермент или гормон.

К недостаткам ПИА относится то, что полностью воздух удалить из системы не всегда удается, отсюда – плохая воспроизводимость. Этого недостатка лишены анализаторы непрерывного потока (рис. 4.3).

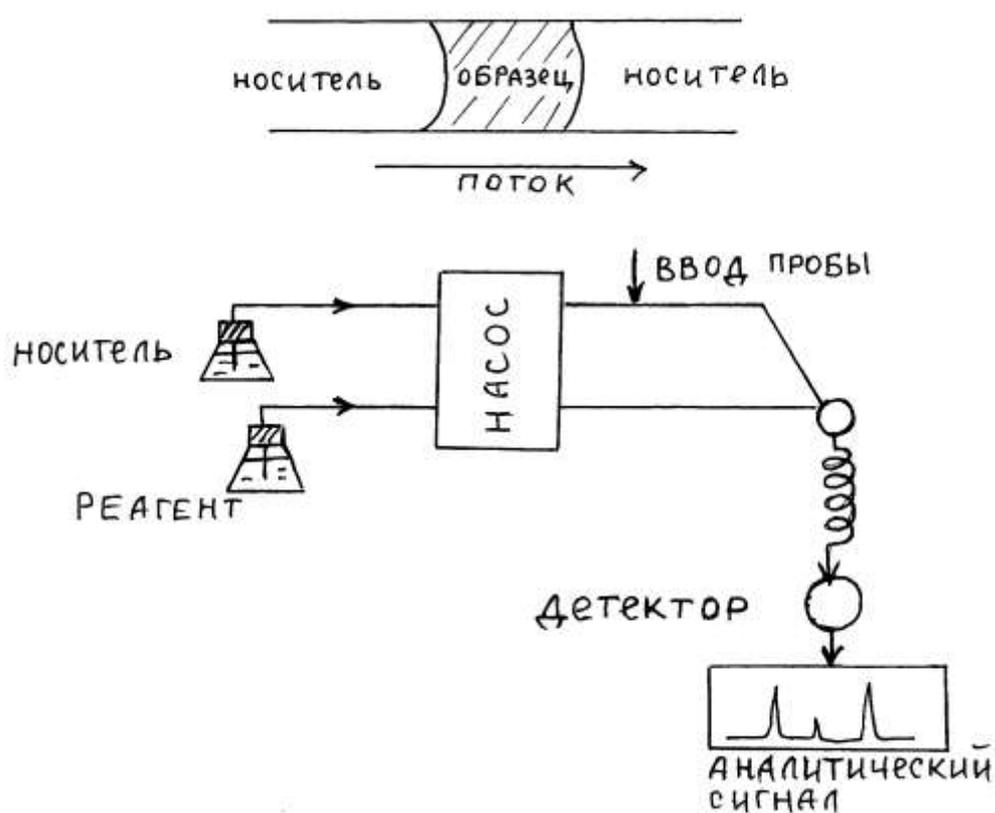


Рис. 4.3. Схема анализатора непрерывного потока

Жидкую пробу вводят (инжектируют) в непрерывный движущийся не сегментированный поток жидкости подходящего состава. Инжектированная проба образует зону, которая переносится к детектору. Если трубки будут узкими (малый диаметр) и скорость потока велика, то пробы смешиваться не будут, а будут лишь разбавляться жидкостью носителем, непрерывно текущим по трубке, и смешиваться с раствором реактива. ПИА напоминает высокоэффективную жидкостную хроматографию, только без колонки. Он осуществляется при низком давлении без разделения компонентов.

В системе пластиковых трубок проба находится недолго, не более минуты, а то и менее. За это время ни физические процессы разбавления, ни химические реакции не завершаются. Отсюда особенность ПИА – его

неравновесность. Аналитическая химия веками строилась на химическом равновесии, без него трудно было добиться точных результатов. Но точный контроль продолжительности пребывания пробы в системе ПИА и степени ее разбавления потоком носителя микрокомпьютером дает надежные хорошо воспроизводимые результаты. ПИА позволяет анализировать 100-200, а иногда 300-400 проб в час на содержание одного компонента и 50-100 проб на содержание нескольких веществ. Объем проб 10-500 мкл, чаще 30-100 мкл. Достигается минимальный контакт лабораторного персонала с пробой. Приборы ПИА просты; первая ПИ система было смонтирована ее создателями из детского конструктора и обычного медицинского шприца, служившего для ввода пробы.

Широкое распространение ПИА подтверждает перечень методик ПИА, включенных в стандарты Германии при анализе объектов окружающей среды (табл. 4.7).

Таблица 4.7. Методики проточно-инжекционного анализа, включенные в стандарты Германии

Определяемый компонент	Диапазон определяемых концентраций, мг/л	Метод детектирования
NH_3	0,1-10	метод Бергло (газовая диффузия)
NO_2^-	0,01-1	фотометрический с реактивом Грисса
NO_3^-	0,1-15	кадмиевый редутор, фотометрический с реактивом Грисса
$\text{N}_{\text{общий}}$	0,02-4	восстановление/окисление, фотометрический с реактивом Грисса
Cl^-	10-500	потенциометрический с ион-селективным электродом
фенольный индекс	0,01-1	фотометрический с 4-аминоантипирином
CN^-	0,01-1	фотометрический (хлорамина Т, барбитурат)

Непосредственно в ходе ПИА можно осуществить множество видов пробоподготовки, в том числе экстракцию, ионный обмен, диализ, отгонку. Например, ПАВы (сульфонаты и сульфаты) определяют фотометрически с метиленовым голубым. Образующийся ионный ассоциат «краситель-ПАВ» экстрагируют хлороформом и фотометрируют. Органическую фазу отделяют в сепараторе.

Классическим методом определения содержания нитрат-ионов в природных и сточных водах является ионометрический метод с ион-селективным электродом. Этот электрод относится к электродам с пластифицированной мембраной, содержащей электроактивное вещество. Последнее должно быть липофильным (т.е. не гидрофильным), чтобы оно не вымывалось из мембраны при погружении в водные растворы. Мембрану изготавливают из поливинилхлорида (ПВХ), обычно она содержит около 33% ПВХ, 65% пластификатора, например, о-нитрофенилоктилового эфира, 1,5% электроактивного вещества. Указанные компоненты растворяют в тетрагидрофуране, полученный раствор наносят на стеклянную поверхность до испарения растворителя. В результате получается гибкая мембрана, которую можно легко вмонтировать в корпус электрода.

В качестве электроактивного вещества в нитрат-селективных электродах используют нитратные соли четвертичных аммониевых оснований – тетрадециламмоний нитрат или тетраоктиламмонийнитрат. Уравнение Нернста для такого электрода можно записать следующим образом:

$$E = E^{\circ} - 0,059 \cdot \lg a_{\text{NO}_3^-}$$

4.4.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АММОНИЯ

Стандартными методами определения ионов аммония в водах являются титриметрический после дистилляционной отгонки (ИСО 5664), спектрофотометрический с предварительным отделением аммония методом диализа и проточно-инжекционный (ИСО 7150-1 и 7150-2, ИСО 11732), потенциометрический с использованием аммиак-чувствительных мембран (ИСО 6778).

Примером может служить комбинированный газочувствительный аммоний-селективный электрод 5192700 (производство НАСН, США). Диапазон измерения 0,06 – 17000 мг/л NH_3 . Аммоний-селективный электрод проводит измерение содержания аммиака в газовой среде или ионов аммония в водных растворах в результате добавления щелочи и перевода иона аммония в газ, т.е. в аммиак. Электрод – полная электрохимическая ячейка, состоящая из стеклянного рН-электрода и электрода сравнения. Газопроницаемая мембрана отделяет образец от тонкого слоя электролита, который находится между рН-чувствительным стеклом и мембраной (рис. 4.4). При высоких значениях рН исследуемого раствора ион аммония переходит в аммиак. Газ диффундирует через мембрану и вызывает изменение рН тонкого слоя электролита. В результате изменяется потенциал индикаторного рН-электрода.

Значение ЭДС рН-электрода, измеряемое прибором, пропорционально концентрации ионов аммония в исследуемом растворе.

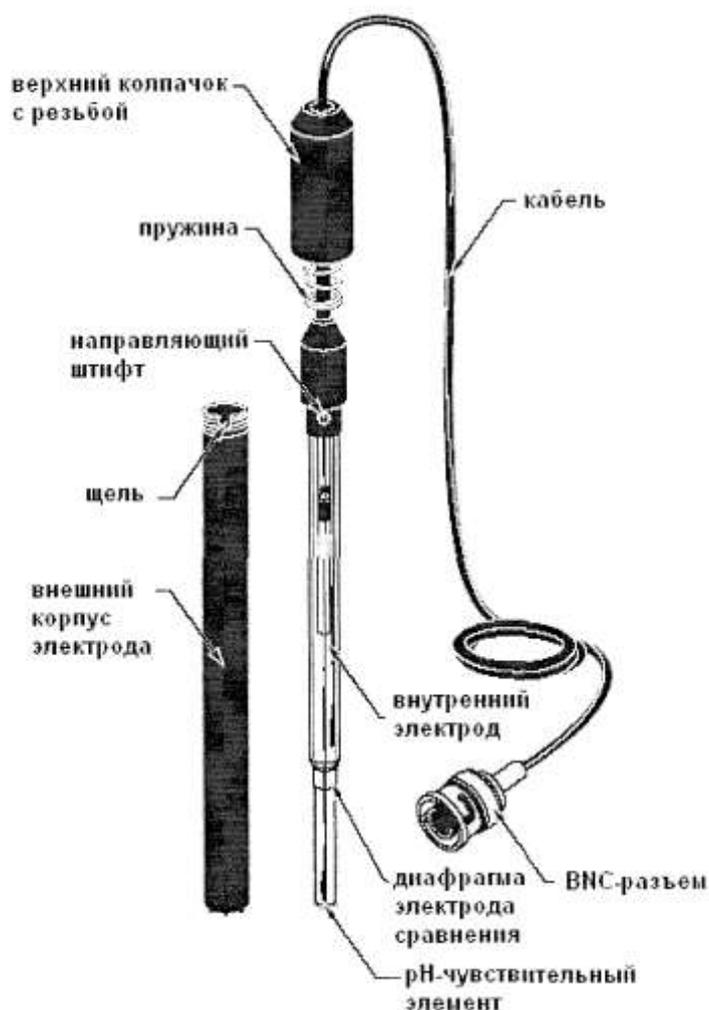


Рис. 4.4. Аммонийный газочувствительный электрод

4.4.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

ИСО 11885 устанавливает метод определения растворенных и нерастворенных элементов, а также их общего количества в питьевой, природной и сточной водах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Данным методом можно определять 33 элемента: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn, Zr. Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой рекомендована при

многоэлементном анализе питьевой воды в России (ГОСТ Р 51309-99). Сравнительно недавно этот международный стандарт был принят на Украине в качестве национального (ДСТУ ISO 11885:2005 «Якість води. Визначення 33 елементів методом атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою». – Київ: Держспоживстандарт України, 2007. – 13 с.).

Теоретические основы метода изложены в разделе 3.2. Метод основан на измерении интенсивности излучения атомов определяемых элементов, возникающего при распылении анализируемой пробы в аргоновую плазму, индуктивно возбуждаемую радиочастотным электромагнитным полем. Напомним, что качественный анализ основан на характеристичности излучения свободных атомов и ионов в газообразном состоянии $\Delta E = h\nu$. Количественный анализ основан на зависимости интенсивности излучения от концентрации в соответствии с формулой Ломакина $I = a \cdot C^b$. Определение общего количества элементов проводят следующим образом. Пробу сразу после отбора (или во время отбора) подкисляют азотной кислотой до pH = 2 или менее. Пробу не фильтруют. Анализ проводят как можно быстрее. Если образовался осадок, его растворяют добавлением кислоты при нагревании. Холостую пробу обрабатывают аналогично.

При определении растворенных элементов пробу воды фильтруют через мембранный фильтр с порами 0,45 мкм. Первые 50-100 мл фильтрата используют для ополаскивания колбы. Фильтрат подкисляют 1 мл концентрированной азотной кислоты до достижения pH < 2.

При определении элементов, находящихся во взвешенном состоянии измеренный объем незаконсервированной пробы фильтруют через мембранный фильтр сразу после отбора. Фильтр с частицами переносят в контейнер для хранения и транспортировки. Далее мембранный фильтр помещают в стеклянный стакан, добавляют 4 мл азотной кислоты. Стакан закрывают часовым стеклом и осторожно нагревают до полного растворения осадка на фильтре. Когда кислота почти выпарится, стакан охлаждают. Затем добавляют 3 мл азотной кислоты и снова упаривают пробу. После охлаждения в пробу добавляют 10 мл соляной кислоты и 15 мл воды и аккуратно растворяют все осадки при осторожном нагреве. Пробу охлаждают, часовое стекло и стенки стакана промывают водой. Фильтруют для удаления нерастворенных частиц и разбавляют в зависимости от концентрации определяемых элементов. Определение выполняют по методу градуировочного графика.

При определении общего содержания металлов в природных и сточных водах, содержащих значительное количество комплексообразующих веществ, органических соединений, в ряде методик предусматривается предварительное вскрытие таких проб. Описано несколько способов предварительной пробоподготовки. Первое – это мокрое озоление, которое включает 20-минутное кипячение пробы с HCl

и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ или обработку пробы при кипячении смесью концентрированных серной и азотной кислот с последующим выпариванием до паров серной кислоты.

Второй способ предусматривает фотохимическую деструкцию комплексных соединений ионов металлов с органическими соединениями. К пробе воды добавляют серную кислоту и пробу помещают под УФ лампу на 50-60 минут. Этой обработкой достигается разрушение, например, достаточно прочных комплексов макро- и микроэлементов природных вод с природными органическими лигандами – фульвокислотами (табл. 4.8).

Таблица 4.8. Условные константы устойчивости комплексов макро- и микроэлементов вод с фульвокислотами (*Варшал Г.М. О состоянии минеральных компонентов в поверхностных водах/ Проблемы аналитической химии. Том V. Методы анализа природных и сточных вод. – М.: Наука, 1977. – С. 105*)

Металл	Среднее значение $K_{уст}$ комплекса состава Ме:ФК=1:1	Метод определения
Ca(II)	$(4,4 \pm 3,7) \cdot 10^3$	Потенциометрический
Sr(II)	$(3,7 \pm 4,7) \cdot 10^3$	Хроматографический на бумаге
Ce(II)	$(6,0 \pm 3,8) \cdot 10^4$	То же
Y(III)	$(8,1 \pm 4,0) \cdot 10^4$	То же
Fe(II)	$(4,7 \pm 0,2) \cdot 10^4$	Ионный обмен на смолах
Fe(III)	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^7$ $(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^7$	Растворимости Фильтрации через сефадексы
Ru(IV)	$(4,6 \pm 1,5) \cdot 10^5$ $(1,7 \pm 0,7) \cdot 10^5$	Растворимости Кинетический

Значительная интенсификация пробоподготовки природных и сточных вод достигается при деструкции органических соединений с использованием ультразвука (18-44 кГц, 1-2 минуты).

Пламенная эмиссионная спектроскопия используется для определения щелочных и щелочноземельных элементов. Так, ИСО 9964-3 устанавливает пламенно-фотометрический метод определения натрия и калия в неочищенной и питьевой воде.

Не менее широко в национальных и международных стандартах представлена атомно-абсорбционная спектроскопия. Например, ИСО 8288 устанавливает три метода определения Cd, Ni, Cu, Pb и Zn в воде пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией: метод А – прямое определение; метод В – определение после экстракционного извлечения хелатов анализируемых металлов с 1-пирролидиндитиокарбаматом аммония метилизобутилкетонем; метод С – определение после

экстракционного извлечения хелатов анализируемых металлов при рН 2-4 с гексаметиленаммонием-гексаметилендитиокарбаматом смесью растворителей диизопропилкетон-ксилол. Метод А применяют, когда концентрации анализируемых элементов сравнительно велики и нет мешающих влияний. Когда пробы имеют сложную или неизвестную природу или содержат высокие концентрации растворенных минеральных веществ (рассолы или соленые воды), применяют методы В, С. Концентрации элементов, определяемых разными методами, представлены в табл. 4.9.

Таблица 4.9. Рекомендуемые диапазоны концентраций

Определяемый элемент	Диапазон определения		
	метод А, мг/л	метод В, мкг/л	метод С, мкг/л при соотношении объемов водной и органической фаз 20:1
Кобальт	0,1-10	1-200	0,5-100
Никель	0,1-10	1-200	0,5-100
Медь	0,05-6	1-200	0,5-100
Цинк	0,05-2	0,5-50	0,2-50
Кадмий	0,02-2	0,5-50	0,2-50
Свинец	0,2-10	5-200	2-200

Градуировочные растворы также проводят через стадию экстракции. Следует особо подчеркнуть, что экстракты неустойчивы и могут храниться только несколько часов. Экстракт кадмия следует анализировать немедленно.

Государственный стандарт Российской Федерации ГОСТ Р 51309-99 предусматривает электротермическое атомно-абсорбционное определение в питьевых водах и водах источников водоснабжения Al, Ba, Be, V, Bi, Fe, Cd, Co, Mn, Cu, Mo, As, Ni, Sn, Pb, Se, Ag, Sb, Ti, Cr, Zn. Метод основан на измерении поглощения излучения резонансной длины волны атомным паром определяемого элемента, образующимся в результате электротермической атомизации анализируемой пробы в графитовой печи спектрометра. Метод позволяет определять массовые концентрации (в мг/л):

Al	от 0,01 до 0,1	As	от 0,005 до 0,3
Ba	от 0,01 до 0,2	Ni	от 0,001 до 0,05
Be	от 0,0001 до 0,002	Sn	от 0,005 до 0,02
V	от 0,005 до 0,05	Pb	от 0,001 до 0,05
Bi	от 0,005 до 0,1	Se	от 0,002 до 0,05

Fe	от 0,04 до 0,25	Ag	от 0,001 до 0,05
Cd	от 0,0001 до 0,01	Sb	от 0,005 до 0,02
Co		Ti	от 0,1 до 0,5
Mn	от 0,001 до 0,05	Cr	от 0,001 до 0,05
Cu	от 0,001 до 0,05	Zn	от 0,001 до 0,05
Mo	от 0,001 до 0,2		

Пробу воды отбирают в посуду объемом 0,2-0,5 л, изготовленную из полимерных материалов. Если измерение проводят более чем через 5 часов после отбора, пробы консервируют, добавляя на 200 мл воды 3 мл концентрированной азотной кислоты. Если в подкисленной воде находятся заметные глазом взвешенные частицы, то перед проведением измерений ее фильтруют. Для устранения матричных влияний используется химический модификатор – смесь $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$. Для проверки наличия мешающего влияния матрицы из раствора подготовленной пробы отбирают аликвотную часть и разбавляют ее в 5-10 раз 0,3 М раствором азотной кислоты. Измеряют величину аналитического сигнала определяемых элементов в исходной и разбавленной пробе. Мешающие влияния считаются незначимыми, если выполняется условие:

$$|K_p C_p - C| \leq \sqrt{(0,01 \cdot \delta \cdot K_p \cdot C_p)^2 + (0,01 \cdot \delta \cdot C)^2},$$

где C – массовая концентрация элемента в исходной пробе, мг/л;

C_p – массовая концентрация элемента в разбавленной пробе, мг/л;

K_p – кратность разбавления исходной пробы;

δ – относительная погрешность для соответствующего значения C_p и C , %.

Для устранения неселективного поглощения используют различные способы коррекции: с использованием непрерывного спектра дейтериевой лампы (дейтериевый корректор фона), на основе эффекта Зеемана и другие. Прежде чем изложить сущность этих способов, необходимо вспомнить устройство оптической схемы атомно-абсорбционного спектрофотометра.

Все оптические схемы делят на однолучевые и двухлучевые. В двухлучевых приборах свет от источника первичного излучения делится с помощью зеркального модулятора на два луча, один из которых проходит через атомизатор, а второй – минует его (рис. 4.5).

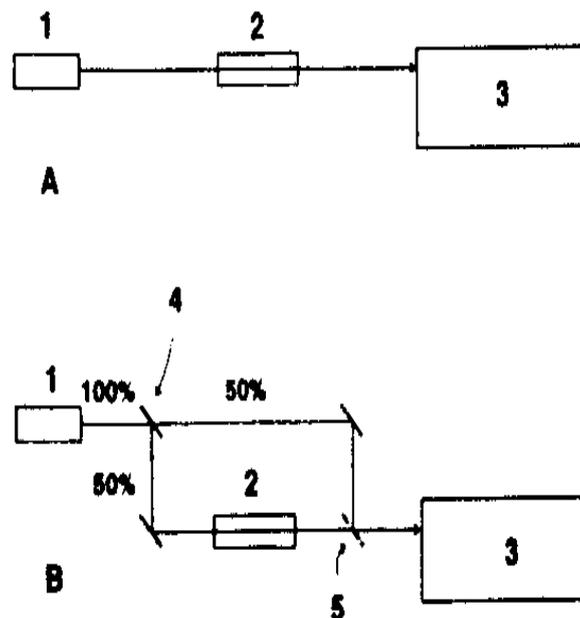


Рис. 4.5 – Однолучевая (А) и двухлучевая (В) оптические схемы приборов: 1 – источник резонансного излучения; 2 – атомизатор; 3 – монохроматор (дисперсионная система); 4 – модулятор; 5 – полупрозрачное зеркало

Перед входом в монохроматор оба луча сводятся с помощью полупрозрачного зеркала. Двухлучевая схема позволяет устранить неконтролируемые изменения (дрейф) в интенсивности источника первичного излучения. Однако она не компенсирует дрейф чувствительности самого атомизатора. После монохроматора дифрагированное излучение попадает на детектор, в качестве которого в атомно-абсорбционной спектроскопии используется фотоэлектромножитель (ФЭУ). В пламенной атомной абсорбции постоянный сигнал интегрируется за период времени несколько секунд. В электротермической атомной абсорбции сигнал имеет вид пика, измерение которого выполняют как по высоте, так и по площади.

При работе со сплошным источником через пламя или графитовую печь поочередно пропускают резонансное излучение и излучение сплошного спектра. В первом случае измеряется суммарное (резонансное и неселективное) поглощение, а во втором – неселективное, и в качестве результата выдается их разность. В области длин волн 190-350 нм в качестве источника сплошного спектра используется дейтериевая лампа, в области 350-770 нм – галогенная лампа. При использовании корректора фона необходима точная юстировка обоих световых пучков, обеспечивающая их прохождение через одну и ту же область атомизатора. Существует предельная величина неселективной абсорбции, выше которой

компенсация с помощью дейтериевого корректора невозможна. Эта величина разная для различных типов приборов, например, для прибора “Сатурн – 3П1” она порядка 30% шкалы. При работе с корректором фона возрастает шум, ухудшаются воспроизводимость и предел обнаружения. При компенсации неселективной абсорбции с тонкой структурой спектра возможны систематические погрешности. Автоматический корректор компенсирует усредненное значение неселективной абсорбции в данном спектральном интервале, которое может не совпадать с ее значением на длине волны резонансной линии. Так, при определении золота в хлориде индия автоматический дейтериевый корректор “перекомпенсирует” неселективную абсорбцию. Правильность работы корректора можно проверить, производя измерения со щелями различной ширины: значения атомной и неселективной абсорбции при этом не должны меняться.

Ряд трудностей, возникающих при работе с дейтериевым корректором, может быть успешно преодолен при использовании для компенсации неселективных помех эффекта Зеемана (рис. 4.6).

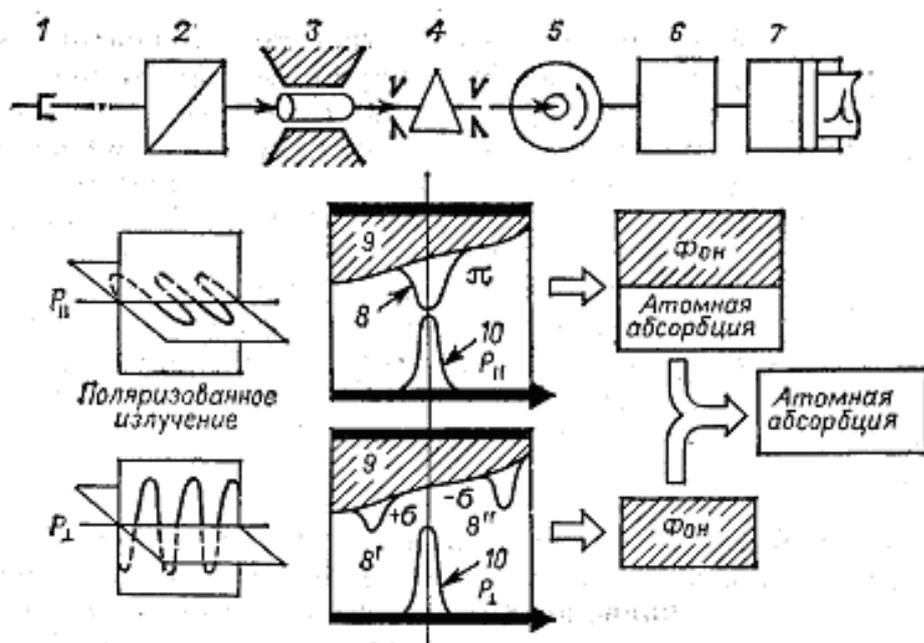


Рис. 4.6 – Схема учета неселективного поглощения на основе эффекта Зеемана:

1 – лампа с полым катодом; 2 – вращающийся поляризатор; 3 – атомизатор между полюсами магнита (5-15 кГс); 4 – монохроматор; 5 – фотоумножитель; 6 – усилитель; 7 – регистрирующее устройство; 8 – контур π -компоненты линии поглощения; 8', 8'' – контуры $\pm\sigma$ -компонент линии поглощения; 9 – неселективное поглощение; 10 – контур эмиссионной линии.

В постоянном магнитном поле абсорбционная линия расщепляется на три компоненты: π ($\Delta M = 0$) и $\pm\sigma$ ($\Delta M = \pm 1$), причем π -

компонента не смещается относительно центра линии, но поляризована в направлении, параллельном направлению магнитного поля, а $\pm\sigma$ -компоненты смещены относительно центра линии и поляризованы перпендикулярно магнитному полю. Соответственно, когда с помощью вращающегося поляризатора на атомизатор от лампы с полым катодом поступает излучение, поляризованное параллельно магнитному полю, будет регистрироваться суммарное поглощение π -компоненты и фона, а когда поступает излучение, поляризованное перпендикулярно магнитному полю, в атомизаторе фиксируется только неселективное поглощение, причем строго на той же длине волны, что и сигнал атомной абсорбции. Разность этих двух измерений дает значение полезного сигнала.

Зеемановская коррекция фона позволяет компенсировать неселективное поглощение до уровня 2,0 единиц абсорбционности. Кроме того, она обеспечивает коррекцию как непрерывного фонового поглощения, так и линейчатого. Преимуществом этого способа коррекции является то, что обеспечивается условие равенства интенсивностей и юстировки 2-х лучей, возможна компенсация неселективного поглощения во всем диапазоне длин волн, компенсируются большие величины неселективного поглощения, в том числе в спектрах поглощения с тонкой структурой.

Недостатком использования эффекта Зеемана для коррекции фонового поглощения является небольшое ухудшение линейности градуировочных кривых и незначительная потеря чувствительности для некоторых элементов. Это, однако, компенсируется точностью фоновой коррекции и значительным улучшением соотношения сигнал/шум по сравнению с коррекцией с помощью источника непрерывного спектра. Результатом этого является улучшение воспроизводимости, правильности и пределов обнаружения для реальных образцов.

Корректор Смита-Хифти связан с так называемым “эффектом самообращения” резонансной линии, который выражается в том, что при достаточно большом парциальном давлении атомов исследуемого элемента в колбе лампы испущенное возбужденными атомами излучение поглощается невозбужденными атомами, причем в большей степени поглощается центральная часть спектральной линии излучения. Поэтому форма спектральной линии резонансного излучения, выходящего из лампы в условиях самообращения, имеет провал (минимум) на центральной частоте резонансного перехода и максимумы слева и справа от этой частоты. Ширина и глубина центрального минимума зависят от величины тока питания лампы. При этом используют импульсное питание источника резонансного излучения токами различной величины. При достаточно больших токах можно достичь того, что в некоторой окрестности центральной частоты интенсивность выходящего излучения будет равна нулю. Это является необходимым условием использования эффекта

самообращения для учета неселективного поглощения. Достигается это следующим путем. На лампу с полым катодом попеременно подают то слабый (обычно от нескольких мА до 30 мА), то сильный ток (до 150-300 мА). При слабом токе форма спектральной линии выходящего из лампы резонансного излучения имеет обычный вид с максимумом на центральной частоте атомного перехода. Поэтому фотоприемник регистрирует суммарный сигнал абсорбции, обусловленный резонансным поглощением определяемого элемента и неселективным фоновым поглощением. При сильном токе в лампе в атомизаторе поглощается излучение, в спектре которого из-за эффекта самообращения интенсивность равна нулю как раз в некоторой окрестности центральной частоты атомного перехода. Если ширина этой частоты спектра больше спектральной ширины линии резонансного излучения, возникающего при слабом токе, то фотоприемник в этом случае регистрирует сигнал абсорбции, соответствующий только неселективному фоновому поглощению. Измерительная система прибора выдает разность сигналов, соответствующих слабому и сильному току, т.е. сигнал, связанный с абсорбцией только атомами определяемого элемента. Этот способ коррекции фона имеет те же плюсы, что и эффект Зеемана, однако здесь эффективность коррекции зависит от качества источника излучения. Кроме того, при такой работе ламп с полым катодом значительно сокращается время их жизни, особенно для легколетучих элементов, таких как свинец, кадмий, цинк и др.

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии рекомендован для определения в водах калия (ИСО 9964-2), натрия (ИСО 9964-1), мышьяка (ИСО 11969), ртути (ИСО 5666), селена (ИСО 9965), хрома (ИСО 9174). Причем для мышьяка и селена атомно-абсорбционные спектрометры должны быть оснащены гидридным генератором. Сущность метода заключается в следующем. Определяемый элемент переводится в газообразный гидрид действием сильных восстановителей в кислой среде (чаще всего для этих целей используют тетрагидроборат натрия NaBH_4). Газообразные гидриды выдуваются инертным газом из реактора, смешиваются в камере с горючим газом (чаще всего с водородом), и полученная гомогенная смесь подается в пламя (рис 1.3).

Иногда вместо диффузного воздушно-арговодородного пламени с гидридной системой используют пламя динитроксид-ацетилен. Это пламя прозрачно в области от 190 нм, что особенно важно, т.к. резонансные линии основных элементов, определяемых с помощью гидридных систем, лежат в коротковолновой области спектра. Это элементы, образующие легколетучие гидриды, такие, как мышьяк (193,7 нм), селен (196,0 нм), сурьма (217,6 нм), висмут (223,1 нм), теллур (214,3 нм), олово (224,6 нм).

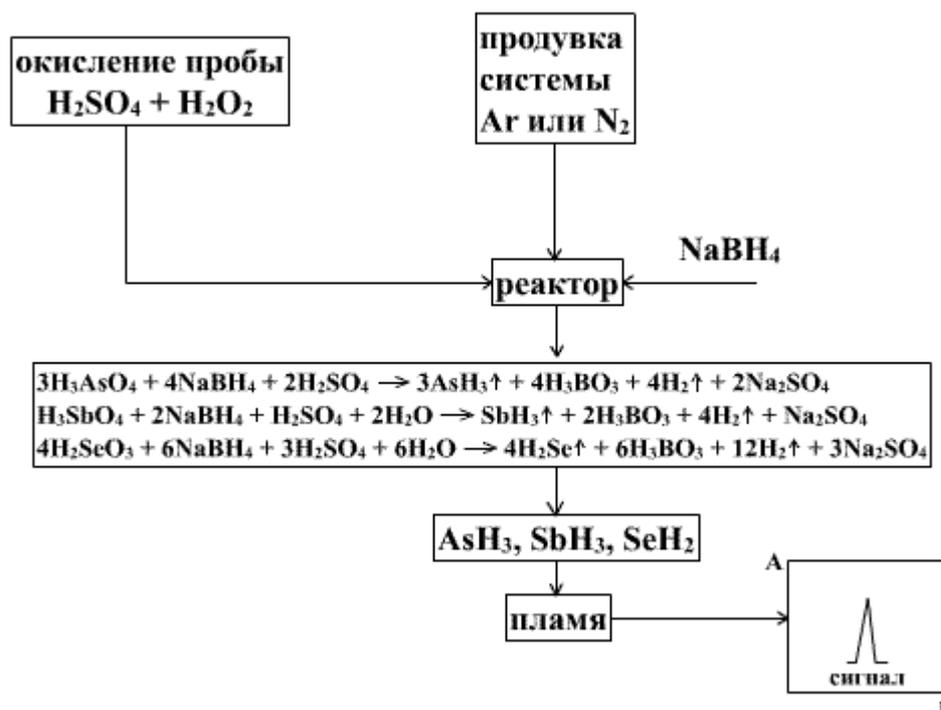


Рис. 4.7. – Схема гидридной системы

Примером национального стандарта Украины, в котором для определения металлов использован атомно-абсорбционный метод, может быть КНД (керівний нормативний документ) 211.1.4.032-95 «Методика визначення міді атомно-абсорбційним методом» в поверхневих та стічних водах» (Київ: Мінекобезпеки України, 1995. – 10 с.).

Основной способ определения ртути в водах – это атомно-абсорбционная спектроскопия методом «холодного пара». Международный стандарт ИСО 5666 устанавливает методы определения общей ртути в воде и состоит из трех частей. Эти части отличаются друг от друга способами подготовки проб для устранения мешающего влияния органических веществ в зависимости от их концентрации в различных типах вод. Часть 1 устанавливает метод анализа путем минерализации перманганатом-персульфатом калия. Метод применим к природным, промышленным, сточным водам и водам, предназначенным для хозяйственно-бытовых нужд. Часть 2 устанавливает метод анализа путем минерализации ультрафиолетовым облучением. Он применим к питьевым водам и водам, предназначенным для приготовления напитков и пищевых продуктов. Часть 3 устанавливает метод анализа путем минерализации бромом. Метод применим к пресным, соленым и питьевым водам, а также к другим типам вод, содержащим небольшое количество органических веществ.

Сущность метода заключается в минерализации (химическом озолении) анализируемой пробы с целью удаления всех органических соединений. Избыток окислителя устраняют обработкой пробы

солянокислым гидроксиламином и восстанавливают ртуть(II) до металлического состояния обработкой хлоридом олова(II). Отгонку ртути проводят током газа при комнатной температуре и регистрируют атомное поглощение парами ртути резонансного излучения высокочастотной безэлектродной лампы на ртуть при 253,7 нм.

Наиболее часто для определения ртути используется установка, схему которой можно представить следующим образом (рис. 4.8).

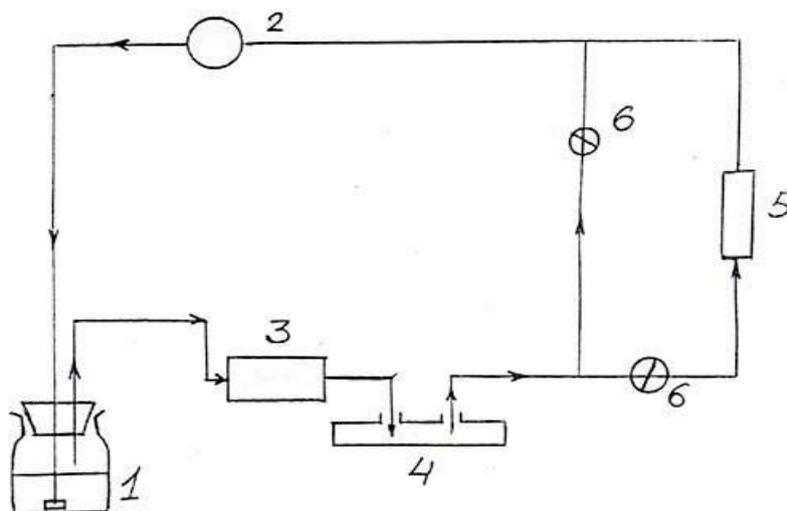
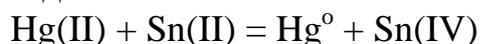


Рис. 4.8. Установка для определения ртути методом холодных паров с замкнутой системой коммуникаций:

1 – реактор; 2 – насос; 3 – фильтр; 4 – кювета; 5 – поглотитель; 6 – краны

Анализируемую пробу предварительно переводят в раствор, в котором ртуть находится в двухвалентном состоянии. Раствор помещают в колбу-реактор (1), куда затем приливают раствор хлорида олова(II), восстанавливающего ртуть до металла:



Затем с помощью циркуляционного насоса (2) прокачивают находящуюся в системе газовую смесь, содержащую выделившиеся пары ртути, через кювету с кварцевыми окнами (4), устанавливаемую на оптической оси конденсорной системы спектрофотометра вместо пламени или электротермического атомизатора. Для очистки потока газа от частиц аэрозолей служит фильтр (3). Так как система коммуникаций замкнутая, то в ней спустя несколько десятков секунд после начала реакции устанавливается равновесная концентрация паров ртути; при этом атомное поглощение ее аналитической линии (253,7 нм) достигает максимума (рис. 4.9).

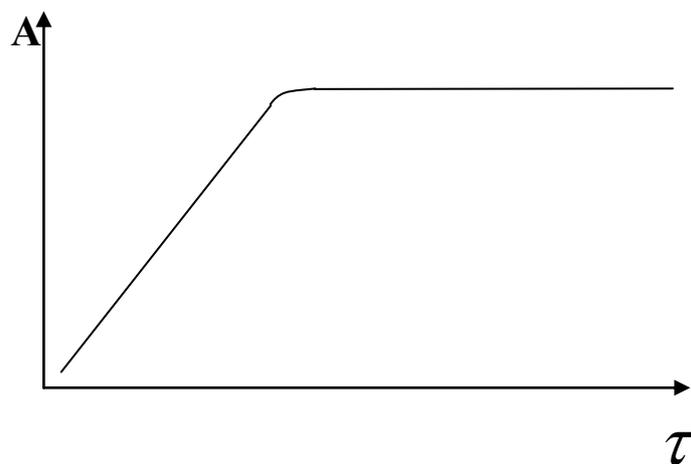


Рис 4.9. Зависимость аналитического сигнала ртути от времени при работе установки методом «холодного пара» с замкнутой системой коммуникаций

Зависимость атомно-абсорбционного сигнала от времени имеет форму кривой с насыщением, причем предел насыщения пропорционален содержанию ртути в растворе пробы. После окончания измерения открывают краны (6) и ртутные пары улавливаются поглотителем (5). Для получения градуировочной характеристики используют растворы с известным содержанием ртути (метод градуировочного графика). Чаще в приставках к атомно-абсорбционному спектрофотометру для определения ртути методом «холодного пара» используют системы с незамкнутой системой коммуникаций. Пример такой установки приведен в ИСО 5666 (рис. 4.10).

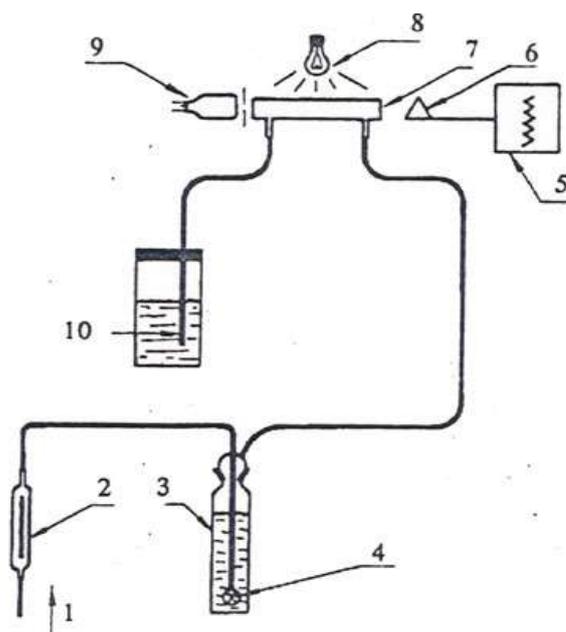


Рис. 4.10. Установка для определения ртути (по ИСО 5666):

1 – сжатый воздух или инертный газ; 2 – ротаметр; 3 – дегазационная колба; 4 – аэрационная трубка; 5 – самописец; 6 – спектрофотометр; 7 – кварцевая измерительная камера; 8 – нагреватель; 9 – ртутная лампа; 10 – абсорбер ртути

Система коммуникаций не замкнутая. В процессе определения проходящий через систему воздух с парами ртути поступает в аналитическую кювету. Аналитический сигнал возрастает по мере поступления атомов в ячейку, проходит через максимум и уменьшается до нуля после выделения ртути из системы (рис. 4.11).

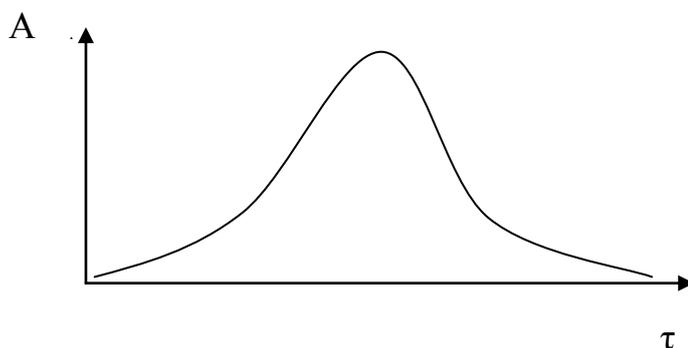


Рис. 4.11. Форма аналитического сигнала при определении ртути методом холодного пара в установках с незамкнутой системой коммуникаций

Варьируя различные восстановители и способы обработки проб, можно дифференцированно определять неорганические, фенильные и алкильные формы ртути при их совместном присутствии в природных водах. Схема анализа представлена на рис. 4.12. После отбора пробы воды и общепринятой мембранной фильтрации для разделения растворенных и взвешенных форм ртути допускается консервирование воды 0,2 М HNO_3 на срок, не более 7 дней.

Для определения ртути, связанной в комплексы, $\lg K_{\text{уст}}$ которых ≤ 15 (C_1), используют восстановление SnCl_2 в солянокислой среде. Определение суммы неорганических и органических форм ртути, включая ее гидроксокомплексы с фульво- и гуминовыми кислотами (C_2), проводят после предварительной обработки смесью $\text{NaCl} - \text{HNO}_3$ с помощью SnCl_2 в сернохислой среде.

С помощью гидразинборана определяют сумму неорганических и арильных соединений ртути (C_3). Разница между C_3 и C_2 соответствует содержанию арильной ртути.

После разрушения пробы воды окислительной бромид-броматной смесью или смесью окислителей ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{KMnO}_4$) со SnCl_2 или гидразинбораном определяют общее содержание ртути (C_4). Разница между C_4 и C_3 соответствует содержанию алкильных форм ртути.



C_2 – C_1 → содержание неорганических форм ртути, связанных в комплексы с $\lg K_{уст} \leq 15$ (гидрохсокомплексы, комплексы с фульво- и гуминовыми кислотами), C_3 – C_2 → содержание арильных форм ртути, C_4 – C_3 → содержание алкильных форм ртути

Рис.4.12. Анализ природных вод при определении различных форм ртути (материал предоставлен А.Н. Рокун)

Еще одним методом, используемым для определения валового содержания свободных и связанных ионов металлов, является метод инверсионной вольтамперометрии. Например, этот метод включен в нормативные документы:

– МВВ 081/12-0290-06. Методика выполнения измерений содержания кобальта, никеля, железа, хрома, серебра, таллия в питьевой воде методом инверсионной вольтамперометрии;

– МВВ 081/12-0288-06. Методика выполнения измерений содержания марганца в природной, питьевой и очищенной сточной воде методом инверсионной вольтамперометрии;

– МВВ 081/12-4631-00. Методика выполнения измерений содержания кадмия, свинца, меди в природных и очищенных сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии;

– МВВ 081/12-0139-04. Методика выполнения измерений содержания цинка в природных и очищенных сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии;

– МВВ 081/12-0094-03. Методика выполнения измерений содержания мышьяка в природной, питьевой и очищенной сточной воде методом инверсионной вольтамперометрии;

– МВВ 081/12-0095-03. Методика выполнения измерений содержания ртути в природной, питьевой и очищенной сточной воде методом инверсионной вольтамперометрии;

– МВВ 081/12-0200-05. Методика выполнения измерений содержания селена в воде питьевой и природной методом инверсионной вольтамперометрии;

Напомним, что вольтамперометрическими называют методы анализа, основанные на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку, от внешнего наложенного напряжения.

Типичная зависимость силы тока от приложенного к электролитической ячейке напряжения приведена на рис. 4.13.

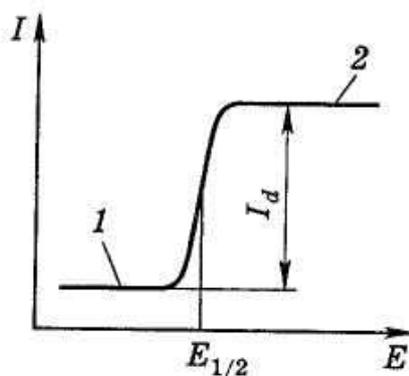
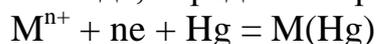


Рис. 4.13. Полярограмма: 1 – остаточный ток; 2 – диффузионный ток

Если в растворе нет веществ, способных восстанавливаться под действием электрического тока, то сила тока в цепи будет небольшой. Этот ток называют остаточный.

Если же в растворе есть вещества, способные восстанавливаться, то при достижении определённого потенциала ионы начнут восстанавливаться на ртутном катоде, нередко с образованием амальгамы:



При этом сила тока в цепи возрастёт (полярографическая волна). С этого момента рост потенциала электрода как бы отстаёт от роста налагаемого внешнего напряжения – электрод деполяризуется. Вещество, участвующее в электрохимической реакции и вызывающее деполяризацию электрода, называют деполяризатором.

Ток растёт до восстановления всех ионов, находящихся вблизи поверхности электрода. При этом ток практически не зависит от потенциала электрода. Новые порции ионов к поверхности капли из раствора доставляются за счет диффузии. Ток, соответствующий этому потенциалу, называют диффузионным током I_d . Восстанавливающиеся ионы могут быть доставлены к электроду также за счет миграции и конвекции.

Параметры полярографической волны дают возможность провести качественный и количественный анализ. Потенциал, отвечающий току $I = \frac{1}{2}I_d$, называется потенциал полуволны $E_{1/2}$. Его числовое значение показывает, насколько легко восстанавливается на электроде данное вещество. Это качественная характеристика вещества; потенциал полуволны непосредственно связан со стандартным потенциалом данной окислительно-восстановительной системы. Значение $E_{1/2}$ зависит от состава фонового электролита в ячейке.

Для количественного определения электроактивных веществ используется прямая пропорциональная зависимость между диффузионным током (или высотой волны) и концентрацией деполяризатора.

Зависимость диффузионного тока I_d от концентрации иона C выражается уравнением Ильковича:

$$I_d = 607 \cdot n \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot \tau^{\frac{1}{6}} \cdot C,$$

где I_d – диффузионный ток; n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции; D – коэффициент диффузии определяемого вещества; m – скорость вытекания ртути из капилляра; τ – время образования одной капли; C – концентрация деполяризатора.

Существенное увеличение чувствительности дает инверсионная вольтамперометрия. Сущность этого метода состоит в выделении определяемого элемента из очень разбавленного раствора на ртутной капле или на графитовом электроде электролизом с последующим анодным

растворением полученной амальгамы. Зависимость силы тока от напряжения при анодном растворении имеет вид характерного пика, глубина которого h пропорциональна концентрации определяемого иона ($h_{min} = k \cdot C$), а потенциал минимума E_{min} определяется природой иона (рис. 4.14):

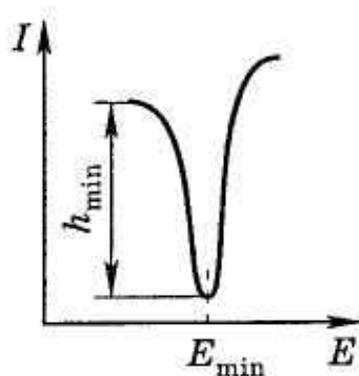


Рис. 4.14. Кривая анодного растворения

Предел обнаружения в методике инверсионной вольтамперометрии на 2-3 порядка ниже предела обнаружения в обычных полярографических методиках. Нижняя граница определения методом инверсионной вольтамперометрии, например, Cu, Zn, Pb, Cd составляет 0,1-1 мкг/л. При определении общего содержания металлов пробу воды вскрывают кислотами или используют ультразвуковую обработку. Свободные ионы металлов определяют непосредственно в пробе без деструкции органических соединений. Содержание ионов металлов, связанных в комплекс, находят как разницу между их общим содержанием и содержанием свободных ионов.

4.4.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА И ФОСФАТОВ

Международный стандарт ИСО 6878 устанавливает спектрофотометрический метод определения соединений фосфора, содержащихся в грунтовых, поверхностных и сточных водах как в растворенном, так и в нерастворенном состоянии. Сущность метода заключается во взаимодействии ионов ортофосфата с раствором кислоты, содержащей ионы молибдата и сурьмы, с образованием комплекса молибдосурьянофосфорной кислоты. Затем проводят восстановление комплекса аскорбиновой кислотой до образования интенсивно окрашенного комплекса молибденовой сини.

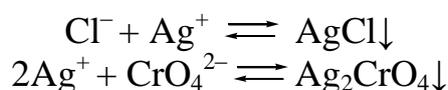
Фосфорорганические соединения превращают в ортофосфаты минерализацией пробы воды кипячением с персульфатом калия в течение 30-90 минут.

Определению мешают кремний, мышьяк, сероводород, фториды, нитриты, железо(II), хром(III,VI).

4.4.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ

Почти все природные и сточные воды, дождевая вода содержат хлорид-ионы. Их концентрация может меняться в широких пределах от нескольких миллиграммов на литр до весьма высоких концентраций в морской воде. Метод определения содержания хлоридов, установленный международным стандартом ИСО 9297, а также национальным стандартом ISO 9297:1989, MOD ДСТУ 4079-2001 «Якість води. Визначення загального вмісту хлоридів титруванням нітратом срібла із застосуванням хромату як індикатора (метод Мора)». Метод пригоден для непосредственного определения 5-150 мг/л хлоридов. При большей концентрации пробу разбавляют.

Напомним, что при аргентометрическом титровании по методу Мора в точке конца титрования образуется кирпично-красный осадок хромата серебра:



Титрование с хроматом в качестве индикатора проводится в нейтральной или слабощелочной среде, когда рН раствора больше 6,5, но меньше 10,5. В более кислой среде происходит протонирование хромата ($\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCrO}_4^-$) и чувствительность индикатора падает, а в более щелочных растворах оксид или гидроксид серебра может выпадать ранее хромата.

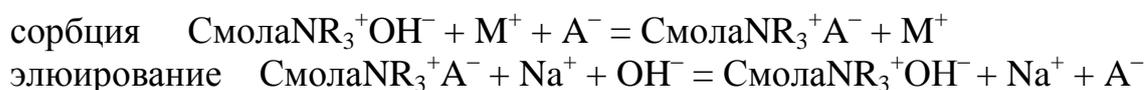
4.4.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ. ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Наряду с методами определения индивидуальных неорганических анионов международные стандарты предусматривают методы одновременного определения неорганических анионов в водах. Так, ИСО 10304-1 устанавливает метод определения фторидов, хлоридов, нитритов, нитратов, ортофосфатов, бромидов и сульфатов в слабозагрязненных водах (питьевой, дождевой, грунтовой и поверхностной в следующих рабочих диапазонах концентраций (в мг/л): F^- 0,01-10; Cl^- 0,1-50; NO_2^- 0,05-20; PO_4^{3-} 0,1-20; Br^- 0,05-20; NO_3^- 0,1-50; SO_4^{2-} 0,1-100. Сущность метода заключается в разделении анионов на ионообменной колонке, преобразовании элюента в соединения с низкой электропроводностью на

подавляющей колонке и детектировании электропроводности разделяемых ионов.

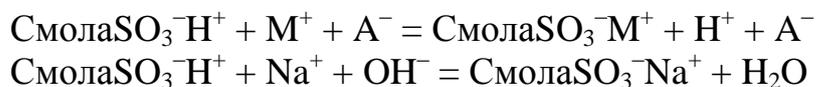
Все изложенные стадии в совокупности составляют сущность ионообменной хроматографии. Разделяющая (аналитическая) колонка наполнена анионообменником (при определении анионов), который представляет собой частицы полимерной смолы с привитыми функциональными группами, либо частицы мелкопористого силикагеля, покрытые ионообменной пленкой, либо мелкие частицы ионообменников. В качестве ионообменных смол обычно используют сополимеры стирола и дивинилбензола с привитыми функциональными группами и полиметакрилаты.

Если соль МА разделяется на анионообменнике, то в качестве элюента используется NaOH:



На выходе из разделяющей колонки будет выходить раствор смеси МА и NaOH.

Этот раствор далее пропускают через подавляющую колонку, которая заполнена катионообменником:



Таким образом, NaOH переходит в H₂O, а определяемый анион – в кислоту HA, которая в свою очередь, регистрируется кондуктометрическим детектором. Подавляющая колонка становится со временем непригодной для использования (ввиду постепенной потери своих реакционных групп), а потому ее следует периодически регенерировать, например, раствором HCl.

Блок схема ионного хроматографа представлена на рис. 4.15.

Для определения анионов методом ионной хроматографии в качестве подвижной фазы часто используют обладающую низкой электропроводностью смесь NaHCO₃ + Na₂CO₃, которая превращается в угольную кислоту. Такие анионы, как F⁻, Cl⁻, I⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, SCN⁻, IO₃⁻, ClO₄⁻, а также органические кислоты и их соли можно определять всего за несколько минут даже при их концентрациях в образце, не превышающей ppm и менее.

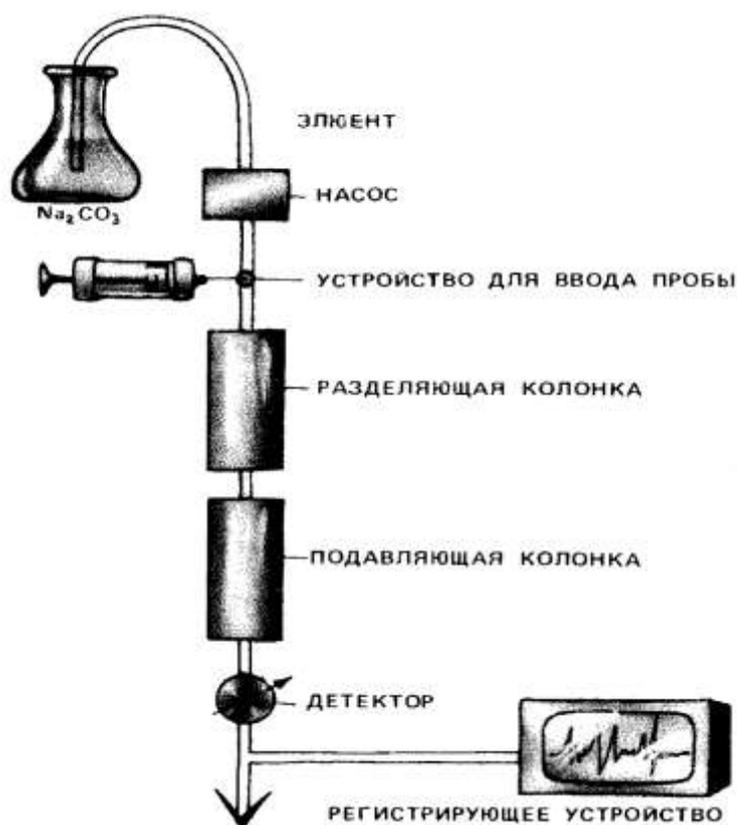


Рис. 4.15. Блок-схема ионного хроматографа

4.5. КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ

Приоритетные органические загрязнители вод:

- пестициды;
- нефтепродукты, минеральные масла;
- красители;
- ПАВы, которые легко проникают через мембраны живого организма и нарушают регуляцию внутриклеточных процессов;
- фенолы;
- полихлорированные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ).

К ПАУ относятся, например, диоксины (ТХДД – тетрахлордibenзодиоксин, ТХДФ – тетрахлордibenзофуран). В отличие от других ядов, они не подавляют активность ферментов, наоборот, стимулируют ее. Диоксины характеризуются длительным периодом скрытого действия.

Отличительной особенностью экоаналитического контроля органических соединений в водах является то, что близкие по свойствам и по величинам ПДК соединения определяются группой, вместе. Например, нефтепродукты, синтетические анионные ПАВ, неионогенные ПАВ, катионные ПАВ.

И еще одна особенность. 90% органических веществ определяются после их предварительного концентрирования. Большой проблемой современной экоаналитической химии является разработка методов предварительного концентрирования органических веществ, которые не вызывают изменения состава извлекаемых токсикантов.

Используемые в настоящее время методы концентрирования органических веществ при анализе вод обобщены в табл. 4.10.

Таблица 4.10. Методы концентрирования органических загрязнителей вод

Классы веществ	Прямое определение	Метод концентрирования			
		экстракция	сорбция	газовая экстракция	другие методы
Летучие галогенуглеводороды	+	+++	±	++++	±
ПАУ	—	+++	+++++	—	—
Полихлордифенилы	—	++++	+++++	—	+
Фенолы	+	++++	+++	—	+
Ароматические углеводороды	±	++	++	++++	++
N-Нитрозамины	±	±	+++++	—	±
Карбоновые кислоты	±	++++	+++++	—	±

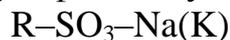
Обозначения:

- «—» почти не применяется;
- «±» применяется редко, менее 5% анализов;
- «+» примерно 10% анализов;
- «++» 15-20% анализов;
- «+++» 25-35% анализов;
- «++++» 35-45% анализов
- «+++++» более 45% анализов

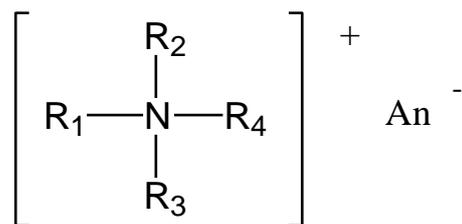
4.5.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (ПАВ)

Поверхностно-активные вещества – высокомолекулярные соединения, концентрирующиеся на поверхности раздела фаз, вызывая снижение поверхностного (межфазного) натяжения.

Анионоактивные ПАВы – сульфаты и сульфонаты:

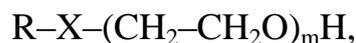


Катионные ПАВы:



$R_1 - C_{12}-C_{18}$; R_2, R_3, R_4 – метильный, этильный или фенильный радикалы; $An^- - Cl^-, Br^-, I^-$.

Неионогенные ПАВы:



где R – алкильный радикал; X – атомы O, S или группы $-COO-$, $-CONH-$

ПАВы в водах определяют либо сразу после отбора проб либо консервируют добавлением 2-4 мл хлороформа на 1 литр и хранят при температуре 3-5°C.

Стандартными являются несколько методов определения:

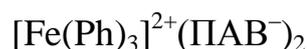
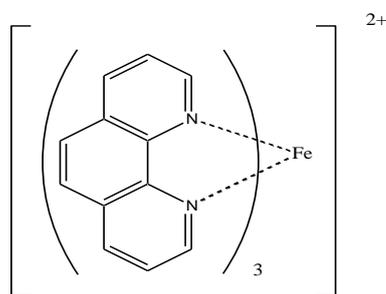
- титриметрический;
- полярографический;
- спектрофотометрический.

Международный стандарт ИСО 7875 предусматривает экстракционно-фотометрический метод определения анионных ПАВ, которые часто входят в состав синтетических моющих средств. Сущность метода заключается в образовании в щелочной среде ассоциатов анионных ПАВов с метиленовым синим и экстракции этих ассоциатов хлороформом с последующей обработкой хлороформного экстракта кислотой:



Экстракт фотометрируют при 650 нм. Сам метиленовый синий в хлороформе не растворяется. Экстракцию ионного ассоциата проводят при $pH = 10$. Определению мешают S^{2-} , SO_3^{2-} и другие вещества, которые восстанавливают метиленовый синий, их предварительно окисляют. Определению мешают также катионные ПАВы.

Современной модификацией этого метода является использование отражательной спектроскопии. Анионные ПАВы образуют ионные ассоциаты с катионом ферроина:



ферроин (Ph)

ионный ассоциат

Далее следует сорбция этого ионного ассоциата, а затем конечное определение методом диффузного отражения. В отражательной спектроскопии используется рассеяние света – распространение излучения от поверхности непрозрачного тела во всех направлениях. Рассеяние света будет равномерным, если частицы рассеивающих центров находятся близко друг к другу, как в случае тонкодисперсных порошков. Возникающее при этом явление называется диффузным отражением. Его мерой служит отношение интенсивностей рассеянного (I) и падающего (I_0) излучения:

$$R = \frac{I}{I_0}$$

В основе количественных определений лежит функция Кубелки–Мунка $F(R)$:

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{\varepsilon_\lambda \cdot C}{S},$$

где K – коэффициент поглощения, который равен произведению коэффициента поглощения на концентрацию поглощающих частиц; S – коэффициент рассеяния. Таким образом, величина $F(R)$ прямо пропорциональна концентрации. Это уравнение справедливо для толстых непрозрачных слоев, например, слоев тонкодисперсных кристаллических порошков толщиной не менее 1 мм. Значение ε_λ находят путем градуировки.

Спектр диффузного отражения подобен спектру поглощения вещества в растворе. Эти спектры можно непосредственно использовать для идентификации твердых непрозрачных окрашенных образцов – пигментов, порошков, слоев краски, поверхностей металлов. Спектр представляют в координатах « R от λ » или « K/C от λ ».

4.5.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ЛОС). ДЕТЕКТОРЫ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

К ЛОС относят обычно хлорированные, фторированные, бромированные и иодированные главным образом неароматические углеводороды, содержащие от 1 до 6 атомов углерода и с температурой кипения, как правило, от 20 до 180°C. К ЛОС относятся, например, дихлордифторметан, хлорметан, винилхлорид, хлористый этил, дихлорметан, дихлорэтан, толуол, хлорбензол, этилбензол, ксилол, стирол, кумол, трихлорбензол и др. Многие из ЛОС включены в состав списка приоритетных загрязнителей в странах ЕС.

Все ЛОС анализируются методом капиллярной газовой хроматографии. Однако способы пробоподготовки при определении ЛОС в водах могут быть разными; различаются и способы детектирования примесей.

Для извлечения загрязняющих веществ из воды применяют три основных способа:

- жидкостная экстракция;
- твердофазная экстракция;
- газовая экстракция (стрипинг).

В первом случае ЛОС извлекают из проб воды экстракцией органическими растворителями, а полученные затем экстракты концентрируют упариванием. Это универсальный метод, но его лучше использовать для извлечения малолетучих соединений, например, хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов.

Второй способ – твердофазная экстракция – заключается в прокачивании анализируемой воды через патрон с сорбентом (чаще всего, модифицированным силикагелем или полимерными смолами – амберлитами), которые затем высушивают, экстрагируют дихлорметаном и полученный экстракт концентрируют перед анализом.

Третий способ – газовая экстракция – основан на продувке воды инертным газом с последующим улавливанием примесей на твердом сорбенте. Продуваемый через пробу воды инертный газ (азот или гелий) захватывает ЛОС, которые затем улавливают на таких сорбентах, как тенакс или активный уголь, или конденсируют в криогенной ловушке.

Международный стандарт ИСО 6468 устанавливает газохроматографический метод определения некоторых инсектицидов, полихлорированных бифенилов и хлорбензолов в воде. Сущность метода заключается в предварительном экстракционном концентрировании определяемых органических соединений пентаном, гексаном, петролейным эфиром и др. с последующим их определением на газовом хроматографе с электрозахватным детектором. Подвижной фазой

служит гелий. Колонка капиллярная длиной несколько десятков метров. В колонку вносят экстракты, содержащие ЛОС. Количественное определение проводят либо методом градуировочного графика, либо методом внешнего стандарта. Готовят два стандартных раствора определяемых компонентов, одинаковые их количества вводят в хроматограф и определяют площади пиков (или высоту) каждого компонента S_1 , S_x и S_2 . Далее по двум ограничивающим точкам или по большему числу точек строят зависимости площади пика от содержания определяемого компонента в стандартных растворах (градуировочный график).

ДЕТЕКТОРЫ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1. Детектор по теплопроводности (катарометр)

Чувствительными элементами в катарометре являются нагретые нити (филаменты) из ряда металлов (платина, вольфрам, сплав вольфрам-рений и др.), помещенные в специальные камеры, продуваемые газом-носителем. Филаменты включены в плечи моста Уинстона. Через сравнительную камеру проходит поток чистого газа-носителя, через рабочую камеру — газ-носитель с примесями разделяемых соединений. Сопротивление нитей зависит от температуры. При изменении состава газа в рабочей камере теплопроводность его изменяется, изменяется теплопередача от нити к стенкам камеры, температура нити и, следовательно, сопротивление нити по сравнению с сопротивлением нити в сравнительной камере. Происходит разбаланс моста, возникает сигнал на нулевой линии. Устройство катарометра представлено на рис. 4.16.

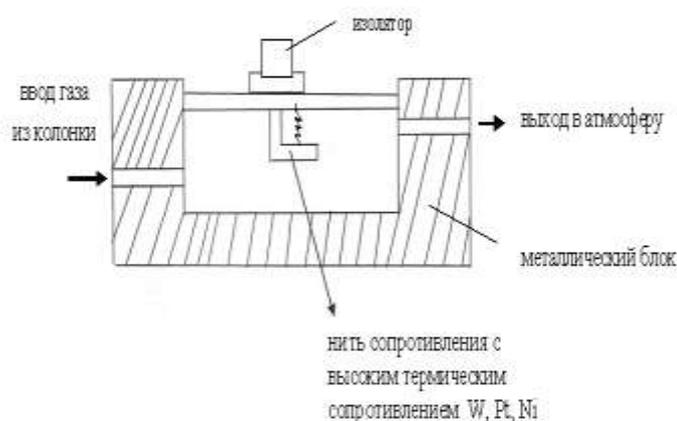


Рис. 4.16. Детектор по теплопроводности

В полость металлического блока помещена спираль из металла с высоким термическим сопротивлением (W, Pt, Ni). Через спираль проходит постоянный ток, в результате чего она нагревается. Если спираль обмывает чистый газ-носитель, ее температура постоянная. Если газ-носитель содержит примеси, то меняется теплопроводность

газа и соответственно температура спирали. Это приводит к изменению сопротивления нити, которое измеряют с помощью моста Уитстона. Газ-носитель – это газ с максимально возможной теплопроводностью – He, H₂.

2. Детектор электронного захвата

Это ячейка с двумя электродами (ионизационная камера), в которую поступает газ-носитель, прошедший через хроматографическую колонку (рис. 4.17). В камере он облучается постоянным потоком β-электронов, т.к. один из электродов изготовлен из материала, являющегося источником излучения (⁶³Ni, ³H, ²²⁶Ra). Наиболее удобный источник излучения – титановая фольга, содержащая адсорбированный тритий. Газ-носитель ионизируется под действием потока частиц от радиоактивного источника

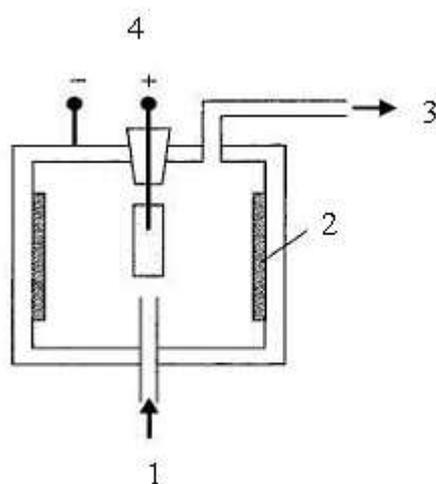


Рис. 4.17. Схема электронно-захватного детектора:

1 – ввод газа; 2 – источник излучения; 3 – вывод в атмосферу; 4 – электроды

Концентрацию образующихся электронов измеряют с помощью системы электродов, подобной использующейся в пламенно-ионизационном детекторе. Поддерживается постоянная концентрация электронов. При попадании в камеру молекул разделяемых веществ, они захватывают свободные электроны с образованием стабильных анионов:



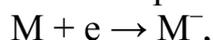
Ток между электродами уменьшается пропорционально концентрации этого вещества. Этот детектор дает отклик на соединения, содержащие галогены, фосфор, серу, нитраты, свинец, кислород, металлоорганические соединения. На большинство углеводородов он не реагирует.

Электронно-захватный детектор предназначен для анализа веществ, обладающих электронным сродством, в частности галогенно-органических соединений. Полезный сигнал детектора — это уменьшение начального тока, однозначно связанного с количеством анализируемого соединения.

В ионизационной камере детектора помещается радиоактивный источник (например, ^{63}Ni). Под воздействием радиации молекулы газа-носителя (азот, аргон, гелий) ионизируются с высвобождением электрона:



В камере между электродами приложено напряжение, фоновый ток создается в основном электронами, т.к. их подвижность на три порядка выше, чем подвижность ионов. Кроме того, большая часть ионов рекомбинирует, не доходя до электродов. При попадании в ячейку детектора соединений, обладающих сродством по отношению к электрону, происходит захват ими свободных электронов:



что приводит к снижению начального фонового тока.

Детектор электронного захвата обладает высокой ионизационной эффективностью. В газе-носителе недопустимо присутствие кислорода, влаги и др. соединений, снижающих количество электронов или их подвижность. Предел детектирования детектора на два-три порядка ниже пламенно-ионизационного, он сильно зависит от числа и положения атомов галогенов в молекулах.

3. Пламенно-ионизационный детектор (ПИД)

Пламенно-ионизационный детектор (ПИД) основан на ионизации органических соединений в пламени водорода. Устройство детектора представлено на рис. 4.18.

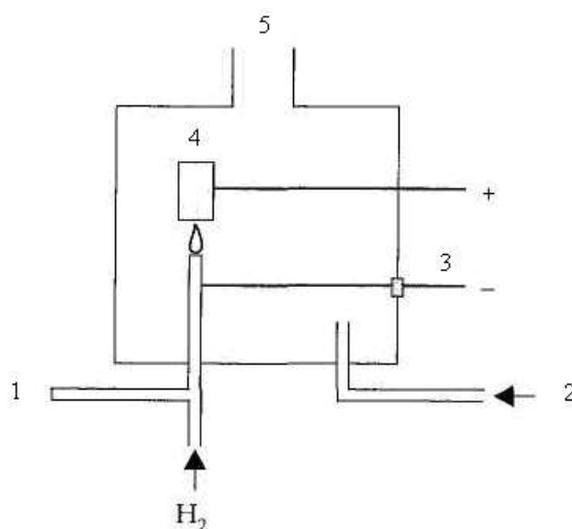


Рис. 4.18. Схема пламенно-ионизационного детектора:

1 – ввод газа из колонки; 2 – ввод воздуха; 3 – катод; 4 – собирающий электрод; 5 – вывод в атмосферу

Выходящий из колонки газ смешивается с H_2 и поступает в форсунку горелки детектора. Образующиеся в пламени ионизированные частицы заполняют межэлектродное пространство, в результате чего сопротивление снижается, ток резко усиливается. Т.е. концентрацию ионов определяют, измеряя проводимость пламени. ПИД реагирует практически на все соединения, кроме H_2 , инертных газов, O_2 , N_2 , оксидов азота, S, C, а также H_2O . Этот детектор чувствителен только к соединениям, ионизирующимся в пламени, т.е. к соединениям с C-C и C-H связями.

Точный механизм ионизации не выяснен. С использованием масс-спектрометрии проведено исследование и обнаружено, что механизм ионообразования связан с термодеструкцией и последующей хемоионизацией.

В ПИД одним из электродов служит горелка, второй электрод – коллектор – располагается над горелкой. Малые токи (10^{-9} – 10^{-12} А) усиливаются, т.к. шумы самого детектора малы. Из-за высокой чувствительности, большого диапазона линейности ПИД стал наиболее распространенным детектором.

4. Термоионный детектор (ТИД)

ТИД селективен к N- и P-содержащим соединениям за счет введения в пламя водорода паров солей щелочных металлов (K, Na, Rb и Cs). Скорость введения паров щелочных металлов должна быть стабилизирована. ТИД чувствителен к стабильности поддержания скорости водорода, воздуха и газа-носителя. Селективность ТИД к N- и P-органическим соединениям по сравнению с ПИД — порядка 10^2 – 10^3 .

5. Пламенно-фотометрический детектор (ПФД)

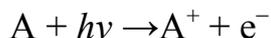
ПДФ селективен к S- и P-содержащим соединениям, при сжигании которых в пламени, обогащенном водородом, по сравнению с ПИДом, излучаемый свет от этих элементов направляется на фотоумножитель через специальные фильтры (394 нм для S и 526 нм для P).

Особенности детектора:

- чувствительность ПФД к S-и P-содержащим соединениям тем больше, чем выше содержание этих элементов в соединениях;
- сигнал к P-содержащим соединениям пропорционален концентрации этого вещества в газе-носителе;
- сигнал к S-содержащим соединениям пропорционален логарифму потока вещества.

6. Фотоионизационный детектор (ФИД)

В ФИДе ионизация анализируемых соединений происходит за счет УФ-излучения в специальной камере с двумя электродами. При фотоионизации молекулы анализируемых соединений диссоциируют на ион и электрон:



Образуемые ионы собираются электродами. Ионизируются только те соединения, потенциал которых ниже энергии фотонов. В зависимости от лампы энергия фотонов может быть 9,5; 10,2 и 11,7 эВ. ФИД как и ПИД обладает высокой чувствительностью ко всем органическим соединениям. К ароматическим соединениям ФИД имеет в 10–50 раз большую чувствительность, чем ПИД. В отличие от ПИД фотоионизационный детектор может регистрировать H_2S , PH_3 , NH_3 , AsH_3 и др.

7. Масс-спектрометрический детектор (МСД)

В последние годы достигнут прогресс в создании небольших настольных МСД для газовых хроматографов. В настоящее время этот высокочувствительный детектор — самый совершенный прибор для идентификации неизвестных веществ. Имеется библиотека относительных масс для более 250 тысяч соединений. МСД обычно включает вакуумный насос, ионный источник и систему обработки. Для газовых хроматографов используются в основном два вида ионизации: электронный удар и химическая ионизация.

В качестве анализатора ионов могут применяться магнитные, квадрупольные и ионные ловушки, анализаторы ионно-циклотронного резонанса, с двойной фокусировкой (магнитные и электростатические), времяпролетные.

В качестве детектора, регистрирующего пучки ионов, используются электронный и фотоэлектронный умножитель, коллектор Фарадея, плоская электронная матрица.

МСД — ионизационный деструктивный потоковый детектор, универсальный и одновременно селективный, т.к. всегда можно найти массу, типичную только для данного соединения. При исследовании МСД в режиме детектирования отдельных ионов чувствительность его очень высока (в 1000 раз больше, чем в режиме сканирования) около 10^{-13} г. Международный стандарт ионизации 70 эВ ($1,1 \cdot 10^{-17}$ Дж) общепризнан, на многих современных хромото-масс-спектрометрах предусмотрен только такой фиксированный режим ионизации. Создана библиотека масс с этим источником ионизации.

4.5.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Нефть – это смесь углеводородов с небольшой примесью кислородных, сернистых, азотистых и других соединений. Нефть в аналитическом смысле как объект анализа – это неполярные и малополярные углеводороды, растворимые в гексане и не сорбирующиеся оксидом алюминия.

Химический состав нефти значительно варьируется, в зависимости от места добычи. Различают нефти:

а) парафиновые (нефть в основном содержит алканы). Например, канадская нефть в основном содержит предельных углеводородов фракции от C_6H_{14} до $C_{13}H_{28}$;

б) нафтеновые (Баку). Содержат в своем составе циклопарафины с 5 и 6 углеродными атомами в цикле;

в) ароматические (Урал). Нефть содержит значительные количества бензола, толуола, ксилола и их производных.

Разгонка нефти дает несколько фракций: 1 – бензин (30-180°C); 2 – керосин (180-300°); 3 – мазут (остаток от перегонки). К нефтепродуктам относят все виды топлива, растворители и смазочные масла, исключая тяжелые смолы и асфальтены. Нефтепродукты делят на:

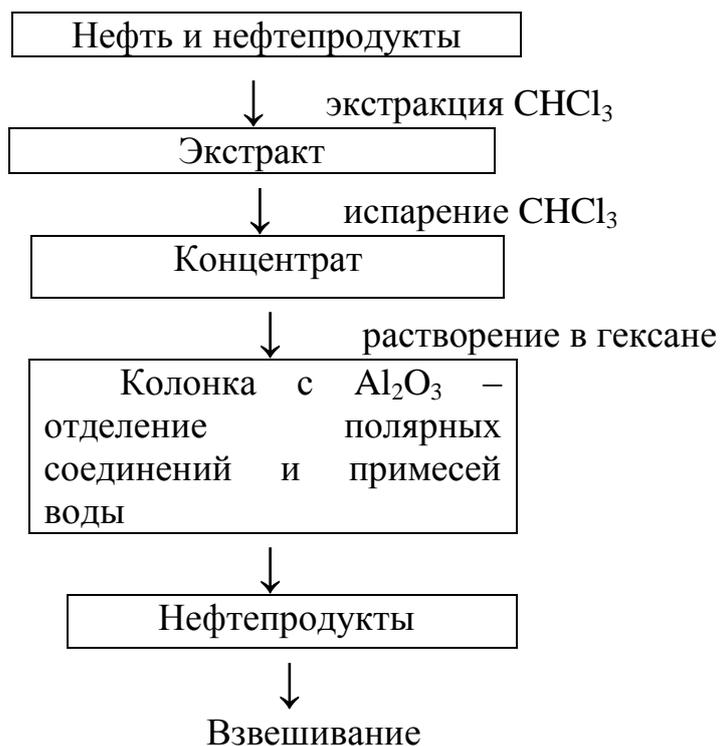
- легкие (бензины, керосины, дизтопливо, конденсат);
- нефти и тяжелые нефтепродукты (мазут, смазочные масла и битумы).

Пробы воды для определения нефтепродуктов отбирают или батометрами с борта судна или с поверхности моря экраным устройством (сетка из нержавеющей стали с ячейками до 1 мм², закрепленная на раме), или устройством с пластинами из поглощающих или адгезирующих нефтепродукты материалов (поролон, тефлон). Возможен и способ черпания. Предварительно все пробоотборные устройства промывают гексаном, в том числе и трос, к которому пробоотборное устройство прикреплено. С сетки нефтепродукты смывают гептаном, опуская ее в металлическую ванночку или кювету, заполненную растворителем.

Международный стандарт ИСО 9377 устанавливает два метода определения суммарного содержания нефтяных углеводородов в воде (углеводородного индекса – гравиметрический и ИК-спектроскопический после экстракции растворителем. Стандарт не рекомендует применять для экстракции четыреххлористый углеводород из-за его токсичности.

Сущность гравиметрического метода заключается в экстракции углеводородов хлороформом, очистке экстракта и его взвешивании. Этот метод относится к арбитражным и позволяет определить сумму неполярных и малополярных углеводородов. Основные стадии анализа можно представить схемой:

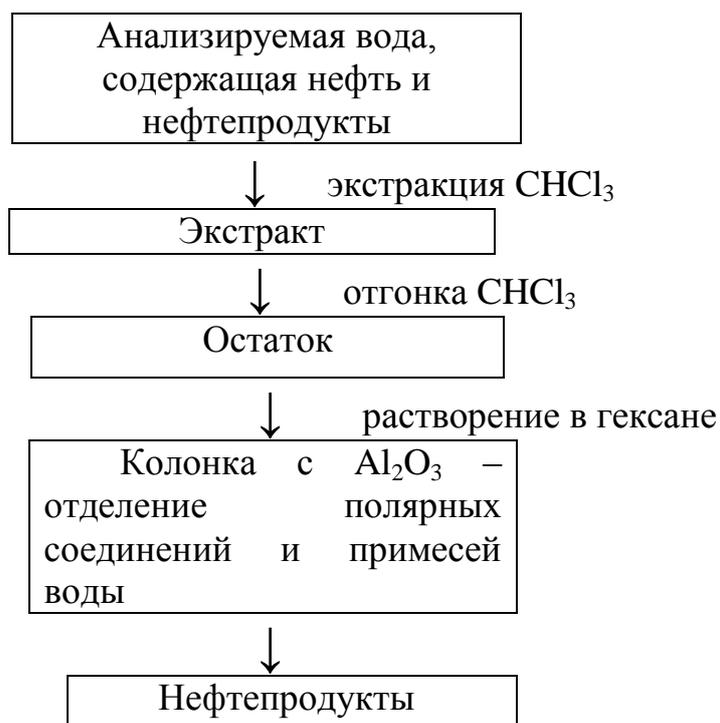
3 – 3,5 л воды

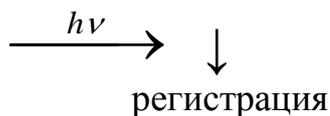


Преимуществом гравиметрического метода является отсутствие необходимости стандартных растворов.

Люминесцентно-хроматографический метод позволяет определять в водах сумму неполярных и малополярных углеводородов. Сущность метода заключается в отделении нефтепродуктов от полярных углеводородов и примесей воды с последующей регистрацией люминесценции нефтепродуктов на флуориметре.

Основные стадии анализа можно представить схемой:





регистрация
люминесценции на флуориметре

Для градуировки необходим стандартный раствор нефтепродуктов. В качестве последнего используют смесь Симарда или смесь ГОИН.

Унифицированной методикой определения нефтепродуктов в водах, в том числе и в морских, наиболее часто используемой в Евросоюзе, является ИК спектроскопическое определение после предварительной экстракции углеводородов. Отобранную пробу объемом не менее 1 л помещают в сосуд для проведения экстракции. Затем проводят экстракцию и очистку органической фазы согласно методике, описанной в гравиметрическом методе. Концентрат помещают в кювету ИК-спектрометра и снимают ИК-спектр в диапазоне $2400-3600\text{ см}^{-1}$. Измеряют величину пиков поглощения при 2930 см^{-1} (колебания CH_2), 2960 см^{-1} (колебания CH) и 2860 см^{-1} (колебания CH_3).

Чувствительность метода $0,1\text{ мг/л}$ нефтепродуктов. Метод избирательный. Современная тенденция развития этого метода заключается в замене дифракционной ИК-спектроскопии на ИК-Фурье-спектрометрию. Этот метод в 10-100 раз более чувствителен.

В обычных ИК-спектрометрах с волновой дисперсией спектр регистрируется последовательно. Спектрометр с Фурье-преобразованием позволяет сразу получить всю информацию в форме интерферограммы. Для получения спектра в таких спектрометрах используют не монохроматор, а интерферометр Майкельсона. Его градуировка по абсолютным значениям волновых чисел проводится с использованием лазера. В учебнике *Г. Кристиан. Аналитическая химия (М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009)* приводится принцип работы интерферометра (рис. 4.19).

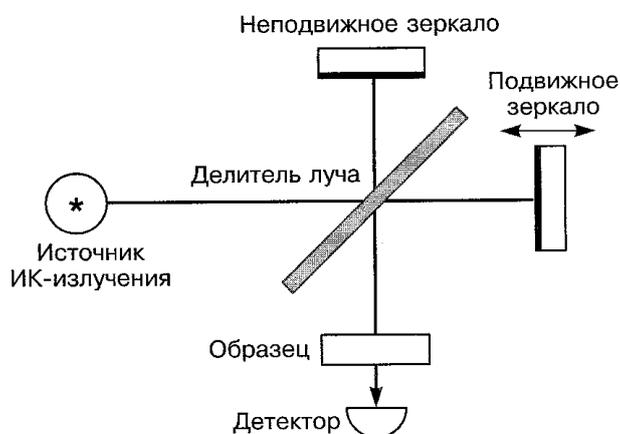


Рис. 4.19. Схема интерферометра для ИК-фурье-спектрометра

Излучение от обычного источника делится на два луча светоделителем; один луч попадает на неподвижное зеркало, а другой – на подвижное. Когда лучи отражаются, они слегка смещаются по фазе относительно друг друга, так как проходят разные расстояния до зеркал из-за движущегося зеркала. В результате, при их объединении, возникает интерференционная картина (для всех длин волн) до прохождения лучей через образец. Через образец проходит излучение всех длин волн одновременно. Интерференционная картина изменяется во времени, поскольку зеркало непрерывно движется (удаляется и приближается) с постоянной линейной скоростью. В результате поглощения излучения образцом возникает спектр с временной разверткой, называемый интерферограммой (зависимость интенсивности поглощения от разности хода двух лучей).

Типичная интерферограмма показана на рис. 4.20. Высокий пик соответствует ситуации, когда два зеркала находятся на одинаковых расстояниях от светоделителя. Эта часть интерферограммы называется точкой нулевой разности хода. По обе стороны от нее интенсивность быстро падает из-за интерференции.

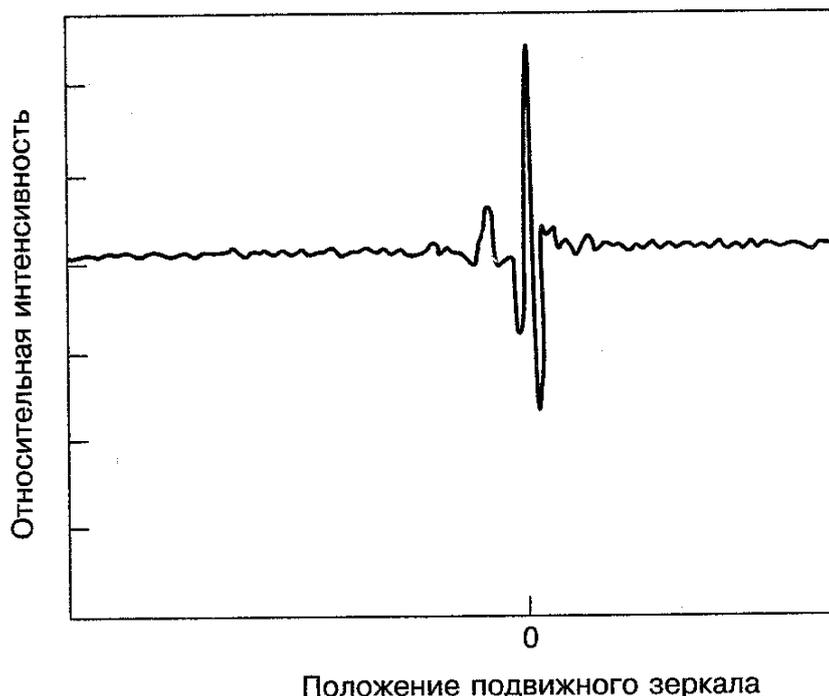


Рис. 4.20. Типичная интерферограмма. В точке «0» оба зеркала интерферометра находятся на одинаковых расстояниях от делителя

С помощью компьютера такой сигнал преобразуется в частотный спектр посредством математической операции, называемой

преобразованием Фурье (отсюда название Фурье-спектрометр). В результате получается традиционный ИК-спектр.

Фурье-ИК-спектрометр позволяет в газовой фазе идентифицировать CO, CO₂, NO, NO₂, N₂O, SO₂, CH₄, NH₃, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, пары органических растворителей. Не регистрируются только инертные газы, O₂, N₂.

Разработаны приборы-автоматы для быстрого и точного определения нефтепродуктов в водах. Например, инфракрасный анализатор нефтепродуктов ИКАН-1 предназначен для оперативного определения в природных и сточных водах содержания нефтепродуктов и других веществ, имеющих полосы поглощения в области спектра 2,0-3,5 мкм. В основу работы анализатора положен экстракционно-фотометрический метод. Анализатор используется на предприятиях топливно-энергетического комплекса, в том числе на нефтеперерабатывающих заводах, нефтебазах, автохозяйствах; на химических и нефтехимических производствах; при разведочном бурении на нефть и газ; в лабораториях экологического контроля. В приборе использован высокочувствительный пироэлектрический приемник; измерение концентраций нефтепродуктов проводят по коэффициенту факторизации и стандартному раствору за счет встроенной микропроцессорной системы.

Анализатор «ФЛЮОРАТ АЕ-2» предназначен для непрерывного автоматического контроля содержания нефтепродуктов в водных средах. В приборе по хромато-мембранной технологии осуществляется концентрирование растворенных нефтепродуктов в органической фазе, после чего измеряется интенсивность её флуоресценции, которая пропорциональна концентрации нефтепродуктов. Оптическая схема возбуждения и регистрации интенсивности люминесценции обеспечивает высокую чувствительность измерений в УФ-диапазоне спектра. В гидравлической схеме анализатора для отбора и доставки пробы применены управляемые мембранные насосы и электромагнитные клапаны. Обеспечение заданных аналитических характеристик анализатора достигается за счет экстракционного концентрирования нефтепродуктов, спектральных характеристик оптической схемы, стабильности потоков водной пробы и органического растворителя по гидравлическому тракту для воспроизведения условий измерений.

Анализатор «Концентратомер КН 2м» предназначен для измерения массовых концентраций нефтепродуктов в питьевых, природных и сточных водах, почвах и донных отложениях; жиров в природных и сточных водах; неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) в питьевых, природных и сточных водах; углеводородов в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах.

В основу работы прибора анализатора нефтепродуктов положен ИК спектроскопический метод определения нефтепродуктов, жиров и НПАВ в

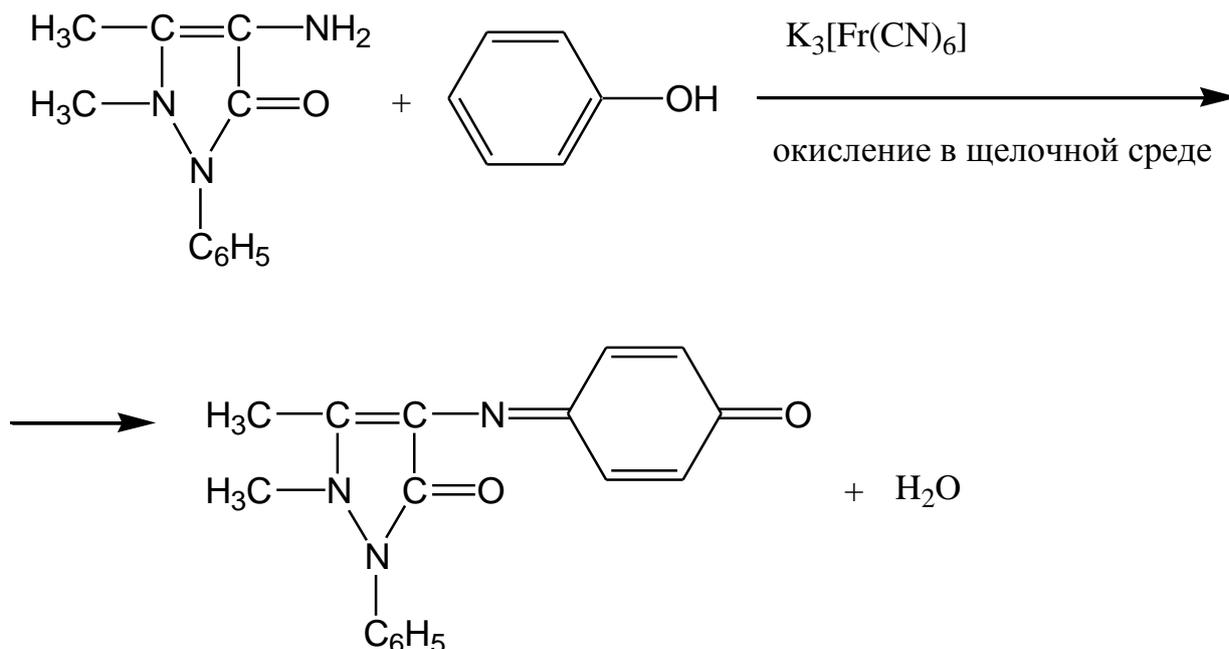
четырёххлористом углероде в инфракрасной области спектра при длине волны 3,42 микрометра. Диапазон измерений массовых концентраций нефтепродуктов, жиров и НПАВ в четырёххлористом углероде составляет от 0 до 250 мг/дм³. Определяемое значение массовой концентрации нефтепродуктов (в мг/дм³): в водах – 0,02-1000; в почвах 50-100000; жиров в водах – 0,1-100; НПАВ в водах – 0,05-1,00; углеводородов в воздухе – 1-500.

Идентификацию индивидуальных углеводородов в водах проводят методом газовой хроматографии. Пробоподготовка аналогична описанной выше. Экстракцию проводят гексаном, экстракт очищают на колонке с оксидом алюминия. Очищенный экстракт микрошприцем вводят в нагретый до 350°C испаритель газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором. Разделение углеводородов осуществляется на колонке из нержавеющей стали (1,8 м х 3 мм), заполненной насадкой, содержащей дексил на хромосорбе. Температура колонки программируется от 110 до 330°C. Газ-носитель – гелий. Для количественных определений используют стандартные образцы различных типов нефтепродуктов. Так, стандартный образец бензина А-76 содержит углеводороды C₆-C₁₂ с температурой кипения 45-150°C, керосина осветительного – C₈-C₁₆ с температурой кипения 60-200°C, топочного мазута марки «40» – углеводороды C₁₄-C₃₈ с температурами кипения 150-330°C и т.д.

4.5.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ. ФЕНОЛЬНЫЙ ИНДЕКС

В воде, как правило, содержатся различные фенольные соединения. Термин «фенольный индекс» включает только те фенолы, которые вступают в реакцию с 4-аминоантипирином и в присутствии гексацианоферрата(III) калия или персульфата аммония при рН = 10 образуют окрашенные соединения. Процентный состав присутствующих в анализируемой пробе воды различных соединений фенольного ряда непредсказуем.

Поэтому методика, рекомендуемая в международном стандарте ИСО 6439 позволяет получить общую оценку загрязнения воды фенолами, содержащими в пара-положении карбоксильную, гидроксильную, метоксильную группу, галогены, а также сульфогруппу. Все эти фенолы дают окрашенные соединения с 4-аминоантипирином:



Практически не реагируют с 4-аминоантипирином *p*-крезол и те пара-замещенные фенолы, в которых замещенными группами являются алкил-, арил-, нитро-, бензоил-, нитрозо- и альдегидные группы. Пара-замещенные фенолы, в которых замещающие группы карбоксил-, галоген-, метоксил и сульфогруппы, реагируют с 4-аминоантипирином в несколько менее щелочной среде при $\text{pH} \approx 8$.

Определению мешают окислители, например, свободный хлор или гипохлориты. Их надо удалить в самом начале, при отборе пробы, добавлением в избытке соли железа(II) или арсенита натрия. Мешают также большие количества нефтепродуктов и смол (они могут также содержать фенолы). При их присутствии рекомендуется проводить предварительную экстракцию указанных веществ четыреххлористым углеродом из щелочных растворов.

Влияние других мешающих веществ устраняется предварительной отгонкой летучих с паром фенолов. После предварительной дистилляции ИСО 6439 предусматривает:

метод А – прямое фотометрическое определение. Этот метод позволяет измерить фенольный индекс в исследуемых пробах, которые содержат более чем 0,1 мг/л в водной фазе, с использованием фенола как стандарта;

метод В – включает экстракцию фенолов хлороформом.

Международный стандарт ИСО 14402 устанавливает фотометрический метод определения фенольного индекса проточным анализом.

Селективный анализ фенольного загрязнения воды проводят газохроматографическим методом по ИСО 8165 с предварительным экстракционным концентрированием диэтиловым эфиром.

Литература

1. Набиванец Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. – Київ: Наукова думка, 2007. – 455 с.
2. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Карабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища: Підручник. – К.: Либідь, 1996. – 304 с.
3. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологическая аналитическая химия. – С.-Пб.: Анатолия, 2002. – 464 с.
4. Отто М. Современные методы аналитической химии. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.
5. Фомин Г.С. Вода: Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Энциклоп. справ./ Г.С. Фомин; Отв. ред. С.А. Подлепа. - 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Протектор, 1995. – 624 с.
6. Фомин Г.С. Вода: Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Энциклоп. справ./ Г.С. Фомин; Отв. ред. С.А. Подлепа. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Протектор, 2000. – 484 с.
7. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. – С.-Пб.: Анатолия, 2002. – 464 с.
8. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов. – М.: Химия, 1996. – 319 с.
9. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 270 с.
10. Практика реалізації основних положень і вимог законодавства України в сфері лабораторного контролю довкілля / Під ред.. С.В. Третьякова. – Донецьк: Державне управління екології та природних ресурсів в Донецькій області. – Донецька філія ДПЕК Мінекоресурсів України, 2004. – 216 с.
11. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. – С.-Пб.: ТЕЗА, 1999. – 623 с.
12. Томпсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно связанной плазмой. – М.: Недра, 1988. – 288 с.
13. Высокочастотный индуктивно-связанный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе: Сборник научных трудов / Отв. ред. Х.И. Зильберштейн. – Л.: Наука, 1987. – 223 с.
14. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Каковы возможности атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой в экологическом контроле вод? Какие компоненты он позволяет определять? В чем его преимущества и недостатки?

2. Предложите методы определения в водах pH, жесткости, нефтепродуктов, ртути, цинка.

3. Что называют свободным, связанным и общим хлором? Каковы методы их определения в водах?

4. Приведите примеры катионоактивных, анионоактивных и неионогенных ПАВ. Какие методы их определения Вы знаете?

5. Какие методы определения нефтепродуктов в воде Вам известны? На чем они основаны? Какие из них применяются в автоматическом варианте? Какие вещества применяются для экстракции нефтепродуктов?

6. Охарактеризуйте две принципиально различные экстракционные системы для экстракции ионов тяжелых металлов. Приведите примеры.

6. ПДК марганца в водах рыбохозяйственного значения составляет 10 мкг/л. Предел обнаружения марганца в водах фотометрическим методом составляет 10 мкг/л, пламенным атомно-абсорбционным методом – 50 мкг/л, а электротермическим атомно-абсорбционным методом – 1 мкг/л. Какие из приведенных методов пригодны для контроля содержания марганца в указанных водах?

7. При определении жесткости $100,0 \text{ см}^3$ питьевой воды на титрование пошло $10,21 \text{ см}^3$ $0,05003 \text{ н}$ раствора трилона Б. Соответствует ли такая вода санитарным нормам?

8. При экстракционно-атомно-абсорбционном определении тяжелого металла в сточной воде использовали равные объемы водной и органической фаз. При этом экстрагировалось 90% хелатного комплекса метала. Какой станет степень извлечения, если объем органической фазы удвоить?

5. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ ЭКОАНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ВОЗДУХА

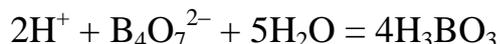
5.1. ЭКОАНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ГАЗОВ И ПАРОВ В ВОЗДУХЕ

5.1.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ВОЗДУХЕ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ (SO₂, H₂S, H₂SO₄)

Международный стандарт ИСО 4220 устанавливает титриметрический метод определения диоксида серы в воздухе при его концентрации свыше 30 мкг/м³. При определении в воздухе SO₂ пробу отбирают путем пропускания воздуха через абсорбер (или склянку Дрекслея) из боросиликатного стекла, который содержит поглотительный раствор – пероксид водорода:



Дальнейшее определение проводят титриметрическим кислотно-основным методом. Титрантом является тетраборат натрия (бура) Na₂B₄O₇·10H₂O:



Титрование можно проводить со смешанным индикатором тимоловый синий + бромфеноловый синий, а можно потенциометрически со стеклянным и хлорсеребряным электродами.

Описан также метод определения сернистого газа, в котором в качестве поглотителя используют раствор хлората калия (бертолетовой соли). При этом происходит реакция:

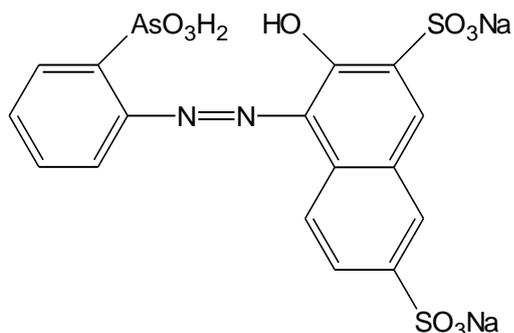


Дальнейшее определение проводят нефелометрическим методом по помутнению раствора после прибавления к нему нитрата свинца:



Степень помутнения визуально сравнивают со шкалой.

Спектрофотометрический метод определения SO₂ согласно ИСО 4221 основан на его поглощении из воздуха при пропускании через раствор пероксида водорода, осаждении образующейся серной кислоты избытком соли бария(2+) и фотометрическом определении остатка бария(2+) с реагентов торонам:



Градуировочный график строят в координатах «Оптическая плотность окрашенного комплекса – содержание SO_2 в воздухе». Этот же метод используют при отборе проб из труб, выбрасывающих в атмосферу SO_2 . Метод применим для определения массовой концентрации диоксида серы в окружающем воздухе в пределах от 3,5 до 150 мкг/м³. Определению SO_2 могут мешать аммиак и сероводород, если они присутствуют в очень высоких концентрациях.

Еще один фотометрический метод определения SO_2 в атмосфере основан на его поглощении раствором тетрахломеркурата натрия. В результате реакции образуется комплексный ион дихлоросульфитомеркурата(II) – $\text{HgCl}_2\text{SO}_3^{2-}$. Это соединение не окисляется кислородом воздуха, а в кислой среде реагирует с формальдегидом парарозанилином, образуя окрашенную парарозанилинметилсульфовую кислоту, поглощающую

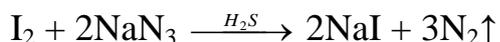
Общие требования к автоматизированным системам измерения концентрации диоксида серы в отработанных газах стационарных установок устанавливает международный стандарт ИСО 7935. Существует два типа автоматизированных систем измерения:

– извлекающие, когда проба газа берется из трубы, обрабатывается и направляется в измерительную систему. Извлекающие системы дают возможность разделить отбор проб, их обработку и аналитическую часть, облегчая таким образом управление операциями. В качестве аналитических методов чаще всего применяют абсорбционные методы с использованием инфракрасного или ультрафиолетового излучения, интерферометрию и кондуктометрию.

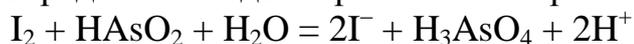
– неизвлекающие – измерение концентраций непосредственно в «дыму». Оптический датчик помещается прямо в трубе. Датчик состоит из двух частей – излучателя и приемника излучения, которое проходит через газы.

Автоматизированные устройства периодически градуируют с помощью калибровочных газовых смесей. Калибровочные газы должны иметь сертификаты качества в соответствии с национальными стандартами.

При определении сероводорода в воздухе используют метод, основанный на том, что сероводород катализирует реакцию окисления иода азидом натрия:



Содержание H_2S пропорционально количеству восстановленного иода, который далее определяют иодометрическим титрованием:



Чувствительность метода $2 \text{ мг/м}^3 \text{ H}_2\text{S}$. Анализируемый воздух аспирируют через раствор азиды натрия и иода. Аспирацию продолжают до заметного ослабления желто-коричневой окраски. Затем отбирают аликвоту и титруют мышьяковистой кислотой.

Аэрозоль серной кислоты сорбируют на фильтре, смывают с него водой и определяют сульфат-ионы в виде BaSO_4 в водно-этанольной среде нефелометрически.

Одним из самых эффективных и чувствительных методов определения серосодержащих соединений в воздухе является газовая хроматография. Современные газовые хроматографы представляют собой многодетекторные полностью автоматизированные приборы, в которых все стадии анализа регулируются компьютером. Методом газовой хроматографии анализируют газы и летучие (органические и неорганические) соединения, которые можно перевести в газовую фазу. Высококипящие (высокомолекулярные) соединения, трудно превращаемые в пар (газ), исследуют методом жидкостной хроматографии. Хроматографы, предназначенные для экологических анализов серосодержащих соединений в воздухе, имеют, как правило, капиллярные колонки. Это длинные и тонкие стеклянные или кварцевые капилляры (длина 10-100 м и внутренний диаметр 0,25-0,53 мм), на внутреннюю поверхность которых нанесена тонкая (0,5-5 мкм) пленка неподвижной жидкой фазы (например, поли(диметилполисилоксан), метилсиликон и др.). Агрессивные неорганические газы (галогены, SO_2 , NO_2 , галогены, фториды, O_3 и др.) многие из которых являются важными загрязнителями атмосферы или воздуха рабочей зоны, анализируют на стойких к коррозии тефлоновых колонках с неподвижной жидкой фазой на основе тефлона и полимерных жидкостей типа политрифтормонохлорэтилена. Значительно повышает надежность хроматографических результатов использование селективных детекторов, которые из всей смеси загрязняющих веществ позволяют идентифицировать лишь определенные соединения, например, содержащие гетероатомы серы. Примером такой идентификации может служить хроматограмма разделения меркаптанов на рис. 5.1 (данные приведены в учебном пособии *Другов Ю.С., Родин А.А. Экологическая аналитическая химия. – С.-Пб.: Анатолия, 2002. – С. 65*):

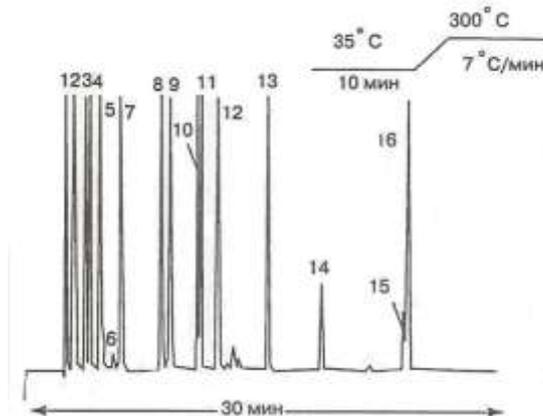


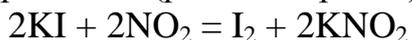
Рис. 5.1. – Хроматограмма меркаптанов, загрязняющих атмосферный воздух, полученная на капиллярной колонке с поперечношитым метилсиликоном при программировании температуры с пламенно-фотометрическим детектором: 1– сероводород; 2 – метилмеркаптан; 3 – этилмеркаптан; 4 – диметилсульфид; 5 – изопропилмеркаптан; 6 – третбутилмеркаптан; 7 – н-пропилмеркаптан; 8 – тиофен и втор.бутилмеркаптан; 9 – изобутилмеркаптан; 10 – н-бутилмеркаптан; 11 – трет.амилмеркаптан; 12 – изоамилмеркаптан; 13 – н-амилмеркаптан; 14 – н-гексилмеркаптан; 15 – трет.дибутилдисульфид; 16 – н-октилмеркаптан.

В этом случае использовался селективный к сере пламенно-фотометрический детектор. Выходящие из колонки газового хроматографа компоненты сжигаются в относительно холодном пламени, обогащенном водородом. При этом образуются молекулярные формы, способные к хемилюминесценции. Из широкой полосы оптического излучения пламени выделяется интерференционными фильтрами линия с центром при 394 нм для серы или 526 нм для фосфора. Пламенно-фотометрический детектор реагирует лишь на соединения серы и фосфора и дает очень небольшой сигнал на углеводороды и другие органические соединения. Так, пламенно-фотометрический детектор дает возможность селективно обнаружить в воздухе неорганические газы (SO_2 , CS_2 , COS), а также органические соединения серы, являющиеся сильными одорантами с отвратительным запахом – метилмеркаптана и сульфидов.

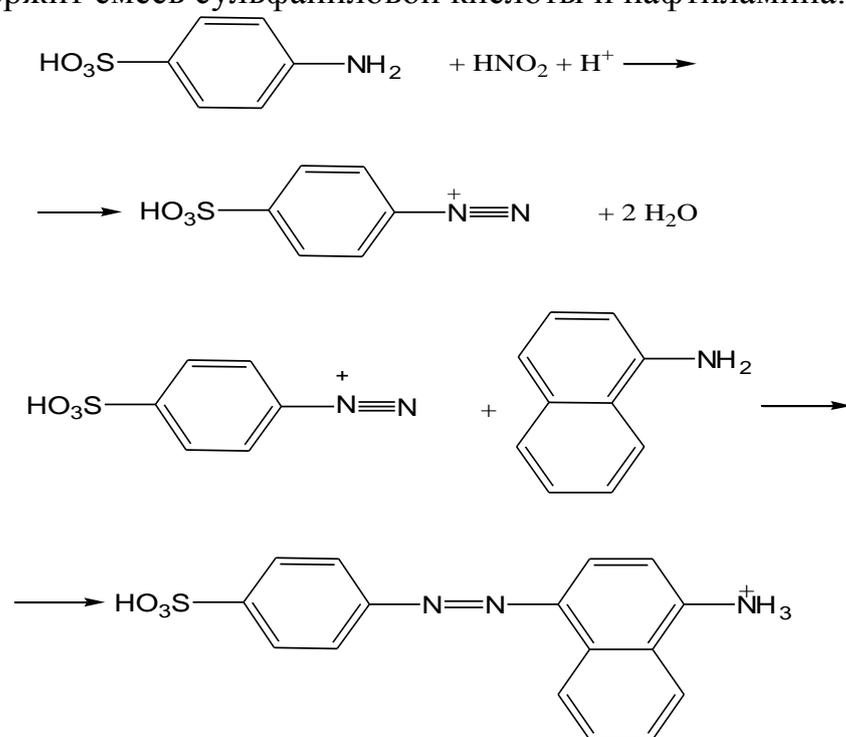
Большими возможностями для специфического детектирования соединений серы обладает и хемилюминесцентный детектор, в котором серусодержащие вещества сгорают в обогащенном водородном пламени, а образовавшееся неустойчивое соединение SO (монооксид серы) детектируют по хемилюминесцентной реакции с озоном. При этом предел обнаружения соединений серы с этим детектором составляет $0,002 \text{ мг/м}^3$, что в 100 раз ниже, чем у пламенно-фотометрического детектора.

5.1.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ВОЗДУХЕ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА (NH₃, NO₂ И ДРУГИЕ ОКСИДЫ, N₂H₄)

Международный стандарт ИСО 6768 рекомендует спектрофотометрический метод определения массового содержания диоксида азота в окружающем воздухе. Метод применим при определении содержания диоксида азота в диапазоне содержания от 0,010 до 20 мг/м³. Сущность метода заключается в поглощении диоксида азота раствором азокрасителя (реактив Грисса) в присутствии KI:

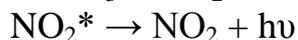
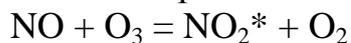


Избыток иода восстанавливают сульфитом натрия, а нитриты определяют спектрофотометрически с реактивом Грисса. Реактив содержит смесь сульфаниловой кислоты и нафтиламина:



азокраситель красного цвета

Международный стандарт ИСО 7996 устанавливает хемилюминесцентный метод определения массового содержания оксидов азота в окружающем воздухе с использованием хемилюминесцентного анализатора. Метод применим при содержании NO до 12,5 мг/м³ и NO₂ при содержании до 19 мг/м³. Сущность метода заключается в определении оксида азота (диоксид азота перед определением восстанавливается в оксид азота) при хемилюминесценции пробы после ее обработки озоном:

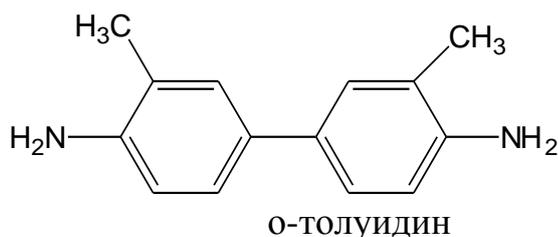
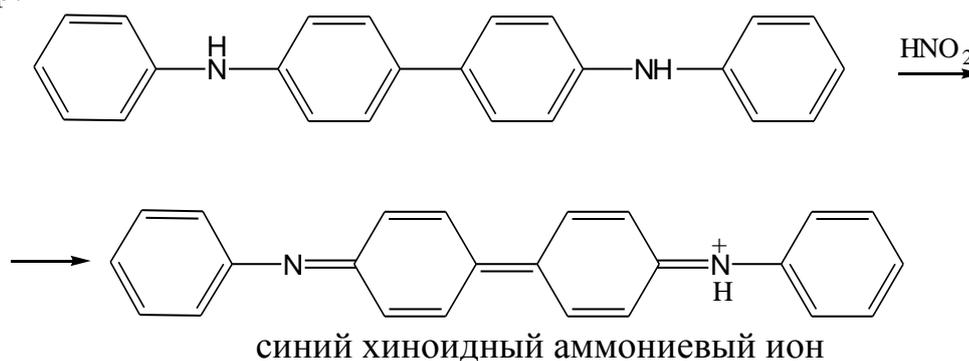


Интенсивность выделяемого света пропорциональна концентрации оксида азота в пробе воздуха. Преобразователь, в котором диоксид при

400°C превращается в оксид согласно реакции $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$, представляет собой печь, изготовленную из нержавеющей стали. Озон получают с помощью специального генератора (УФ лампа или электрический разряд). Для калибровки анализатора используют калибровочные газовые смеси с точно известными концентрациями диоксида азота.

Автоматизированные методы определения оксидов азота в отработанных газах стационарных установок по сжиганию ископаемого топлива предусмотрены в международном стандарте ИСО 10849. Хемилюминесцентный анализатор с реакционной камерой обеспечивает измерение концентрации NO в диапазоне 10-20000 мг/м³. Влияние на результаты этого анализатора может оказать CO₂ и присутствие паров воды. Применяется также анализатор, работающий на принципе инфракрасной нерассеивающей спектроскопии, настроенный на NO. Минимально возможный уровень измерений концентрации NO составляет 0-200 мг/м³. Метод нерассеивающей ультрафиолетовой спектроскопии позволяет измерять концентрации NO в диапазоне 0-200 мг/м³.

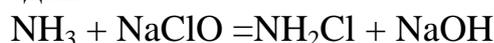
Международный стандарт ИСО 8761 устанавливает метод определения массовой концентрации диоксида азота, присутствующего в воздухе рабочих мест, непосредственным измерением с помощью индикаторных трубок. Этим методом можно определить NO₂ в диапазоне концентраций от 1 до 50 мг/м³. Метод заключается в образовании цветной реакции при прохождении NO₂ через индикаторную трубку с реагентом на твердом носителе. В качестве реагентов могут использоваться дифенилбензидин, N-(1-нафтил)-этилендиаминдихлорид, о-толуидин. Например:



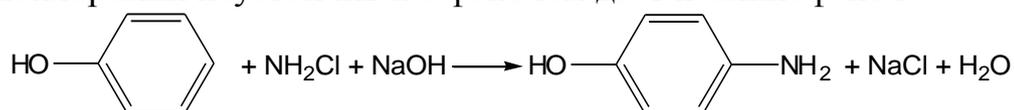
С толуидином окраска трубки от белой до желто-оранжевой

Твердыми носителями обычно являются силикагель, оксид алюминия, фосфор, стекло, хроматографические твердые фазы – динохром, силохром, полихром и др. Анализируемый воздух аспирируют через индикаторные трубки с помощью аспираторов или поршневых насосов. Определение вредных веществ в воздухе с применением трубок основано на линейно-колористическом принципе, отражающем зависимость длины окрашенного слоя от концентрации вещества.

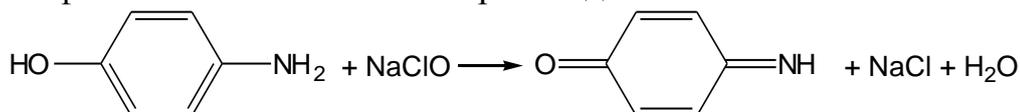
Международный стандарт определения аммиака в воздухе основан на спектрофотометрическом индофенольном методе. Метод предназначен для определения в воздухе разовых и среднесуточных концентраций аммиака в диапазоне от 0,1 до 1 мг/м³. Сущность индофенольного метода заключается во взаимодействии аммиака с гипохлоритом и фенолом в присутствии катализатора – нитропрусида натрия Na₂[Fe(NO)(CN)₅]. Взаимодействие протекает в несколько стадий



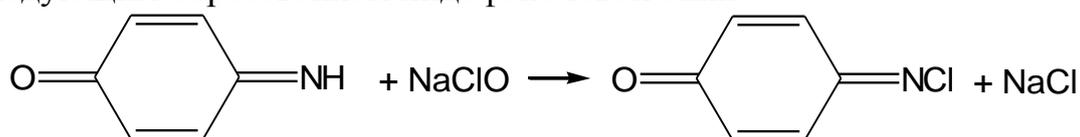
Монохлорамин неустойчив и с фенолом дает п-аминофенол:



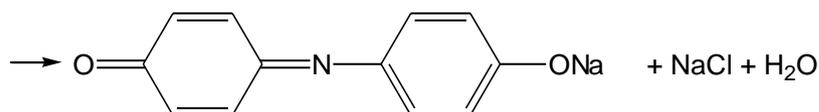
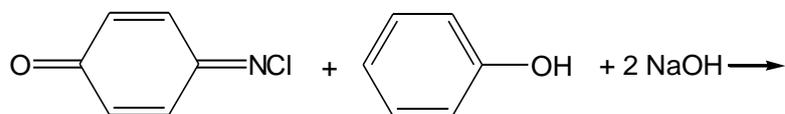
Аминофенол окисляется гипохлоритом до бензохинонимина:



Он хлорируется гипохлоритом с получением бензохинонхлорамина с последующим образованием индофеноловой сини:

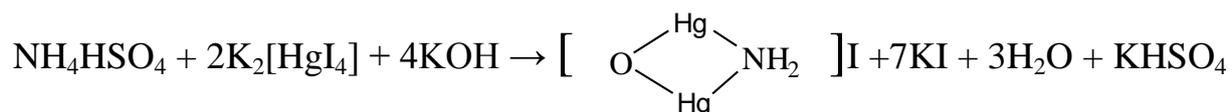


бензохинонхлорамин



индофеноловая синь

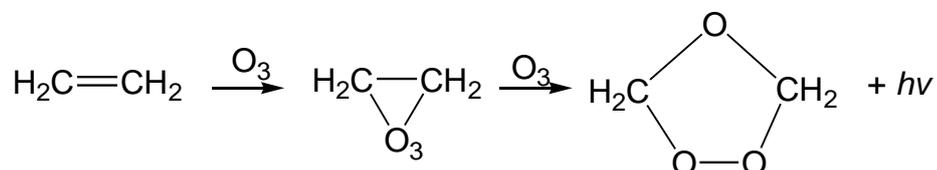
Еще один способ определения содержания аммиака в воздухе – фотометрический с реактивом Несслера. Воздух прокачивают через поглотительную склянку с раствором серной кислоты. При добавлении реактива Несслера (K₂HgI₄ в KOH) раствор окрашивается в желтый цвет:



5.1.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ O₃

Мониторинг содержания озона в воздухе необходим как в приземном слое воздуха, так и в стратосфере. Причем, если вблизи земли в окружающем воздухе содержание озона должно быть как можно меньше, то в стратосфере на высоте примерно 24 км уменьшение содержания озона в так называемом озоновом слое (истощение) относится к трем важнейшим проблемам загрязнения атмосферы наряду с накоплением парниковых газов и формированием кислотных дождей под воздействием выбросов оксидов серы.

Международный стандарт ИСО 10313 регламентирует хемилюминесцентный метод определения массовой концентрации озона в окружающем воздухе в диапазоне от 2 мг/м³ (0,001 ppm) до 10 мг/м³ (5 ppm). Сущность метода заключается в определении озона при хемилюминесценции пробы при ее обработке этиленом. Интенсивность выделяемого при реакции света ($\lambda = 253,7$ нм) пропорциональна концентрации озона в пробе воздуха:



Современные дистанционные методы определения озона в верхних слоях атмосферы основаны на принципах молекулярного абсорбционного анализа: O₃ поглощает солнечный свет при 303-315 нм, NO₂ – при 437-443 нм, пары H₂O и CO₂ поглощают в ИК области при 4879-4910 см⁻¹. При спектральном разрешении 0,7 нм записывается спектр в интервале 303-315 нм, имеющий квазилинейчатую структуру. Общее содержание O₃ определяется многоволновым методом по результатам измерения поглощения атмосферой солнечного излучения на 6 длинах волн 303,3; 305,2; 308,6; 311,0; 313,8; 315 нм, совпадающих с максимумами квазилинейчатой структуры. При этом учитывается молекулярное рассеяние и аэрозольное ослабление, которое считается постоянным в узком рабочем спектральном интервале. Рассеянное излучение поглощается светофильтром из кобальтового стекла и кристаллом сульфата никеля. Наземные станции мониторинга озона оснащаются спектрофотометрами Брюэра или Добсона. Спектрофотометр Добсона,

хранящийся в Главной геофизической обсерватории им. А.И. Воейкова, является национальным эталоном России.

При оптическом наблюдении в верхних слоях атмосферы почти полностью исчезает основное ограничение наземного метода – аэрозольное поглощение. Поэтому озонметры поднимают на большую высоту на шарах-зондах, запускают на метеорологических ракетах и устанавливают на спутниках.

Предложен метод наземного дистанционного зондирования озона на миллиметровых радиоволнах (*Соломонов С.В., Розанов С.Б., Отделение оптики ФИАН, Россия*). Наземное дистанционное зондирование на миллиметровых волнах незаменимо для контроля состояния озонового слоя на высотах от 15 до 75 км и для обнаружения изменений, происходящих под влиянием как динамических, так и химических воздействий, а также для исследования процессов в озоновом слое при смене дня и ночи. Этот метод имеет существенные преимущества перед наземными оптическими (УФ-спектрометры и лидары) и контактными (с шаров-зондов, ракет и самолетов) методами. Миллиметровые волны, по сравнению с ИК-, видимым и УФ-излучением, относительно слабо поглощаются в облаках и аэрозолях, поэтому в мм-диапазоне озон можно контролировать круглосуточно и при различных метеоусловиях. Предлагаемый метод предусматривает регистрацию с поверхности Земли собственного теплового излучения озона на частотах одной из вращательных спектральных линий его молекул. Наиболее удобны для измерения линии с центральными частотами 110,836 и 142,175 ГГц (длины волн 2,7 и 2,1 мм). Эти оптически тонкие линии расположены в окнах прозрачности атмосферы между сильными линиями поглощения кислорода и водяного пара.

Говоря о дистанционных методах анализа атмосферного воздуха, следует отметить развивающуюся в настоящее время лазерную спектроскопию. Имеются в виду оптические системы с лучом, проходящим через воздух на расстоянии до нескольких сотен метров (лидары). При зондировании атмосферы лучом лазера аналитический сигнал формируется благодаря избирательному поглощению света теми или иными молекулами. Лидары могут быть размещены на борту самолета. С их помощью можно отыскивать источник выброса того или иного токсиканта, изучать динамику его превращения. Этот подход уже использован для контроля содержания SO_2 , NO_2 , CO , O_3 . Для определения сероводорода был применен прибор «Safeye-424», основанный на дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии в УФ области. Использование луча общей длиной от 30 до 100 м дает весьма низкий предел обнаружения. Однако практическая реализация таких методов встречает ряд трудностей: помехи из-за рассеяния света в результате действия атмосферных факторов, присутствия «неожидаемых

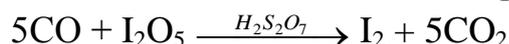
веществ»; кроме того, устройства нередко оказываются довольно сложными и дорогими. Точность результатов оказывается невысокой из-за проблемы градуировки приборов.

5.1.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА

Международный стандарт ИСО 8186 устанавливает газохроматографический метод определения оксида углерода CO при концентрациях, не превышающих 25 мг/м³. Сущность метода заключается в разделении пробы воздуха на составляющие в хроматографической колонке. Колонка заполнена молекулярными ситами. Выделенный оксид углерода конвертируется в метан, содержание которого регистрируется пламенно-ионизационным детектором. Выходной сигнал прибора пропорционален количеству оксида углерода в пробе воздуха. Конверсия CO в CH₄ проходит при 350°C на никелевом катализаторе в присутствии водорода.

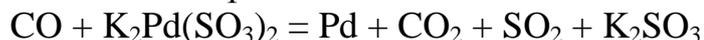
Приборы-автоматы для определения CO в выхлопных газах основаны на принципе ИК-спектрометрии. Использование ИК-спектрометрии с Фурье-преобразованием позволило снизить чувствительность определения на три порядка. Волновые числа CO 2123 и 2108 см⁻¹, CO₂ – 2342 см⁻¹.

Международный стандарт ИСО 8760 устанавливает метод определения массовой концентрации оксида углерода в воздухе рабочих мест при концентрации более 10 мг/м³ с помощью индикаторных трубок. Метод заключается в образовании окрашенных продуктов реакции при прохождении CO, присутствующего в воздухе, через индикаторную трубку с реагентами на твердом носителе. Трубки, содержащие оксид иода I₂O₅, изменяют свою окраску по длине от белого цвета до коричнево-зеленого:



Мешают алифатические и галогенуглеводороды, которые можно удалить на предварительной обработке с помощью дополнительной защитной трубки, и ацетилен.

Трубки, содержащие сульфит калия-палладия, изменяют свою окраску по длине от желтого цвета до коричневого:



Мешающими компонентами являются сероуглерод, галогены, меркаптаны, фосфин и фосген. Ацетилен и сероводород вызывают образование черных пятен. Диоксид серы не мешает определению.

В настоящее время разработан широкий ассортимент индикаторных трубок для экспрессного определения вредных веществ в воздухе. Например, в России НПО «Крисмас+» выпускает трубки для определения SO₂, NO₂, NO, CO и др. (табл. 5.1)

Таблица 5.1. Индикаторные трубки для экспрессного определения вредных веществ в воздухе (данные взяты из книги Золотова Ю.А., Иванова В.М., Амелина В.Г. *Химические тест-методы анализа*)

Определяемое вещество	Реагент или принцип реакции	Диапазон определяемых содержаний, млн ⁻¹
SO ₂	КЮ ₃ (по выделения свободного I ₂)	5-14
NO ₂	дифениламин	2-200
NO	о-дианизидин	2-100
CO	I ₂ O ₅ (по выделению свободного I ₂)	5-50; 500-60000
Углеводороды нефти (C ₅ -C ₁₁)	КЮ ₃ (по выделения свободного I ₂ и продуктов осмоления)	100-300
O ₃	по обесцвечиванию индигокармина	0,1-2
Cl ₂	по образованию тетрахлорфлуоресцеина	0,5-200
H ₂ S	Pb(CH ₃ COO) ₂	1-50
NH ₃	бромфеноловый синий	5-100; 10-1000
CO ₂	по образованию окрашенной формы лейкооснования кристаллического фиолетового с тетраэтиленпентамином	200-10000

Индикаторные трубки предназначены для санитарно-химического контроля воздуха рабочей зоны, промышленных выбросов в атмосферу, производственных и технологических процессов, химической разведки при чрезвычайных ситуациях в случаях химических и экологических аварий, геологической разведки, химического контроля на пожаро- и взрывоопасных объектах. Разработан набор индикаторных трубок специального назначения для химической разведки и контроля содержания сильнодействующих ядовитых и отравляющих веществ в воздухе – пары азотной кислоты, несимметричный диметилгидразин (гептил), иприт, фосген, дифосген, синильная кислота, хлорциан, люизит, азотистый иприт, зарин, зоман и др.

Современное направление экоаналитического контроля токсикантов в воздухе – выпуск газоизмерительных приборов на основе электрохимических сенсоров. Так, в книге Золотова Ю.А., Иванова В.М., Амелина В.Г. «Химические тест-методы анализа» описаны характеристики подобного прибора на основе 14 электрохимических сенсоров для определения более 35 токсичных паров и кислорода. Сенсоры легко вставляются в специальные гнезда, предварительно прокалиброванные, и их данные записаны во встроенную электронную память сенсора. Прибор автоматически распознает тип сенсора, диапазон определяемых

содержаний, пороги тревог. Сенсоры не выходят из строя при действии на них газов высокой концентрации. Выпускаются также приборы серии Multiwarn со встроенными микропроцессорами и измерительные системы на чипах. Последние позволяют определять пары органических веществ – бензола, толуола, перхлорэтилена, винилхлорида или пары неорганических газов – NH_3 , HCl , NO_2 , Cl_2 , H_2S . Выпускаются также биочипы для определения озона, формальдегида, паров органических растворителей, пентахлорфенола, этанола. В качестве чувствительных элементов использованы биосенсоры, содержание интересующего компонента определяют по прилагаемой колориметрической шкале.

Для определения растворенных газов в растворах используют газочувствительные сенсоры. Сенсор – это недорогое, портативное измерительное устройство, способное непрерывно измерять концентрацию какого-либо компонента в потоке жидкости или газа и преобразовывать химическую информацию в электрический или оптический сигнал. В настоящее время разработаны газочувствительные сенсоры на CO_2 , NO_2 , SO_2 , NH_3 , H_2S , HCN , HF и др. газы. В основе таких сенсоров обычная электрохимическая ячейка с двумя электродами – ионоселективным электродом и электродом сравнения, которые погружены во внутренний раствор электролита. Раствор электролита отделен от анализируемого раствора газопроницаемой мембраной. Мембрана может быть гомогенной или микропористой и обычно имеет толщину порядка 0,1 мм. Микропористые мембраны изготавливают из гидрофобного полимера тефлона или полипропилена. Сквозь поры мембраны из анализируемого раствора во внутренний раствор свободно проникают молекулы газа, а молекулы воды и растворенные в ней ионы задерживаются гидрофобной мембраной.

Гомогенная мембрана обычно представляет собой силиконовую резину. В такой мембране газ растворяется и диффундирует во внутренний раствор. Для обеспечения как можно большей скорости проникновения газа гомогенные мембраны обычно имеют гораздо меньшую толщину, чем микропористые, – порядка 0,02 мм. Газ диффундирует через мембрану, проникает во внутренний раствор электролита и реагирует с ним с образованием определенных продуктов реакции, концентрацию которых определяют с помощью подходящего ион-селективного электрода. Примеры реакций, протекающих во внутреннем растворе, и соответствующих ионоселективных электродов представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.2. Газы, для определения которых существуют промышленно выпускаемые сенсоры (данные взяты из учебника *Отто М. Современные методы аналитической химии. – М.: Техносфера, 2006*)

Определяемый газ	Реакция во внутреннем растворе	Ионоселективный электрод
CO ₂	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	pH (стеклянный)
NO ₂	$2\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$	pH (стеклянный) или NO ₃ ⁻ -ИСЭ
SO ₂	$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	pH (стеклянный)
NH ₃	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	pH (стеклянный)
H ₂ S	$\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{S}^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$	Ag ₂ S-ИСЭ
HCN	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} = \text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	Ag ₂ S-ИСЭ
HF	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} = \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	LaF ₃ -ИСЭ

Современное состояние вопроса: соединение непосредственно сенсора (например, чувствительной мембраны) и устройства для последующей обработки сигнала возможно на основе полевых транзисторов. При этом слой SiO₂, отделяющий затвор транзистора от подложки, заменяют на соответствующую ионоселективную мембрану. Второй электрод (он называется затвор) изготовлен из палладия. Такие газовые сенсоры используют для определения H₂, NH₃, CO.

5.1.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРОВОДОРОДА

В США, России и других странах в качестве стандартных применяют потенциометрические методики для определения с ионоселективными электродами многих приоритетных загрязнителей воздуха рабочей зоны – аммиака, циановодородной, бромоводородной, фтороводородной и азотной кислот, а также хлороводородной кислоты и газообразных и твердых фторидов. Для определения HF его поглощают из воздуха фильтром, пропитанным K₂HPO₄, извлекают сконцентрированный на фильтре HF водой и проводят потенциометрическое измерение содержания HF с фторселективным электродом. Измеряемые концентрации 0,013-1 мг/м³ (ПДК для HF равна 0,02 мг/м³). Метод достаточно селективный: определению не мешают органические соединения, мешают CFCIO CF₂O.

5.1.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛОС. ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕРИЯ

Для определения в воздухе приоритетных загрязнителей – летучих органических соединений (ЛОС) используют хромато-масс-спектрометрический метод. Этот метод относится к гибридным методам анализа и основан на предварительном разделении компонентов смесей токсичных химических соединений методом газовой хроматографии с последующим определением (идентификацией) разделенных соединений с помощью масс-спектрометрии. Хроматография была открыта М.С. Цветом в 1903 году, а начало масс-спектрометрии было положено работами физиков в 1908 году. Однако до начала 60-х годов, когда была осуществлена комбинация газовой хроматографии и масс-спектрометрии, прошло около полувека.

Анализируемые соединения разделяются на колонках с сорбентами или тонким слоем жидкости – в случае капиллярных колонок. По мере выхода отдельных компонентов из колонок осуществляется их детектирование масс-спектрометрическим методом. Разделенные компоненты вводят в область высокого вакуума, где молекулы могут свободно перемещаться в вакуумированном пространстве. Под воздействием потока электронов молекулы могут распадаться на составляющие их фрагменты в виде ионов. При разделении ионов в соответствии с их массами получается определенная диаграмма распределения числа ионов по их массам. Эта диаграмма, или масс-спектр, является таким же уникальным признаком вещества, как отпечатки пальцев для человека.

Общая схема анализа загрязнений воздуха хромато-масс-спектрометрическим методом представлена на рис. 5.2.

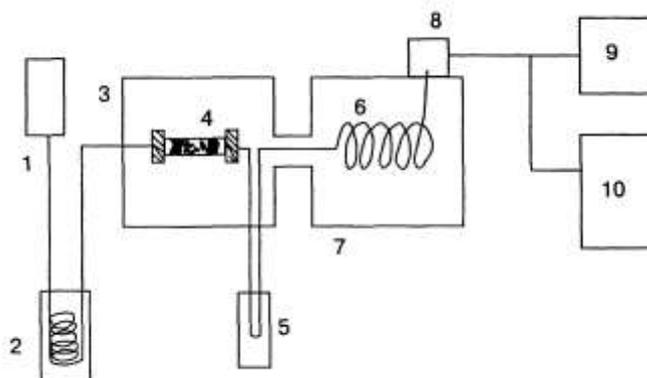


Рис. 5.2. Общая схема хромато-масс-спектрометрического анализа с термодесорбцией и криофокусированием (Другов Ю.С., Родин А.А. Экологическая аналитическая химия. – С.-Пб.: Анатолия, 2002. – С. 404)

Очищенный в патроне 1 с активным углем и флоросилом (силикат магния) и в криогенной ловушке 2, газ-носитель поступает в термодесорбер хромато-масс-спектрометра 3 (электрическая печь), куда помещается концентрационная трубка с сорбентом тенакс 4. Загрязняющие ЛОС извлекают из воздуха с помощью адсорбции, пропуская через трубку с сорбентом (активный уголь, силикагель, тенаксы, хромосорбы, сферокарбы и др.) несколько литров воздуха. Адсорбированные в трубке с тенаксом вещества вытесняют током газа-носителя (гелий или азот) при одновременном нагревании трубки до 150-250°C. Десорбированные примеси улавливают в стальном капилляре 5, охлаждаемом жидким азотом, где они из пара превращаются в жидкость. Затем охлаждение (сосуд Дьюара) убирают и заменяют его сосудом с горячей водой (90-95°C). При этом сконденсированные в ловушке 5 вещества испаряются и в виде паров с током газа-носителя попадают в капиллярную колонку 6 газового хроматографа 7 с масс-селективным детектором 8. Хроматограмма записывается самописцем 9, обрабатывается на интеграторе 10 и с помощью компьютера сравнивается с библиотекой масс-спектров. Масс-спектр представляет собой зависимость интенсивности сигнала детектора (относительной меры количества данного иона) от отношения массы иона к его заряду (относительная масса иона m/z).

Главными узлами масс-спектрометра являются система напуска, источник ионизации (ионизатор) с ускорителем ионов, масс-анализатор (устройство для разделения ионов) и детектор в сочетании с регистрирующим устройством (рис. 5.3).

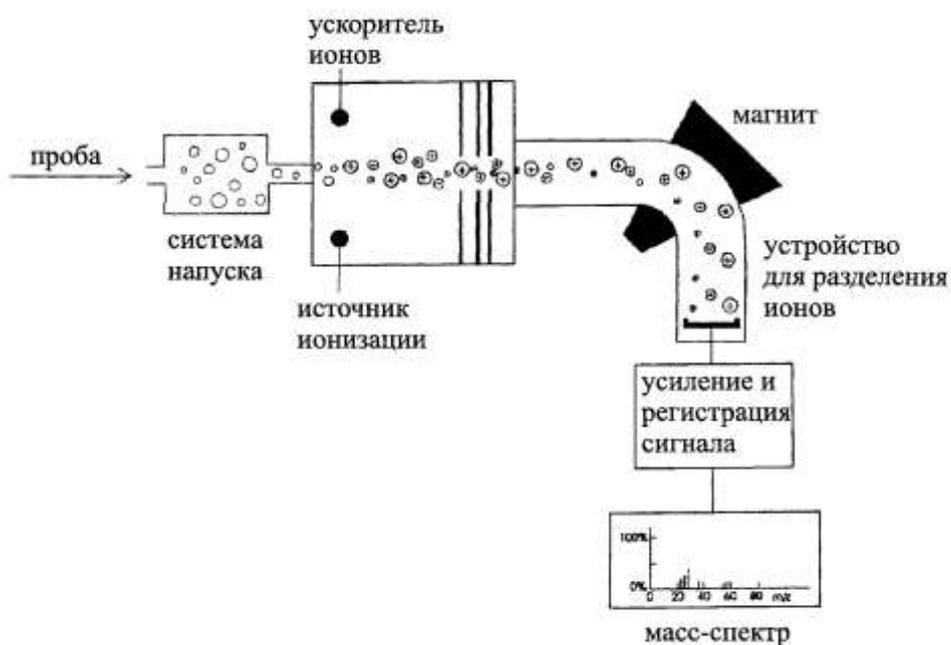


Рис. 5.3. Схема устройства масс-анализатора (Отто М. Современные методы аналитической химии. – М.: Техносфера, 2006. – С. 249)

Чтобы исключить соударение ионов с другими атомами и молекулами, анализ проводят в вакууме. В ионизаторе давление составляет 10^{-3} - 10^{-4} Па, а в масс-анализаторе – 10^{-3} - 10^{-8} Па. Количество вводимой пробы не превышает несколько микромолей. Перед разделением анализируемые вещества необходимо перевести из нейтральных молекул или атомов в ионное состояние. Для ионизации используют потоки быстрых частиц – электронов, ионов, атомов, фотонов, – а также тепловую или электрическую энергию. На выходе из ионизатора проба находится главным образом в форме положительно заряженных ионов. Их затем ускоряют с помощью специального устройства.

Классическим способом разделения ионов в статических условиях является использование секторного магнитного анализатора. С его помощью пучок ионов отклоняют в магнитном поле постоянного магнита или электромагнита на определенный угол, например, 60° , 90° , 120° или 180° . На рис. 2 изображено устройство анализатора с углом отклонения 90° . Перед разделением пучок ионов необходимо ускорить. Ускорение ионов осуществляют в электростатическом поле с напряжением 800-8000 В. Ускоренные ионы попадают в магнитное поле с напряженностью H , силовые линии которого ориентированы перпендикулярно направлению движения ионов. При этом траектории ионов искривляются и превращаются в круговые с радиусом r :

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{2V \frac{m}{e}},$$

де H – напряженность магнитного поля; V – ускоряющее напряжение; m/e – относительная масса иона.

Отсюда видно, что масс-спектр можно зарегистрировать, изменяя либо величину магнитного поля H , либо ускоряющего напряжения V , либо величину r . В большинстве случаев конструкция прибора позволяет регистрировать поток ионов только при одном определенном значении r . В этих случаях обычно варьируют величину H (поддерживая значение V постоянным).

Хромато-масс-спектрометрия дает уникальную информацию о присутствии загрязняющих веществ в воздухе промышленного региона (табл. 5.3).

Таблица 5.3. Перечень загрязняющих веществ, типичных для городского воздуха промышленного региона России (данные представлены в учебном пособии Другова Ю.С., Родина А.А. *Экологическая аналитическая химия.* – С.-Пб.: Анатолия, 2002. – С. 405)

Класс соединений	Индивидуальные вещества	ПДК, мг/м ³	Класс опасности
Кетоны	Ацетон	0,35	4
	Метилэтилкетон	0,1	–

	Акролеин	0,03	2
	Формальдегид	0,035	2
	Ацетальдегид	0,01	3
	Капроновый альдегид	0,02	2
Ароматические углеводороды	Бензол	1,5	2
	Толуол	0,6	3
	Ксилолы	0,2	3
	Стирол	0,04	2
	Изопропилбензол	0,014	4
	Нафталин	0,003	4
Хлоруглеводороды	Хлороформ	0,03	2
	1,2-Дихлорэтан	3	2
	Метилхлороформ	–	–
	Трихлорэтилен	4	3
	Тетрахлорэтилен	0,5	2
Фреоны	Трифторхлорметан (фреон 11)	100	4
	Дифтордихлорметан (фреон 12)	100	4
	Трифтортрихлорэтан (фреон 113)	8	–
Спирты	Метанол	1	3
	Изобутанол	0,1	4
Олефины	Пентены	–	–
	Гексены	0,4	3
Эфиры	Этилацетат	0,1	4
	Бутилацетат	0,1	4
Сернистые соединения	Этилмеркаптан	$3 \cdot 10^{-5}$	2
	Изопропилмеркаптан	$1 \cdot 10^{-4}$	2
	Диметилсульфид	0,08	4
	Диметилдисульфид	0,7	4
	Сероводород	0,008	2
	Диоксид серы	0,5	–
Неорганические газы	Оксид углерода	5	4
	Диоксид азота	0,085	2
	Оксид азота	0,4	–

Метод хромато-масс-спектрометрии применяют также для определения токсичных ЛОС в выбросах промышленных предприятий, в воздухе рабочей зоны заводов и фабрик, в газовой выделении из полимерных

материалов, для расшифровки состава токсичных примесей в атмосфере космических аппаратов и др.

Одно из главных применений в экоаналитической химии хромато-масс-спектрометрия имеет при определении следов полихлорированных дибензо-п-диоксинов и полихлордибензофуранов. В настоящее время этот метод является практически единственным приемлемым методом для определения в объектах окружающей среды этих чрезвычайно токсичных соединений. По опасности для человека и глобальным экологическим последствиям эти ксенобиотики не имеют себе равных среди других загрязнений окружающей среды.

Полхлорированные дибензодиоксины и дибензофураны образуются при сжигании городского мусора на мусоросжигательных заводах. Их определение затруднено присутствием порядка 400 других ЛОС, причем концентрация некоторых из них в тысячи раз больше концентрации дибензодиоксинов и дибензофуранов. Чтобы получить представительную пробу городских мусоросжигательных печей для хромато-масс-спектрометрического анализа необходимо провести сложные процедуры пробоотбора и пробоподготовки. Высококипящие диоксины улавливают с помощью фильтров в течение 4-24 часов, затем извлекают диоксины из фильтров экстракцией в аппарате Сокслета бензолом в течение 36 часов, упаривают экстракты досуха, растворяют остаток в гексане, а затем методом высокоэффективной жидкостной хроматографии очищают от примесей полициклических ароматических и хлорированных соединений, затрудняющих идентификацию и определение целевых компонентов. Объем полученного экстракта (50-100 мкл) анализируют на хромато-масс-спектрометре высокого разрешения в режиме селективного ионного детектирования.

5.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ, ПЫЛЕЙ

5.2.1. ИНДЕКС ЧЕРНОГО ДЫМА

В настоящее время $\frac{3}{4}$ взвешенных частиц в атмосфере имеют промышленное или бытовое происхождение. Из стационарных источников аэрозолей наибольший вклад в загрязнение воздуха вносят теплоэлектроцентрали, заводы черной и цветной металлургии, мусоросжигательные печи, бытовые отопители и др. В городах основным источником аэрозолей являются автомобили.

Качественный метод определения загрязнения воздуха частицами сажи (индекс черного дыма) устанавливает международный стандарт ИСО 9835. Сущность метода заключается в пропускании воздуха через фильтровальную бумагу и измерении ее светопропускания для оценки загрязненности воздуха частицами сажи. Материал фильтра должен

обеспечивать практически 100%-ное улавливание частиц размером от 0,1 до 5 микрон. Устанавливают рефлектометр на 100%-ное отражение (нулевую абсорбцию) на чистой фильтровальной бумаге, а затем чистую бумагу заменяют экспонированным листом из держателя фильтра и измеряют отражение.

5.2.2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЗВЕШЕННЫХ ЧАСТИЦ

Метод определения в воздухе разовых и среднесуточных концентраций взвешенных частиц пыли от 0,06 до 10 мг/м³ устанавливает стандарт СЭВ 3846-82. Сущность метода заключается в определении массы частиц пыли, задержанных фильтром при прохождении через него определенного объема воздуха. Гидрофобный фильтр (например, перхлорвиниловый АФА-В или ФПП-15-1,5) задерживает частицы диаметром от 1 до 100 мкм. Фильтр сушат до постоянной массы до отбора пробы и после отбора и взвешивают на аналитических весах.

5.2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСБЕСТА

Опасность для человека представляют присутствующие в воздухе асбестовые волокна определенного размера. Поэтому стандартным методом определения содержащегося в воздухе асбеста (ИСО 10312) является просвечивающая электронная микроскопия, позволяющая благодаря своему высокому разрешению идентифицировать даже мельчайшие волокна асбеста. Сущность метода заключается в покачивании пробы воздуха определенного объема через капиллярно-пористый фильтр из поликарбонатной или нитратно-целлюлозной смолы с размером пор 0,4-0,45 мкм. Затем на поверхность фильтра напыляют в вакууме углерод и полученную реплику помещают на микроскопические сетки с определенным количеством отверстий и исследуют на электронном микроскопе при увеличении 10000^x – 20000^x. Чувствительность анализа – 0,1 волокно/литр воздуха.

5.3. МЕТАЛЛЫ

Тяжелые металлы поступают в воздух в виде паров или в твердом состоянии. В газообразном состоянии в воздухе находятся металлы с высокой плотностью паров, например, ртуть. Более распространенной формой существования металлов в воздухе являются аэрозоли и пыли. В общей эмиссии пыли топливно-энергетическая промышленность дает около 60% пыли, в то время как черная металлургия – около 10%. Пыль содержит такие металлы, как свинец, кадмий, никель, медь, цинк, хром и

др. В городах среди загрязнений воздуха металлами наибольшая доля приходится на свинец, частицы которого присутствуют в выхлопах двигателей автомобилей. Добавки к топливу тетраэтилсвинца $(C_2H_5)_4Pb$ (ТЭС) улучшают антидетонационные свойства топлива и увеличивают его октановое число; после сгорания топлива в выхлопных газах содержится аэрозоль частичек свинца, состоящий на 80% из частиц диаметром около 0,9 мкм. В настоящее время продажа этилированного бензина на Украине запрещена. Содержание многих цветных металлов в воздухе рабочей зоны может быть превышено на сварочных участках, где в воздух поступают пары сварочных аэрозолей.

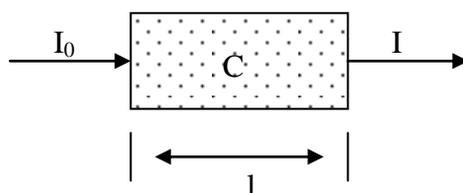
5.3.1. ТЕТРАЭТИЛСВИНЕЦ И СВИНЕЦ В АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЯХ

Международные стандарты ИСО 9855 и 8518 регламентируют атомно-абсорбционный метод определения свинца в атмосферном воздухе и воздухе рабочих. Сущность метода заключается в отборе проб воздуха с частицами свинца на фильтры из целлюлозы с порами 0,8-1,2 мкм или стекловолокна, растворении фильтра и анализе раствора пламенным или электротермическим атомно-абсорбционными методами.

Атомно-абсорбционный метод основан на поглощении света свободными невозбужденными атомами, находящимися в газовой фазе, после их облучения резонансным электромагнитным излучением с частотой, удовлетворяющей условию $E_i - E_0 = h\nu$. Оно испускается атомами при переходе их возбужденных электронов на основной уровень E_0 .

Ослабление резонансного излучения, падающего на атомный пар, с интенсивностью I_0 до интенсивности I для выходящего светового потока происходит по экспоненциальному закону.

Это закон Бугера – Ламберта – Бера или основной закон светопоглощения:



$$I = I_0 \cdot 10^{-kCl},$$

где k – атомный коэффициент поглощения;

l – толщина поглощающего слоя;

C – концентрация поглощающих частиц.

После логарифмирования закон приобретает вид:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = k \cdot l \cdot C$$

Величина A называется оптической плотностью или абсорбционностью поглощающего слоя свободных атомов. Приведенная выше формула справедлива лишь для монохроматического излучения и в отсутствие химических и физических помех.

Блок-схема прибора для атомно-абсорбционного метода приведена на рис. 5.4.

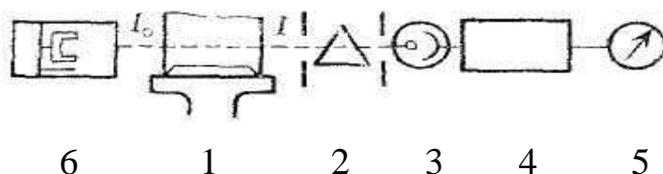
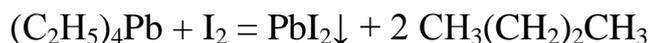


Рис. 5.4. Блок-схема прибора для атомно-абсорбционного анализа: 1 – атомизатор; 2 – монохроматор; 3 – детектор; 4 – усилитель; 5 – регистрирующее устройство; 6 – источник света

В справочнике (М.Т. Дмитриев, Н.И. Казнина, И.А. Пинигина. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. – М.: Химия, 1989) описана электротермическая атомно-абсорбционная методика определения паров ТЭС в воздухе после его предварительного концентрирования на силикагеле, экстракции с твердого сорбента этанолом с последующим разложением ТЭС, выделением свинца и его определением в графитовой печи.

Для разрушения ТЭС к этанольному экстракту добавляют несколько кристаллов иода:



Осадок иодида свинца растворяют в растворе ацетата аммония и полученный раствор дозируют в графитовую печь вместе с градуировочными и холостым растворами. Нижний предел обнаружения 0,0005 мкг, измеряемые концентрации ТЭС от $2,7 \cdot 10^{-6}$ до $2,2 \cdot 10^{-5}$ мг/м³. Мешающее влияние других соединений свинца устраняют, задерживая их фильтром АФА-ХА в процессе отбора пробы воздуха.

Такой же способ концентрирования паров ТЭС на силикагеле используют и в газохроматографическом методе определения $5 \cdot 10^{-7}$ до $2,5 \cdot 10^{-4}$ мг/м³ ТЭС на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Для определения среднесуточной концентрации ТЭС воздух со скоростью 15 л/мин аспирируют 30 минут через поглотительный прибор, содержащий силикагель, в течение суток. Из полученного твердого концентрата экстрагируют ТЭС четыреххлористым углеродом и полученный экстракт микрошприцем вводят в хроматографическую колонку. Температура термостата колонок 130°C, испарителя 180°C. Время удерживания ТЭС 5 мин 15 с.

Современное состояние экоаналитического контроля содержания ТЭС в воздухе – это элементспецифическое хроматографическое его определение с атомно-абсорбционным детектором. Воздух пропускают через капиллярную колонку с сорбентом Порapak, а затем пары ТЭС, выходящие из колонки, попадают на атомно-абсорбционный детектор и регистрируют аналитический сигнал свинца при 283,3 нм. Этим же методом возможно определение алкильных производных олова (тетраэтилолово, бутилэтилолово и др), ртути, селена, хрома. Другие углеводороды и ЛОС не мешают определению. Недостатком метода является возможность определять только один компонент. Гораздо большие перспективы открываются при использовании атомно-эмиссионного детектора, например, гелиевой или аргоновой плазмы. Возможно определение сразу нескольких металлов и неметаллов. Возможно проводить определение при неидеальной хроматограмме (неполное разделение), высокая чувствительность детектирования. Сопряжение такого детектора с газохроматографическими системами не требует сложных интерфейсов. В принципе атомно-эмиссионный детектор может регистрировать любой элемент, который элюируется из хроматографической колонки.

5.3.2. ДРУГИЕ МЕТАЛЛЫ, РТУТЬ

Эмиссионный спектральный анализ является одним из основных методов определения следовых количеств тяжелых металлов в объектах окружающей среды. Стандартные методики Госкомсанэпиднадзора России предусматривают использование атомно-эмиссионного метода при определении в воздухе рабочей зоны Sn, Pb, Cu, Cr, Ni, V, Al, Mg, Zn, Sb, Ti, Li, Si, оксидов РЗЭ, а в атмосферном воздухе – Be, Sn, Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, Co, Bi, Mo, V, Fe, Al, Ca, Mg. Анализируемый воздух аспирируют через аэрозольные фильтры (обычно АФА-ХА-18 или АФА-ХП-18) с определенной скоростью в течение времени, указанного в методике. Фильтры переносят в фарфоровые тигли, добавляют 10-15 мг графита (коллектор) и сжигают их в муфельной печи при температуре 450-600°C. В ряде методик озоление проб проводят смесью кислот. Пробу охлаждают, переносят на часовое стекло и добавляют графитовый порошок. Полученную смесь тщательно перемешивают, набивают в кратер графитового электрода и анализируют на кварцевом спектрометре типа ИСП-30 с использованием в качестве источника возбуждения спектров дуги переменного тока.

Атомно-эмиссионный метод с источником возбуждения в виде электрического разряда в последнее время практически полностью вытеснен индуктивно-связанной плазмой (ИСП). ИСП-спектроскопия во многих странах является одним из основных методов определения

металлов в воздухе, воде, почве. На ее основе разработаны стандартные методики, утвержденные на государственном уровне, определения в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий следовых количеств Та, Нf, Аg, В и многих других металлов и их соединений. Блок-схема спектрометра ничем не отличается от принципиальной схемы других атомно-эмиссионных приборов (рис. 5.5):

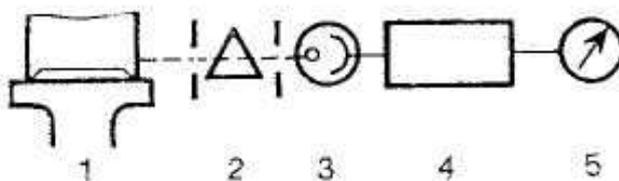


Рис. 5.5. Блок-схема прибора для атомно-эмиссионного анализа:
1 – источник излучения, он же атомизатор; 2 – монохроматор; 3-детектор;
4 –усилитель; 5 – регистрирующее устройство.

ИСП-плазма образуется в горелке за счет индукционного нагрева аргона током высокой частоты (40-50 МГц) и поджигается автоматически с помощью искры. Горелка изготовлена из кварца и снабжена инжектором из оксида алюминия, устойчивым к воздействию любых кислот, включая плавиковую кислоту и царскую водку. Пробу в виде аэрозоля впрыскивают в центральную зону горелки с помощью распылителя. Спектрометр оснащен полихроматором (например, Эшелле полихроматор со скрещенной дисперсией). Разрешение оптической системы спектрометра очень высокое – 0,007 нм при длине волны 200 нм. Детектор на основе фотодиодной матрицы (более 6000 ячеек на кремниевой подложке). Конструкция датчиков позволяет одновременно измерять параметры более чем 5000 спектральных линий, включая измерение фона.

Управление ИСП-спектрометром осуществляется с помощью компьютера. Программа многокомпонентного (более 70 элементов) спектрального анализа дает возможность проводить эффективное разделение перекрывающихся линий спектра, что позволяет исключить влияние матрицы на результаты измерений.

Различают радиальную и аксиальную плазму:

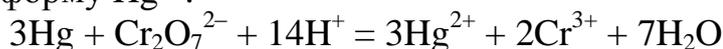


При радиальном наблюдении плазмы матричный эффект минимальный. В индуктивно-связанной плазме выделяют нормальную аналитическую зону, условия в которой оптимальны для наблюдения ионных спектров, и внутреннюю зону плазмы, окруженную катушкой индуктивности, в которой происходит "сгорание" образца. Во внутренней зоне проба распадается на отдельные атомы под воздействие высокой температуры (около 10000К), процесс сопровождается интенсивным свечением во всем спектре. При попадании в спектрометр такое излучение приводит к образованию фона, существенно ухудшающего детектирующие возможности прибора – это и называют матричным эффектом. При радиальном наблюдении плазмы, внутренняя область плазмы располагается "сбоку" и фоновое свечение не попадает в спектрометр, а значит матричный эффект практически отсутствует. В этом отличие от аксиального метода обзора, в котором наблюдение происходит вдоль оси факела и помимо "полезного" излучения от нормальной аналитической зоны в спектрометр также попадает фоновое излучение внутренней зоны. Горизонтальная горелка дает возможность проведения анализа высокосолевых растворов (до 30%) и обеспечивает минимальный расход аргона (10-15 л/мин). При радиальном методе наблюдения расход аргона в 1,5-2 раза меньше чем, при аксиальном наблюдении. Это связано с необходимостью защищать входную щель спектрометра от перегрева в аксиальном варианте. Охлаждение осуществляется за счет обдува входной части спектрометра потоком инертного газа, что и приводит к увеличению суммы расходов на потребление аргона в аксиальной схеме наблюдения.

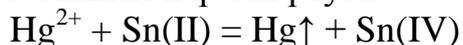
К стандартным методам определения приоритетных металлов-загрязнителей воздуха (Hg, Cr, Ni, Co, Cd, Cu, As, Pb, Be и др.) относится также атомно-абсорбционная спектроскопия. Низкие пределы обнаружения, высокая селективность и доступность аппаратуры сделали этот метод одним из главных методов определения металлов в воздухе, воде и почве. Более 25 элементов и их соединений определяется в воздухе в соответствии со стандартными атомно-абсорбционными методиками. Определение, как правило, основано на концентрировании металлов и их

соединений на ацетилцеллюлозных фильтрах (например, АФА-ХП-18), кислотном разложении фильтров (смеси азотной и серной кислот, азотной кислоты и пероксида водорода, царская водка), растворении остатка в растворе азотной кислоты и определении содержания определяемых металлов в этом растворе атомно-абсорбционным методом.

Атомно-абсорбционный метод обеспечивает чрезвычайно низкие пределы обнаружения паров ртути в воздухе – нижний предел обнаружения $0,0001 \text{ мг/м}^3$, диапазон определяемых концентраций $0,0001-0,004 \text{ мг/м}^3$. Анализируемый воздух прокачивают через поглотительный раствор (смесь азотной кислоты и дихромата калия) для окисления ртути и перевода ее в форму Hg^{2+} :



Аликвоту полученного раствора вносят в реактор анализатора ртути (известны модели «Юлия», «Ртуть»), добавляют восстановитель (SnCl_2) и пары ртути прокачивают через кювету, где и происходит поглощение резонансного излучения атомными парами ртути:



Наряду с атомно-абсорбционным методом описаны многочисленные спектрофотометрические методы определения соединений металлов в воздухе.

5.4. АВТОМАТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОЗДУХА

В настоящее время разработаны и успешно используются многочисленные автоматические приборы, позволяющие контролировать качество воздуха одновременно по нескольким компонентам. Эти приборы выпускаются как в стационарном исполнении, так и в виде передвижных мобильных станций. Выпуском таких приборов занимаются многочисленные фирмы за рубежом и на просторах СНГ.

Например, непрерывно работающий недисперсионный инфракрасный газоанализатор, основанный на поглощении инфракрасного излучения многоатомными гетероядерными молекулярными газами. Оптимальная чувствительность, а также высокая селективность по отношению к другим компонентам в пробе газа достигаются за счет оптопневматических приемников излучения, оптимизированных в зависимости от применения. Измерительная конструкция с термостатом позволяет охватывать мельчайшие диапазоны измерения. Электрохимическим датчиком может дополнительно производиться измерение концентрации кислорода. Диапазон измерения для кислорода до 25 об.%. Пределы обнаружения отдельных компонентов составляют (в ppm): $\text{CO} - 100$; $\text{CO}_2 - 50$; $\text{CH}_4 - 200$; $\text{SO}_2 - 200$; $\text{C}_3\text{H}_8 - 100$; $\text{NO} - 500$; $\text{N}_2\text{O} - 50$; фреон – 100 и т.д.

Широкое применение для регистрации выбросов промышленных предприятий, а также исследования загрязнений атмосферы получили лазерные методы, в которых учитывается рассеивание излучения лазера частицами аэрозолей и молекулами газов. Рассеянная энергия попадает на приемную антенну локатора. Регистрируя и расшифровывая следы взаимодействия лазерных импульсов с атмосферными слоями, можно извлечь информацию о давлении, плотности, температуре, концентрации различных газовых составляющих атмосферы и других параметрах.

Создание лазеров большой мощности с узким и стабильным спектром излучения, лазеров с полностью автоматизированным циклом работ и передачей результатов в вычислительный центр, совершенствование методов извлечения информации из результатов зондирования позволяют осуществлять оперативный контроль степени загрязнения атмосферы в широких масштабах.

Электрические газоанализаторы подразделяются на кондуктометрические и кулонометрические. В основу принципа действия кондуктометрических приборов положено поглощение анализируемого компонента газовой смеси соответствующим раствором и измерение его электропроводности. Такие газоанализаторы широко применяются для определения концентрации сероводорода, сернистого ангидрида, аммиака, оксида и диоксида углерода. В кулонометрических газоанализаторах электрохимическая реакция протекает в ячейке между анализируемым газом и электролитом, в результате которой во внешней цепи появляется электродвижущая сила, пропорциональная концентрации определяемого компонента воздуха. Этим методом можно измерять содержание в атмосфере сернистого ангидрида, сероводорода, диоксида азота, озона, фтористого и хлористого водорода и др.

В последние годы получили распространение газоанализаторы, использующие не поглощение, а эмиссию излучения анализируемой газовой примеси. Сущность этого метода состоит в том, что исследуемые молекулы, например озона, оксидов азота, соединений серы, тем или иным способом приводят в состояние оптического возбуждения и затем регистрируют интенсивность люминесценции, возникающей при возвращении их в равновесное состояние. Применяются три типа люминесценции (и соответственно три типа газоанализаторов), различающихся между собой по типу возбуждения: хемилюминесценция (возбужденные молекулы возникают в ходе химической реакции), оптически возбуждаемая люминесценция (флюоресценция) и люминесценция в пламени (пламенно-фотометрические газоанализаторы).

Радиоизотопный метод измерения концентрации пыли основан на свойстве радиоактивного излучения (обычно β -излучения) поглощаться частицами пыли. Массу уловленной пыли определяют по степени

ослабления радиоактивного излучения при прохождении его через слой накопленной пыли.

Результаты измерения концентрации пыли радиоизотопным методом зависят в некоторой степени от химического и дисперсного состава, что обусловлено особенностью взаимодействия радиоактивного излучения с веществом и нелинейностью зависимости степени поглощения от толщины слоя поглотителя. Однако, как показали исследования, эта погрешность не превышает $\pm 15\%$. В то же время методика измерения концентрации пыли радиоизотопным методом проще и не уступает гравитационному методу по точности и чувствительности и при создании автоматических систем контроля атмосферного воздуха вполне может заменить гравитационный метод.

Одним из перспективных способов измерения концентрации пыли является пьезоэлектрический метод. Возможны два варианта этого метода. В основе первого лежит измерение изменений частоты колебаний пьезокристалла при осаждении на его поверхности пыли. Этот метод позволяет непосредственно измерять массовую концентрацию пыли. В основе второго – счет электрических импульсов, возникающих при соударении частиц пыли с пьезокристаллом. Этот метод может быть использован для счетной концентрации частиц пыли.

Стационарный многокомпонентный газоанализатор промышленных выбросов АНК-410 предназначен для непрерывного экологического и технологического контроля топливосжигающих и технологических установок, измеряет концентрации O_2 , CO , CO_2 , NO , NO_2 , SO_2 , H_2S , HCl , NH_3 , Cl_2 , а также для анализа отработанных газов тепловозов и других дизельных двигателей. Область его применения: топливосжигающие и технологические установки предприятий энергетики, металлургической, стекольной, химической и нефтяной промышленности, предприятия производители строительных материалов, железнодорожный транспорт. В анализаторе использован электрохимический и оптикоабсорбционный методы. Способ забора пробы – принудительный (от внешнего побудителя расхода, либо за счет избыточного давления).

НПО «Химавтоматика» Россия выпускает передвижной комплекс, который предназначен для измерения содержания различных неорганических веществ в атмосфере, воздухе рабочей зоны; газовых выбросах, жидких средах, включая взвеси; почвах и донных отложениях на основе ионного хроматографа («Стайер» или «ЦветЯуза») с кондуктометрическим детектором. Комплекс позволяет определять концентрации NO , NO_2 , HNO_3 , S^{2-} , H_2SO_4 , HCl , HF и NH_3 в пробах промышленных выбросов, атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны.

Ранее были разработаны и выпускались стационарные и передвижные лаборатории для контроля воздушного бассейна в городах и

промышленных центрах (Пост, Атмосфера), автоматизированные системы контроля загрязнений атмосферы «Воздух»).

Наиболее распространенные модели приборов для измерения концентраций пыли и газообразных примесей в атмосферном воздухе приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4. Примеры автоматических приборов для контроля примесей в воздухе

Тип прибора	Метод измерений	Определяемое вещество	Измеряемая концентрация, мг/м ³	Погрешность, %
ППА	Гравитационный (фильтрация)	Аэрозоль	Свыше 1,0	± 20
ПРИЗ	Радиоизотопный (β-излучение)	»	1-500	± 15
ФЭКП	Ленточный фотометр	»	0-4000	± 20
ФЭН-90	Нефелометрический	»	0-300	± 5,0
АЗ-5	Счетчик частиц (регистрация рассеянного света)	»	1-300	± 20
КДМ-1	Пьезоэлектрический	»	0-100	± 8,0
ОА-5501	Оптико-акустический	CO; CH ₄ ; CO ₂	0-4000	± 5,0
ФЛ-5601	Фотоколориметрический	SO ₂ ; NH ₃ ; NO _x ; H ₂ S	0-20	± 10
«Атмосфера»	Электрохимический	O ₃ ; SO ₂ ; H ₂ S	0-15000	–
КУ-3	Кондуктометрический	CO; CO ₂ ; пары бензина	0-500	± 5,00
8440	Хемилюминесцентный	NO _x	0-5	± 3,0
645 ХЛ 01	Хемилюминесцентный	CO, NO ₂ , NO+NO ₂	0-7,5	± 20
ГПИ-А	Пламенноионизационный	Углеводороды	0-5	± 1,0
623 ИН02	Хроматографический с пламенно-ионизационным детектором	сумма углеводородов, CH ₄	0-50	±15-20
323ЛА01	Лазерный абсорбционный	CH ₄	0-0,001	± 25

Разработано множество автоматических анализаторов для определения опасной концентрации метана в шахтной атмосфере. Например, переносные анализаторы метана и диоксида углерода «Сигнал», АМТ-03 предназначены для автоматического контроля и измерения объемной доли метана и диоксида углерода, выдачи световой и звуковой сигнализации при превышении установленных значений объемной доли метана или диоксида углерода в выработках шахт. Способ забора пробы – диффузионный. Принцип действия – термохимический в диапазоне измерения от 0 до 2,5 об.%, термокондуктометрический в диапазоне измерения от 5 до 100 об.%.

Анализаторы метана АТ1-1 и АТ3-1 предназначены для непрерывного местного и централизованного контроля метана, выдачи сигнала на автоматическое отключение электрической энергии контролируемого объекта при достижении предельно допустимой объемной доли метана в угольных шахтах, опасных по газу и пыли, а также для контроля скоплений природного газа в городских подземных коллекторах, подвалах общественных зданий, на газозаправочных станциях, у устья буровых скважин.

Инфракрасные датчики-газоанализаторы ДАК предназначены для непрерывного автоматического измерения дозврывоопасных концентраций метана CH_4 , пропана C_3H_8 , суммы предельных углеводородов $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$, в том числе паров нефти и нефтепродуктов, объемной доли диоксида углерода CO_2 в воздухе рабочей зоны помещений и открытых пространств, в том числе во взрывоопасных зонах производственных помещений и наружных установок, а также для измерения объемной доли ацетилена C_2H_2 в газовых магистралях технологических объектов.

Термохимический сигнализатор концентрации метана СГШР предназначен для непрерывного автоматического контроля дозврывоопасных концентраций метана в атмосфере угольных шахт. Сигнализатор используют в составе проходческих или очистных комбайнов, а также компрессорных установок с обеспечением функции автоматического отключения электроэнергии, подаваемой на комбайны, компрессорные установки и другие шахтные устройства и механизмы при превышении концентрацией метана пороговых значений.

В завершение, необходимо отметить целый ряд газовых хроматографов, позволяющих контролировать в атмосфере токсичные неорганические и органические компоненты.

Литература

1. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Карабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища: Підручник. – К.: Либідь, 1996. – 304 с.

2. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. – С.Пб.: Анатолия, 2000. – 432 с.
3. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологическая аналитическая химия. – С.-Пб.: Анатолия, 2002. – 464 с.
4. Муравьева С.И., Казнина Н.И., Прохорова Е.К. Справочник по контролю вредных веществ в воздухе. – М.: Химия, 1988. – 320 с.
5. Фомин Г.С., Фомина О.Н. Воздух. Контроль загрязнений по международным стандартам. – М.: Издательства «Протектор», 1994. – 228 с.
6. Отто М. Современные методы аналитической химии. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.
7. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
8. Перегуд Е.А., Горелик Д.О. Инструментальные методы контроля загрязнения атмосферы. – Л.: Химия, 1981. – 383 с.
9. Лейте В. Определение загрязнений воздуха в атмосфере и на рабочем месте. – Л.: Химия, 1980. – 342 с.
10. Муравьева С.И., Бабина М.Д., Атласов А.Г. и др. Санитарно-химический контроль воздуха промышленных предприятий. – М.: Медицина, 1982. – 351 с.
11. Практика реалізації основних положень і вимог законодавства України в сфері лабораторного контролю довкілля / Під ред.. С.В. Третьякова. – Донецьк: Державне управління екології та природних ресурсів в Донецькій області. – Донецька філія ДПЕК Мінекоресурсів України, 2004. – 216 с.
12. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. – С.-Пб.: ТЕЗА, 1999. – 624 с.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Какие газообразные загрязнители определяют в воздухе? Какие аналитические методы для этого применяют и на чем они основаны?
2. Какие автоматические приборы для контроля качества воздуха Вы знаете? Какие компоненты они позволяют определять и на чем основано их действие?
3. Для определения каких загрязнителей воздуха применяют атомно-абсорбционную спектроскопию? Как осуществляется отбор проб?
4. Перечислите известные Вам источники поступления тяжелых металлов в атмосферу. Какие виды хозяйственной деятельности вносят наибольший вклад в загрязнение воздуха тяжелыми металлами?
5. Что называется индексом черного дыма? Как его определяют?

6. С помощью индикаторных трубок в воздухе было найдено содержание H_2S 0,0003 %_{об.}. ПДК_{м.р.} = 0,008 мг/м³. Соответствует ли атмосферный воздух санитарным нормам? Ответ обоснуйте.

7. Через фильтр массой 0,1042 г пропустили 5000 л воздуха. После этого масса фильтра составила 0,2163 г. Осадок на фильтре растворили, раствор перенесли в мерную колбу объемом 25,00 см³ и разбавили до метки. В полученном растворе атомно-абсорбционным методом была определена концентрация свинца, которая составила 1,3 мкг/мл. Рассчитайте: а) содержание свинца в воздухе в мг/м³; б) содержание взвешенных частиц в мг/м³.

6. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ ЭКОАНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПОЧВЫ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

При анализе почв выделяют две группы показателей. Первая группа – агрохимические показатели. Сюда входят:

1. гигроскопическая вода;
2. потери при прокаливании (ппп);
3. общее содержание минеральных веществ (100% – ппп);
4. органический углерод $C_{орг}$;
5. органический азот $N_{орг}$, общий $N_{общ}$;
6. карбонаты;
7. катионообменная способность (обменные катионы), это катионы, которые входят в состав почвенного поглощающего комплекса (ППК) и могут быть замещены катионами другого рода при взаимодействии с нейтральными растворами солей, согласно схеме:
 $ППК(Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+) + NH_4^+ \rightarrow ППК(NH_4^+) + Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+$.

8. Соленоватость

9. pH солевой вытяжки

Вторая группа – показатели, которые характеризуют содержание в почве антропогенных загрязнителей:

1. металлы;
2. сульфаты, фосфаты, нитраты, фториды SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , F^- ;
3. бензин, нефть и нефтепродукты;
4. пестициды;
5. синтетические ПАВ;
6. минеральные удобрения.

Ещё одна особенность экоаналитической химии почв в том, что проба всегда содержит почвенные растворы, она влажная. От содержания влаги в почве зависит и результат определения содержания токсикантов. Для унификации представления результатов анализа принято все результаты пересчитывать либо на воздушно-сухое состояние (проба почвы выдержана в помещении до прекращения изменения ее массы) или на абсолютно сухую почву.

Очень часто в методике берут ещё одну навеску и определяют влагу. Содержание влаги необходимо знать для всех методов, где токсиканты из почвы извлекают термодесорбцией или отгонкой. Для высокогумусовых, глинистых почв с высокой влажностью навеска при определении влажности составляет 15-20 г; навеска органических почв должна быть 15-50 г. Определение проводят дважды. Пробы высушивают до постоянной массы в течение 8 часов при $105 \pm 2^\circ C$. Песчаные почвы нагревают 3 часа при $105 \pm 2^\circ C$, загипсованные почвы нагревают 8 часов при $80 \pm 2^\circ C$.

Продолжительность последующего высушивания – 1 час для песчаных почв и 2 часов для остальных почв.

Минеральные удобрения в почвах определяют по содержанию преобладающего компонента в удобрениях.

Извлечение загрязняющих веществ из почв детально описано в разделе 3.

Основным критерием гигиенической оценки загрязнения почв химическими веществами является предельно допустимая концентрация или ориентировочно допустимая концентрация химических веществ в почве.

Оценка степени опасности загрязнения почвы химическими веществами проводится по каждому веществу с учетом следующих общих закономерностей:

- опасность загрязнения тем выше, чем больше фактическое содержание компонентов загрязнения почвы превышает ПДК;
- опасность загрязнения тем выше, чем выше класс опасности контролируемого вещества, его растворимость в воде и подвижность в почве, и глубина загрязненного слоя;
- опасность загрязнения тем больше, чем меньше буферная способность почвы, которая зависит от механического состава, содержания органического вещества, кислотности почвы. Чем ниже содержание гумуса, рН почвы и легче механический состав, тем опаснее ее загрязнение химическими веществами.

При загрязнении почвы одним веществом неорганической природы оценка степени загрязнения проводится в соответствии с табл. 6.1 с учетом класса опасности компонента загрязнения, его ПДК и максимального значения допустимого уровня содержания элемента (K_{\max}).

Таблица 6.1. Критерии оценки степени загрязнения почв неорганическими веществами

Содержание в почве (мг/кг)	Категория загрязнения почвы		
	1 класс	2 класс	3 класс
Класс опасности вещества			
Превышение K_{\max}	Очень сильная	Очень сильная	Сильная
От ПДК до K_{\max}	Очень сильная	Сильная	Средняя
От 2 фоновых значений до ПДК	Слабая	Слабая	Слабая

При загрязнении почв одним веществом органического происхождения его опасность определяется исходя из его ПДК и класса опасности (табл. 6.2).

При полиэлементном загрязнении оценка степени опасности загрязнения почвы допускается по наиболее токсичному элементу с максимальным содержанием в почве.

Таблица 6.2. Критерии оценки степени загрязнения почв органическими веществами

Содержание в почве (мг/кг)	Категория загрязнения почвы		
	1 класс	2 класс	3 класс
Класс опасности вещества			
>5 ПДК	Очень сильная	Очень сильная	Сильная
От 2 до 5 ПДК	Очень сильная	Сильная	Средняя
От 1 до 2 ПДК	Слабая	Слабая	Слабая

Гигиенические требования к устройству и содержанию полигонов (свалок) для твердых бытовых отходов подробно изложены в официальных документах Министерства охраны здоровья Украины.

6.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ПОЧВАХ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Известны неdestructивные методы определения тяжелых металлов в почвах: это – рентгенофлуоресцентный метод и электротермический атомно-абсорбционный метод с атомизатором открытого типа «печь-пламя». В остальных методах отобранную пробу почвы разлагают кислотами (H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$, HCl , HF) или реже сплавляют с тетраборатом стронция $Sr(BO_2)_2$ или со смесью соды и буры. В кислотной вытяжке или в растворе после выщелачивания плава содержание тяжелых металлов определяют методами атомной абсорбции (пламя или электротермический атомизатор), атомной эмиссии, вольтамперометрии. Следует подчеркнуть, что все эти методы позволяют установить валовое содержание металлов в почвах и не позволяют определить содержание отдельных форм, в виде которых металлы находятся в пробе.

Однако описаны методики, в которых определяют различные формы тяжелых металлов в почвах (Обухов А.И., Плеханов И.О. *Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях.* – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 184 с.). Например, для определения кислоторастворимых подвижных форм соединений элементов в качестве экстрагентов используют кислоты. Так, подвижный Со извлекают из некарбонатных и малокарбонатных почв 1 М раствором HNO_3 , Cu – 1 М раствором HCl , Mn – 0,05 М раствором H_2SO_4 . В этих же вытяжках определяют и другие элементы Fe, Zn, Ni, Pb, Cd и др. В последние годы вытяжку 1 М раствором HNO_3 используют для извлечения элементов из техногенных загрязненных почв. Из сильно загрязненных почв этот экстрагент

извлекает 60-95% тяжелых металлов, поэтому может быть использован для характеристики степени загрязнения почв. Однако чтобы получить степень извлечения металлов из почв, близкую к 100%, при определении валового содержания необходимо использовать минеральные кислоты в присутствии плавиковой кислоты. Плавиковая кислота способствует отгонке кремния, основного элемента почвенных минералов, в виде летучего SiF_4 . Удаление кремния на стадии разложения также значительно снижает помехи в конденсированной фазе при последующем пламенном атомно-абсорбционном определении других элементов. В монографии *Обухова А.И., Плеханова И.О.* предложен универсальный способ разложения почв и других силикатных материалов смесью $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HF}$ с конечным растворением остатка в разбавленной HNO_3 для определения многих макро- и микроэлементов для различных целей.

Подвижные формы соединений Mn , Zn , Cu , Co и др. элементов извлекают ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4,8. Метод пригоден как для некарбонатных, так и для карбонатных почв, принят агрохимической службой для оценки обеспеченности почв микроэлементами.

Обменные формы соединений элементов в почвах определяют после вытеснения их 1 М раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. В фильтрате атомно-абсорбционным методом определяют Ca , Mg , K , Na , Mn , Zn ; после концентрирования – Cu , Co , Ni , Pb , Cd .

Железо и алюминий аморфных соединений извлекают из почвы по методу Тамма оксалатным буферным раствором.

Принцип недеструктивного рентгенофлуоресцентного метода заключается в том, что на анализируемый образец падает поток электронов. Происходит выбивание электронов с 1-го и 2-го уровней. На освободившееся место переходит электрон с более высокого энергетического уровня. Это сопровождается характеристическим рентгеновским излучением с длиной волны 10^{-2} -10 нм. Спектр характеристического рентгеновского излучения индивидуален для каждого элемента, т.е. качественный анализ основан на известной зависимости $\Delta E = h\nu$.

В рентгеновской спектрометрии применяются два вида систем детектирования рентгеновского излучения. В первой схеме рентгеновское излучение от анализируемого образца диспергируется, по закону Брэгга, путем дифракции кристаллов с измерением угла, соответствующего характеристической длине волны. Такая система детектирования рентгеновского излучения называется «по дисперсии длины волны». Для разложения полихроматического рентгеновского излучения по длинам волн в качестве диспергирующего элемента используют кристалл-анализаторы, действие которых аналогично дифракционной решетке в оптической спектрометрии. Параллельный пучок рентгеновского

излучения, падающий на поверхность кристалл-анализатора, упруго рассеивается атомными плоскостями его кристаллической решетки.

Закон Вульфа-Брэгга:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta,$$

где n – порядок спектра; d – расстояние между соседними плоскостями кристалла (постоянная решетки); Θ – угол падения рентгеновского излучения на плоскость кристалла.

К наиболее широко используемым кристаллам относятся LiF, CaF₂, CaCO₃, NaCl.

Детекторами рентгеновского излучения являются газовые ионизационные детекторы, сцинтилляционные и полупроводниковые детекторы. В газовых ионизационных детекторах через трубку, заполненную Хе, Аг или Кг и содержащую внутри вольфрамовую нить (анод) с приложенным к ней потенциалом порядка 1,5 кВ, пропускают рентгеновское излучение, которое ионизирует инертный газ. Образуются положительно заряженные ионы и фотоэлектроны. Электроны достигают анода, вызывая на нем скачок потенциала.

Сцинтилляционные детекторы основаны на возбуждении рентгеновским излучением в люминофорах кратковременных световых вспышек (сцинтилляций), которые регистрируют при помощи ФЭУ. В качестве сцинтилляторов используют NaI, ZnS.

Во второй системе регистрации (по дисперсии энергии) рентгеновское излучение от образца попадает в детектор, который выдает импульсы, пропорциональные энергии каждого поглощенного гамма-кванта.

Рентгеновская флуоресценция может возбуждаться рентгеновским излучением или облучением заряженными частицами, обычно протонами. Оба эти способа схематично представлены на рис. 6.1.

Ограничивающим фактором для второго способа является необходимость охлаждения мишени. Чувствительность метода с облучением пробы протонами намного выше, чем чувствительность с использованием возбуждающего рентгеновского излучения. Заметный фон наблюдается для обоих методов; в первом случае он вызывается тормозным излучением, возникающим при замедлении направленных на мишень протонов, а во втором случае он связан с рассеянием.

В связи с необходимостью надежных стандартных образцов почв для корректного рентгенофлуоресцентного количественного анализа, международные и государственные стандарты Украины чаще предусматривают атомно-абсорбционный метод определения тяжелых металлов.

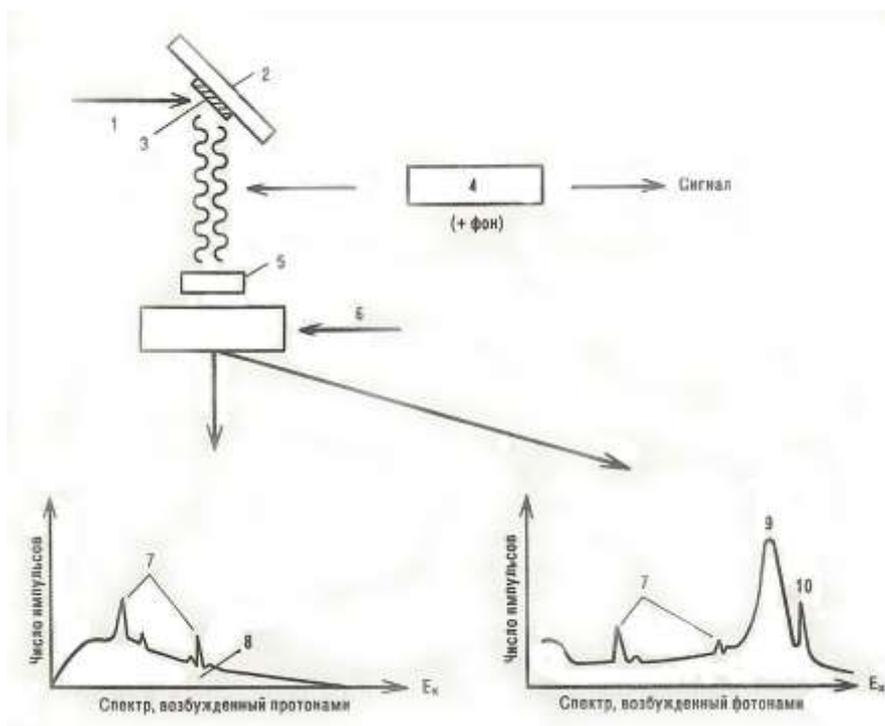


Рис. 6.1. Схема рентгенофлуоресцентного анализа по типу дисперсии энергии:

1 – первичный поток (протоны или фотоны); 2 – держатель образца; 3 – образец; 4 – характеристическое рентгеновское излучение (фон – тормозное излучение рассеянных фотонов или рентгеновского излучения); 5 – детектор рентгеновского излучения; 6 – система формирования электронных импульсов; 7 – флуоресцентное рентгеновское излучение; 8 – тормозное излучение; 9 – комптоновское рассеяние; 10 – когерентное рассеяние

Так, стандарты ИСО 11466 и ИСО 11047 предусматривают кислотное вскрытие (царская водка) проб почв, фильтрование и атомно-абсорбционным определении в фильтрате Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Zn, Hg. Ртуть определяют методом холодного пара и для предотвращения потерь в ходе вскрытия и пробоподготовки используют либо кипячение с обратным холодильником, либо разложение почв смесью соляной и азотной кислот в присутствии избытка окислителя – дихромата калия. Стандарт ИСО 11047 устанавливает два метода определения металлов в почве, которые имеют различные пределы определения (табл. 6.3).

Таблица 6.3. Пределы определения элементов в почве по ИСО 11047

Элемент	Пределы содержания в почве элементов, экстрагируемых царской водкой, в мг/кг сухого вещества	
	метод А – пламенная атомно-абсорбционная спектроскопия	метод В – электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия
Cd	>2	<2
Cr	>12	<12
Co	>12	<12
Cu	>5	<5
Pb	>15	<15
Mn	>2	<2
Ni	>12	<12
Zn	>2	<2

Определение проводят с использованием пламени ацетилен-воздух за исключением хрома и марганца. Для этих элементов рекомендуется пламя закись азота-ацетилен. Градуировочные растворы готовят на фоне царской водки, которая использовалась для извлечения определяемых металлов из почв. Для измерений хрома и марганца в воздушно-ацетиленовом пламени в анализируемые, градуировочные и холостые растворы вводят спектроскопический буфер хлорид лантана до концентрации 3,7 г/л.

При использовании электротермического атомизатора обязательно применение платформы при определении Cd, Cu, Pb, Mn, Zn, и для всех элементов обязательно использование корректоров неселективного поглощения (либо дейтериевого, либо Зеемановского, либо Смита-Хифти).

Особой задачей экоаналитической химии является вещественный анализ ртути в почвах, донных отложениях и отходах. Для решения задачи определения различных форм ртути в объектах окружающей среды используют различные способы извлечения и разделения неорганических и ртутьорганических соединений с последующим определением атомно-абсорбционным или масс-спектральным методами.

Например, для определения диэтилртути в донных осадках пробу обрабатывали раствором ЭДТА в н-октане и после центрифугирования вводили концентрат в хроматографическую систему. Предел обнаружения 0,1 нг при $S_r=0,014$. Масс-спектрометрический метод после предварительного газохроматографического разделения был использован для определения неорганической ртути в почвах после предварительного алкилирования ртути действием $K_3[Co(CN)_5CH_3]$ в насыщенном растворе хлорида натрия с последующим сорбционным выделением производных ртути.

Полностью автоматизированная газохроматографическая система для определения химических форм нахождения ртути в донных отложениях (природных водах, рыбе и других биологических объектах) предполагает выделение галогенидов металлов и этилртути из матрицы действием бромида калия и солей меди, экстракцию их метиленхлоридом и анализ экстракта на газовом хроматографе с атомно-флуоресцентным детектором. Предел обнаружения 0,2 нг ртути.

Для определения метилртути и других алкильных производных в почве и подобных матрицах можно в качестве пробоподготовки использовать очень эффективную комбинацию экстракции водой в субкритическом состоянии на кварцевом волокне с полярной полимерной жидкостью. Нижний предел определения хромато-масс-спектральным методом составляет 5 ppb метилртути.

В образцах почв, загрязненных нефтяными, угольными и бытовыми отходами, методом низкотемпературной газовой хроматографии в сочетании с плазменной масс-спектрометрией (после генерации гидридов) были обнаружены 24 металлорганических соединения, содержащих 9 различных элементов (Sn, Hg, Se, As, Sb, Bi и др.); некоторые из них находились в почве в очень низких концентрациях (до 1 мкг/кг). Во избежание процесса разбавления твердая проба испарялась и дериватизировалась в реакторе с NaBH_4 в кислых водных растворах. После прохождения через сухую трубку гидриды улавливались и анализировались газохроматографическим методом с плазменным масс-спектрометром в качестве детектора. Время определения составило менее 20 минут, нижний предел определения 0,1-0,6 пг.

Все приведенные выше примеры практического решения сложных экоаналитических задач свидетельствуют о необходимости предварительной сложной и длительной пробоподготовки при анализе почв, отложений, пылей, отходов, горных пород. Однако в ряде случаев атомно-абсорбционный метод предоставляет возможность определить содержание токсичных металлов в твердых пробах, практически не прибегая к предварительному вскрытию, разделению и концентрированию проб. Возможности атомно-абсорбционной спектроскопии при прямом анализе твердых проб почв иллюстрируют данные табл. 6.4.

Таблица 6.4. Атомно-абсорбционный анализ твердых проб (Блинова Э. С., Гужеев И. Д., Мискарьянц В. Г. *Атомно-абсорбционный анализ твёрдых проб // Заводская лаборатория. – 1988. – Т. 54, №8. – С. 27-39*)

Объект анализа	Определяемые примеси	Краткая характеристика методики
Почвы	Cd, Ni, Pb	Прямое определение в графитовом

		электротермическом атомизаторе. Образцы сравнения – стандартные образцы почв.
Почвы	Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, As	Твердую пробу массой 0,2 – 1,1 мг помещают в чашку – вкладыш, которая создает при атомизации условия, близкие к платформе Львова. Зеемановская коррекция фона.
Почвы	Cd	Проведено сопоставление прямого атомно-абсорбционного определения кадмия в почвах с электротермической атомизацией пробы с Зеемановским корректором фона с пламенной атомизацией растворов этих проб. Результаты хорошо сходятся на уровне $(1 \div 70) \cdot 10^{-4}\%$.
Горные породы	Rb, Pb	Атомизатор – железный винтовой стержень в пламени закись азота-ацетилен. Градуировочный график строят по стандартным геологическим образцам. Измеряют интегральную величину аналитического сигнала. Предел обнаружения $C_n(\text{Pb}) = 2 \cdot 10^{-3}\%$. $S_r = 0,04 - 0,06$.
Горные породы	Ag Pb	Пробу в виде порошка массой 30 мг вносят в атомизатор – дуговой разряд между графитовыми электродами. Влияние основы устраняют разбавлением пробы графитовым порошком. Образцы сравнения – синтетические смеси, изготовленные на одной из основ или на графитовом порошке. Предел обнаружения $C_n = 1,5 \cdot 10^{-7}\%$; $S_r = 0,3$. Атомизатор – графитовая проволока в пламени. Проба в виде порошка массой до 0,5 г. Образцы сравнения – стандартные образцы горных пород. Аналитический сигнал – площадь под кривой атомизации $A = f(t)$.
Горные породы	Pb, Au	Графитовый электротермический атомизатор. Для стабилизации температуры во время процесса атомизации используют платформу

		Львова. Проводят модификацию матрицы. Используют интегральную регистрацию сигнала. При содержании $3 \cdot 10^{-3}\%$ $S_r = 0,05$.
Органическое вещество горных пород	Легко- и среднелетучие элементы	Пробу массой 30 мг помещают в графитовый электротермический атомизатор. В качестве образцов сравнения используют стандартные образцы горных пород и синтетические растворы. Нижний предел определяемого содержания составляет $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-7}\%$; $S_r \leq 0,18$.
Горные породы	Rb	Порошок породы, смешанный с графитовым, до 6 мг с помощью капилляра с плунжером вводят в графитовый атомизатор; $S_r = 0,05$ на уровне содержания рубидия в горных породах 0,02%.
Пробы объектов окружающей среды	Hg	Пробы предварительно нагревают при 800°C в присутствии серебряной проволоки в токе очищенного N_2 или воздуха, потом концентрируют ртуть на металлическую нитку с золотым покрытием при 25°C. Предел обнаружения $5 \cdot 10^{-7}\%$. Для образца массой 20 мг $S_r = 0,02 \div 0,26$.
Отложения	Cu	Графитовый электротермический атомизатор с Зеемановской коррекцией фона. Анализируют сухие остатки массой 0,05 мг. При содержании меди $(1-5) \cdot 10^{-2}\%$ $S_r = 0,27$.
Растительные объекты	Cd, Pb, Hg	Навески 10-1000 мкг загружают в графитовый атомизатор на платформу Львова или в специальный контейнер. Зеемановский учет фона. Показана сходимость результатов анализа твердых и растворенных проб с разными способами коррекции фона. При определении Pb и Ni на уровне $2 \cdot 10^{-4}\%$ и Cd $1,5 \cdot 10^{-5}\%$ $S_r = 0,15$.

Растения	Pb	Для анализа готовят 10%-ную суспензию измельченных растений в растворе сублимирующего вещества. Зеemanовский учет фона. Предел обнаружения $4,7 \cdot 10^{-6}\%$ свинца, $S_r = 0,02-0,03$.
----------	----	--

Нами для решения главной цели проекта было использовано отечественное оборудование – атомно-абсорбционный спектрофотометр «Сатурн-3», который много лет выпускается Северодонецким ОКБА, что позволило оснастить этими приборами большое количество экологических, пищевых, санитарно-гигиенических лабораторий. Спектрофотометр оснащен тремя атомизаторами: пламенным, электротермическим и комбинированным – «печь-пламя».

Конструкция последнего атомизатора может быть представлена схемой (рис. 6.2).

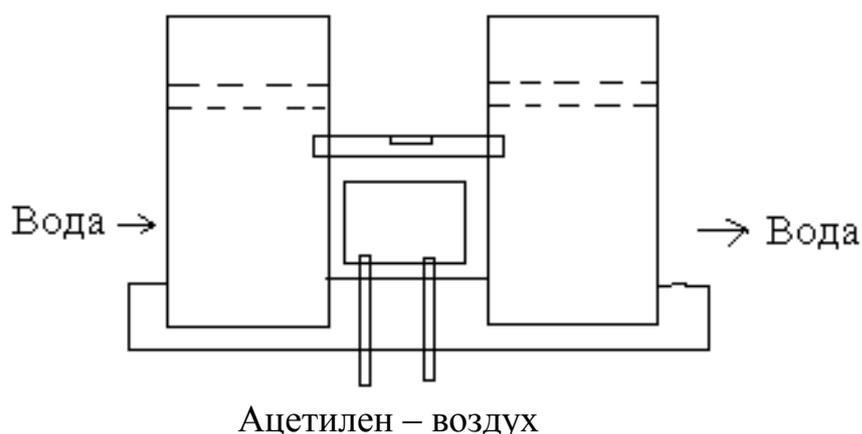


Рис. 6.2. Открытый атомизатор «печь-пламя» атомно-абсорбционного спектрофотометра «Сатурн-3»

В металлические стойки запрессованы графитовые втулки, в которые вставляется графитовый стержень. Под стержень подводится горелка (горит пламя ацетилен-воздух), которая крепится с помощью кронштейна. Подвод и отвод горелки под стержень осуществляется с помощью ручки. Анализируемая проба в виде раствора или порошка с помощью микродозатора вносится в углубление графитового стержня. Разогрев стержня осуществляется автоматически по предварительно установленной программе, включающей 3 стадии: сушку, пиролиз и предатомизацию. На стадии пиролиза происходит предварительное разложение пробы, испарение летучих компонентов и т.д. На стадии

предатомизации – плавление, кипение, возгонка, испарение соединений определяемых компонентов, которые попадают в пламя, где происходит их атомизация и образуются свободные атомы.

Атомизатор «печь-пламя» относится к атомизаторам открытого типа. Для таких атомизаторов интегральная величина поглощения Q_A определяется выражением:

$$Q_A = \frac{\alpha N_0}{2(\pi D^r v h)^{0,5}},$$

где h – расстояние между источником и просвечиваемой зоной;

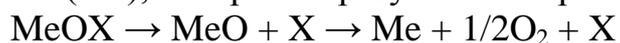
v – скорость движения газов пламени;

D^r – коэффициент диффузии атомов металла в атмосфере стороннего газа;

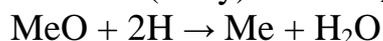
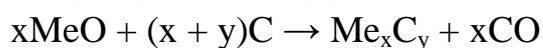
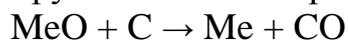
α – коэффициент, связывающий измеряемую абсорбционность с концентрацией металла в поглощающем слое.

Таким образом, при выборе оптимальных условий работы атомизатора твердых проб необходимо оптимизировать параметры газовой смеси пламени, параметры нагрева графитового стержня, которые связаны с природой определяемого элемента и термическими характеристиками его соединений.

Основной механизм образования свободных атомов зависит от природы определяемого элемента, температурных характеристик атомизатора и окислительно-восстановительных свойств пламени. Для стехиометрического и окислительного пламени основной механизм – термическая диссоциация предатомизационных соединений определяемого элемента (Me), которые образуются во время 2 стадии (пиролиз):



Для восстановительного пламени, обогащенного топливом, доминирует механизм термохимического восстановления:



Основной проблемой при анализе твердых проб является разработка надежного, точного и воспроизводимого дозатора проб. Нами для проведения анализа твердых проб почв с помощью атомизатора «печь-пламя» нами был предложен и запатентован дозатор (*Алемасова А.С., Луговий К.С. Деклараційний патент України на корисну модель «Дозатор сипких проб для атомізатора «піч-полум'я» в атомно-абсорбційній спектроскопії» №8147 від 27.01.2005. Бюл. №7, 2005. – С. 5.115).*

Наиболее близким по технической сути к предлагаемому дозатору сыпучих проб для атомизатора «печь-пламя» в атомно-абсорбционной спектроскопии является устройство для малообъемного дозирования сыпучих веществ, который состоит из двух емкостей, верхней и нижней

дисковых перегородок, переходной крышки. Недостатком этого устройства является то, что сходимость дозирования не отвечает требованиям атомно-абсорбционного анализа, к тому же объем дозированной пробы слишком велик для атомно-абсорбционного анализа.

Внешний вид предложенного нами дозатора изображен на рис. 6.3.

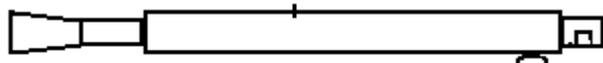


Рис. 6.3. Дозатор твердых проб для атомизатора печь-пламя

Дозатор имеет сдвижной корпус. Подвижная часть корпуса имеет высверленную полость для пробы. Неподвижная часть корпуса имеет отверстие для подачи пробы, штатив для установки дозатора на графитовый стержень атомизатора «печь-пламя», а также лифт для хода фиксирующего винта, ограничивающего движение подвижной части корпуса на месте, при котором полость для пробы совпадает с отверстием для пробоподачи, и проба попадает в атомизатор.

Дозатор позволяет экспрессно осуществлять дозирование нескольких проб, с его помощью можно за небольшой промежуток времени делать достаточно большое количество параллельных измерений. Пробы при этом должны быть хорошо высушены и измельчены. Это является обязательным условием для точного и сходимого дозирования. Кроме этого, существует возможность высверливать полость для пробы в соответствии с оптимальными размерами для разных типов проб.

Учитывая это, для улучшения сходимости результатов и снижения предела обнаружения Pb и Cd в почвах нами были предложены химические модификаторы CaCO₃ и KHF₂, которые использовались в виде водной суспензии 10 мг/мл CaCO₃ и водного раствора 10 мг/мл KHF₂ (табл. 6.5).

Таблица 6.5. Влияние способа дозирования модификаторов в атомизатор печь-пламя на величину среднего аналитического сигнала (\bar{A}) Cd и Pb и сходимость результатов измерений S_r (n=5; P=0,95)

Модификатор	Способ дозирования модификатора	\bar{A}		S_r	
		Cd	Pb	Cd	Pb
Без добавки модификатора	-	0,244	0,294	0,13	0,15
CaCO ₃	сверху	0,246	0,300	0,14	0,14
	снизу	0,301	0,320	0,070	0,10
KHF ₂	сверху	0,284	0,316	0,050	0,091
	снизу	0,285	0,315	0,050	0,092

При этом оба модификатора способствуют как увеличению сигнала, так и улучшению показателя сходимости. Полученные данные были использованы для разработки экспрессной экологически чистой простой методики определения массовой доли свинца и кадмия в почвах. Методика обеспечивает низкую себестоимость элемент-определения и пригодна для массового обследования техногенно загрязненных почв. Проверку правильности результатов проводили сравнением с результатами стандартного атомно-абсорбционного метода после кислотного вскрытия почвы. Полученные данные представлены в табл. 6.6.

Таблица 6.6. Результаты определения массовой доли Pb и Cd в почве (n=4; P=0,95)

Определяемый элемент	Найдено			
	прямое определение с атомизатором печь-пламя и модификатором CaCO ₃		после кислотного вскрытия по методике ISO 11047	
	$\bar{c} \pm \delta$, мг/кг	S _r	$\bar{c} \pm \delta$, мг/кг	S _r
Pb	120±13	0,063	93±27	0,18
Cd	1,6±0,3	0,091	1,6±0,6	0,29

Относительное стандартное отклонение определения Pb и Cd в атомизаторе печь-пламя меньше, чем при атомно-абсорбционном определении в пламени после кислотного вскрытия. Время определения не превышает 15 мин. Значение предела обнаружения, определённое нами по 3σ-критерию, составляет соответственно (в мг/кг): для Pb – 1, Cd – 0,1, что ниже значения ПДК этих элементов в почве в 30 раз.

Таким образом, использование предложенных нами модификаторов позволило улучшить сходимость и правильность прямого атомно-абсорбционного анализа твёрдых образцов почв в атомизаторе печь-пламя.

Наряду с атомно-абсорбционным методом в различных руководствах описан ряд фотометрических и вольтамперометрических методик определения металлов в почвах. Так, общее содержание вольфрама в почвах проводят фотометрическим методом после сплавления пробы с гидроксидом натрия. Определение основано на образовании комплекса вольфрама с роданидом аммония в присутствии восстановителя трихлорида титана, окрашенного в желтый цвет. Определение подвижных форм кобальта основано на извлечении его подвижных форм из почвы ацетатным буферным раствором, образовании комплекса с нитрозо-R-солью и фотометрировании окрашенного соединения. Определение кислоторастворимых форм марганца проводят после их извлечения из почвы раствором серной кислоты, окислении ионов марганца персульфатом аммония в присутствии нитрата серебра и фосфорной кислоты и последующем фотометрическом анализе окрашенного раствора.

Кислоторастворимые формы свинца в почвах определяют после кислотной обработки проб и полярографировании полученного экстракта с использованием ртутного капяющего катода. Определению мешают ионы Cd^{2+} и Cu^{2+} в концентрациях, превышающих концентрацию свинца в 100 раз.

Низкие пределы обнаружения элементов в пробах почв, шламов, донных отложений обеспечивает активационный анализ. Большинство элементов этим методом может быть определено в микрограммовых и нанограммовых количествах. Активационный анализ является методом элементного анализа, основанным на измерении характеристического излучения радионуклидов, образовавшихся непосредственно во время активации (облучение пробы потоком нейтронов, γ -излучением, α -частицами и т.д.) или после нее.

В активационном анализе необходимо учитывать законы накопления и распада радионуклидов во время самой активации. Окончательный вид основного уравнения таков:

$$A = \frac{m}{M} \cdot N_A \cdot \varphi \cdot \sigma \cdot \theta \cdot S \cdot D \cdot C \cdot P_\gamma \cdot \varepsilon,$$

где A – измеренная активность в Бк; m – количество определяемого элемента, г; M – атомная масса определяемого элемента, г/моль; N_A – постоянная Авогадро; φ – поток активации, частиц $\cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; σ – поперечное сечение ядерной реакции, м^2 ; θ – относительная распространенность активируемого изотопа в природе; $S = 1 - \exp(-\lambda \cdot t_1)$ – фактор насыщения (λ – постоянная распада радиоактивного продукта, t_1 – время облучения, с); $D = \exp(-\lambda \cdot t_2)$ – фактор распада; используется для коррекции окончательной активности после времени охлаждения t_2 (от конца активации до начала измерения активности); $C = 1 - \exp[-\lambda \cdot t_3] / \lambda \cdot t_3$ – фактор коррекции распада нуклида во время измерения t_3 ; P_γ – вероятность эмиссии фотона с энергией E_γ ; ε – эффективность детектирования при измерении излучения.

Анализируемые образцы и эталоны сравнения (или стандарты) загружают в контейнеры из алюминия, кварца, полиэтилена, полистирола. Пробы и стандарты облучают по возможности в одном и том же потоке. Если анализ можно выполнить путем прямого гамма-спектрометрического измерения, то облученные материалы переносят в необлученные контейнеры для счета. При необходимости материалы растворяют, добавляют неактивные носители и производят разделение радионуклидов радиохимическими методами. Для идентификации радионуклидов пользуются специальными таблицами и атласами стандартных гамма-спектров, полученных с помощью гамма спектрометров с сцинтилляционными и полупроводниковыми Ge(Li)-детекторами.

Для надежного количественного активационного анализа решающую роль играет наличие однородных и достоверных многоэлементных стандартных образцов.

Многоэлементный активационный анализ использовался для многоэлементного анализа выбросов теплоэлектростанций, изучения вклада континентальных, морских и антропогенных включений в воздушные аэрозоли, для изучения распределения галогенов в атмосферном воздухе, для оценки вклада промышленных дымовых выбросов в естественные аэрозоли, для исследования взаимосвязи между токсичностью органических и неорганических соединений в окружающей среде и в организме, для оценки загрязнения атмосферы Мехико, японских городов, Гонконга, Каракоса. Следует отметить, что при активационном анализе пылей, аэрозолей обычно не требуется обработка проб перед измерением радиоактивности.

Все чаще для определения в почвах токсичных металлов и неметаллов используют атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой, который позволяет проводить быстрый точный и надежный анализ до 80 элементов. Современные спектрометры дают возможность одновременно измерять линию анализируемого элемента и фон вблизи нее. Один из детекторов излучения находится в фиксированном положении и измеряет интенсивность линии элемента сравнения, а другой перемещается вдоль спектра и измеряет интенсивность линий анализируемых элементов (полихроматор). ИСП-плазма образуется в горелке за счет индукционного нагрева аргона током высокой частоты (40 МГц) и поджигается автоматически с помощью искры. Горелка изготовлена из кварца и снабжена инжектором из оксида алюминия, устойчивым к воздействию любых кислот, включая плавиковую кислоту и царскую водку. Пробу в виде аэрозоля впрыскивают в центральную зону горелки с помощью распылителя из пластика, устойчивого к действию кислот и органических растворителей.

Современные ИСП-спектрометры оснащаются дифракционной решеткой (Эшелле полихроматор со скрещенной дисперсией) для УФ (167-375 нм) и видимой (375-782 нм) областей спектра. Детектор на основе фотодиодной матрицы (более 6000 ячеек на кремниевой подложке). Конструкция датчиков позволяет одновременно измерять параметры более чем 5000 спектральных линий, включая измерение фона. Проточно-инжекционная система способна анализировать до 150 проб в час из 50-500 мкл раствора вместо обычных 1-3 мл.

Металлы и неметаллы, содержащиеся в почве, после соответствующей обработки пробы (сжигание, растворение в кислотах, сплавление, концентрирование, экстракция) переводятся в раствор, который в виде аэрозоля впрыскивают в аргоновую плазму с температурой 6000-8000°C. Атомы элементов, входящих в состав образца, возбуждаются

в аргоновой плазме и излучают свет строго определенной для каждого элемента длины волны. Излучение плазмы попадает в спектрометр, где оно разлагается в спектр, интенсивность линий которого регистрируется приемным устройством (фотодиодной матрицей).

ИСП-спектроскопия в США является одним из основных методов определения металлов в почве, воздухе, воде. На ее основе разработаны стандартные методики, утвержденные на государственном уровне, определения следовых количеств металлов.

Особенно эффективной для экологических анализов является мультианалитическая система (комплексная спектральная аналитическая лаборатория, включающая несколько аналитических приборов, управляемых компьютером. Описанный в книге *Ю.С. Другова, А.А. Родина* комплекс производства Хьюлет-Паккард, состоит из ИСП-спектрометра, гидридного анализатора для определения Hg, As, Se, Sb, ИСП-масс-спектрометра и компьютера. Такой комплекс позволяет осуществлять мониторинг элементов в воде, причем только в питьевой воде можно одновременно определять 21 элемент: В, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Cr, Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, As, Se, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg, Pb, а также еще 6 элементов, которые периодически могут попадать в питьевую воду, – Li, Si, Y, Co, Sr, Sn. Нижний предел определения некоторых токсичных элементов с помощью такого аналитического комплекса лежит на уровне нг/л.

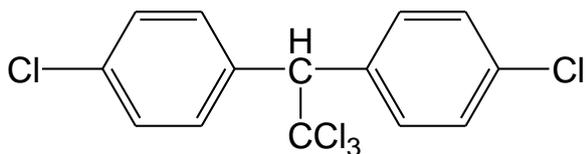
6.2. ПЕСТИЦИДЫ В ПОЧВЕ

Пестициды – собирательное название веществ, используемых в сельском хозяйстве для защиты животных и растений (от слов *pestis* – зараза, разрушение и *cido* – убивать). Сюда относят:

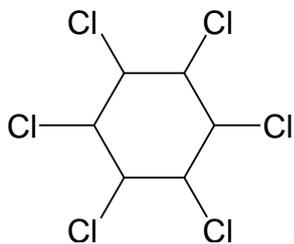
гербициды	– борьба с сорняками
инсектициды	– борьба с вредными насекомыми
зооциды	– борьба с грызунами (крысы, мыши, суслики)
фунгициды	– борьба с грибковыми болезнями
лимациды	– уничтожение моллюсков, слизняков
дефолианты	– средства для удаления листьев
десиканты	– препараты для высушивания листьев на корню
дефлоранты	– вещества для удаления излишних цветов и завязей
репеленты	– для отпугивания насекомых, грызунов

6.2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕСТИЦИДОВ

1. Хлорорганические соединения (ДДТ, гексахлоран, полихлорпинен, алдрин, эфирсульфонат, кельтан и др.)

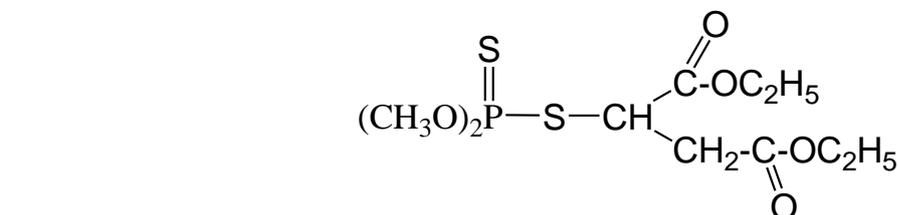
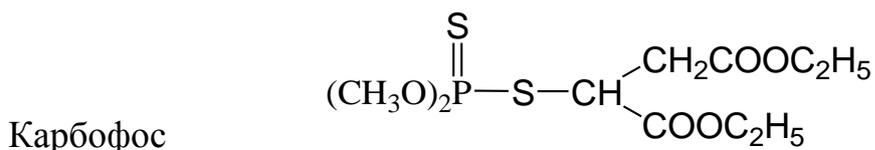
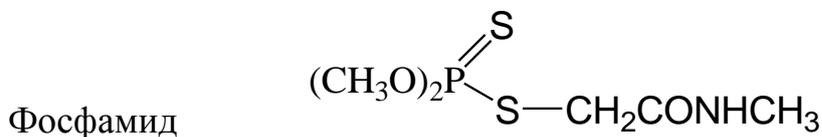


ДДТ (дихлордифенилтрихлорэтан)



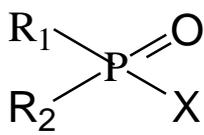
Линдан (устойчив до 115-120°C, способен к биоаккумуляции).

2. Фосфорорганические соединения



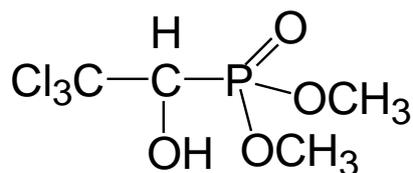
Дихлофос

Меркаптофос



Вещества нейротоксического действия

Хлорофос ошибка в формуле

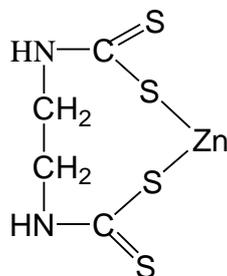


3. Ртутьорганические соединения (гранозан, меркуран и др.)

В основном применяли для предпосевного протравливания семян. Высокотоксичный кумулятивный яд.

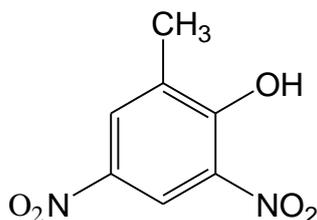
4. Производные карбаминовой кислоты

Цинеб (относится к классу фунгицидов, малотоксичен)



5. Нитрофенольные соединения

Препарат ДНОК – динитроортокрезол (инсектофунгицид)



Устойчивость различных классов пестицидов в почве характеризуется следующим рядом:

хлорсодержащие пестициды (2 – 5 лет)	>	производные тиомочевины (2 – 18 месяцев)	>	карбаматы , сложные эфиры фосфорной к-ты (2 – 12 недели)
---	---	--	---	---

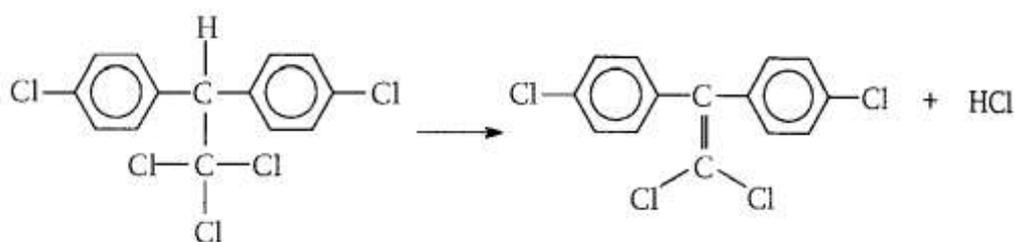
В книге (*Edwards C.A. Persistent pesticides in environment. – 2nd edn, CRC Press, Cleveiland, Ohio, 1973*) приводятся данные о времени, необходимом для распада в поле 75% внесенного туда пестицида ($t_{3/4}$), для различных классов (табл. 6.7).

Таблица 6.7. Устойчивость различных классов пестицидов в окружающей среде

Класс пестицидов	$t_{3/4}$, месяцы
Хлорированные углеводороды	от 16 до 24
Мочевина, триазин	от 3 до 18
Бензойная кислота, амиды	3-13
Фенолы, толуидин (<i>n</i> -метиланилин), нитрилы	1-6
Фосфорорганические пестициды	0,2-3
Карбаматы, алифатические кислоты	0,5-3

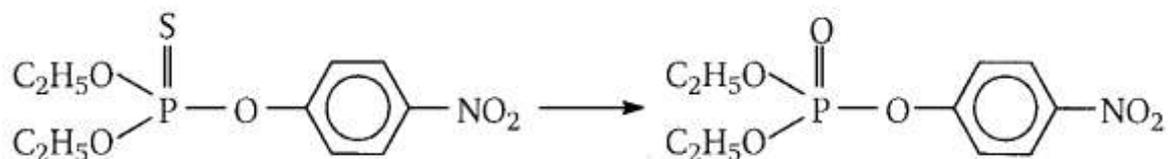
Сами пестициды никогда не применяются в чистом виде. На их основе готовят смачивающие порошки, концентраты, эмульсии, дусты, гранулы, микрогранулы, аэрозольные препараты. В их состав дополнительно входят твердые или жидкие разбавители, ПАВ и специальные добавки (прилипатели, антиокислители, антииспарители, загустители). Каждая фирма выпускает препараты под своей торговой маркой, что порождает множество синонимов в их названии. В мировом ассортименте более 10000 наименований пестицидных препаратов.

Однако в современной экоаналитической химии одной из насущных проблем является аналитический контроль не только самих пестицидов в объектах окружающей среды, но и продуктов их разложения и превращения, которые по своей токсичности в отдельных случаях могут значительно превосходить исходные пестициды. Например, ДДТ в воде и почве медленно разлагается в результате протекания реакции дегидрохлорирования, одним из продуктов реакции является дихлордифенилдихлорэтан:



Этот продукт менее токсичен, чем исходное соединение. В то же время продукты разложения фосфорорганических пестицидов могут проявлять значительно большую токсичность. Так, производные тиофосфорсодержащих кислот (содержат группу P=S) являются

эффективными инсектицидами. В живой клетке ферменты превращают эту группу в P=O:

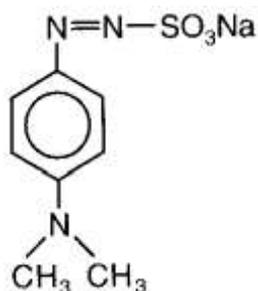


тиофос (паратион) или
диэтил(*p*-нитрофенил)тиофосфат

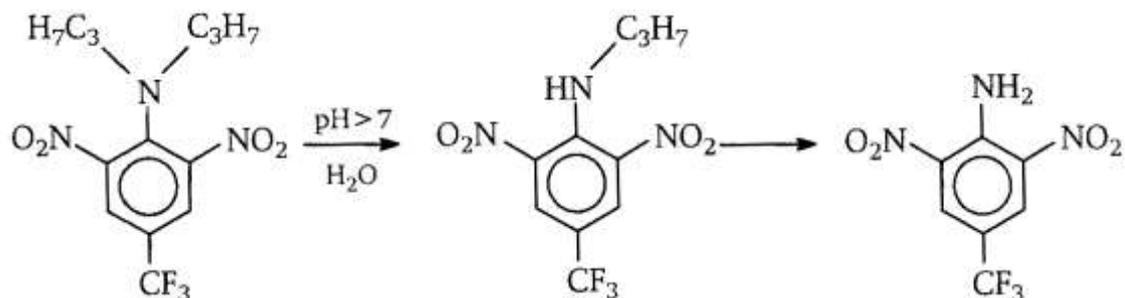
Продукт реакции реагирует с ферментом ацетилхолинэстеразой с образованием устойчивого комплекса, что снижает активность фермента в процессах передаче нервных импульсов.

Разложение пестицидов в окружающей среде происходит вследствие протекания комплекса физических, химических и биологических процессов. Приведем примеры некоторых из них.

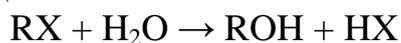
1. Фотохимическое разложение. Протекает в дневное время в газовой фазе, частичках атмосферного аэрозоля, на поверхности воды, растений, почвы. Поглощение света молекулами пестицидов происходит при наличии хромофорных групп. Например, молекула инсектицида фенаминсульфоната натрия будет подвергаться фотолизу вследствие способности диазогруппы поглощать свет и слабой связи C–N:



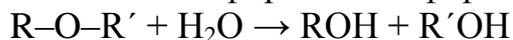
Еще одним примером прямого фотолиза может служить реакция фотохимического разложения пестицида трифлуралина в щелочном растворе:



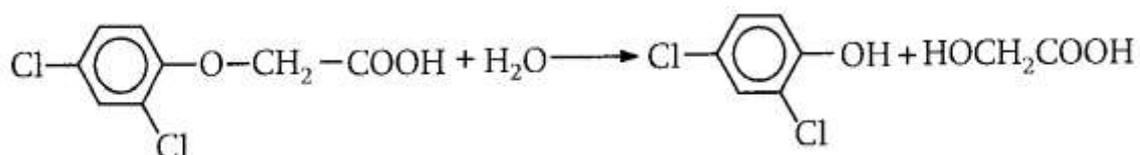
2. Гидролиз. Общее уравнение реакции гидролиза может быть представлено как



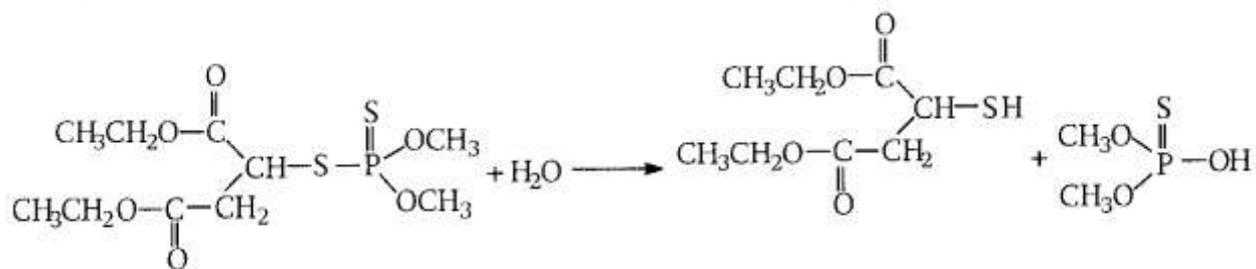
Пестициды-эфиры и тиоэфиры гидролизуются следующим образом:



Дихлорфеноксиуксусная кислота является одним из распространенных гербицидов. Ее молекула содержит карбоксильную и эфирную группы, которые и подвергаются гидролизу:



Фосфорсодержащий инсектицид малатион гидролизует аналогично:

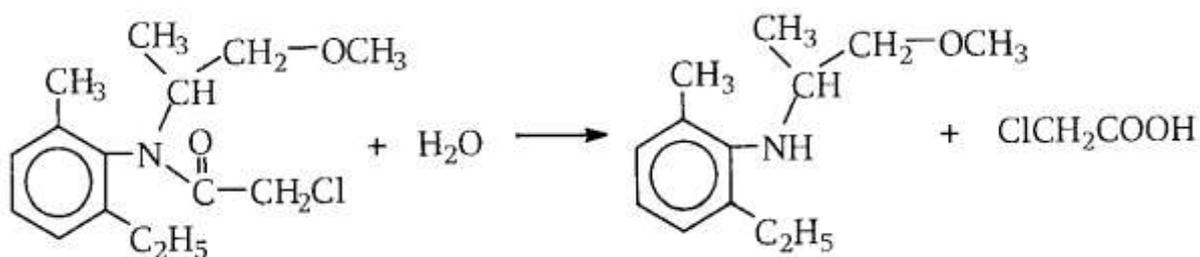


В дальнейшем может гидролизовать и карбонильная группа.

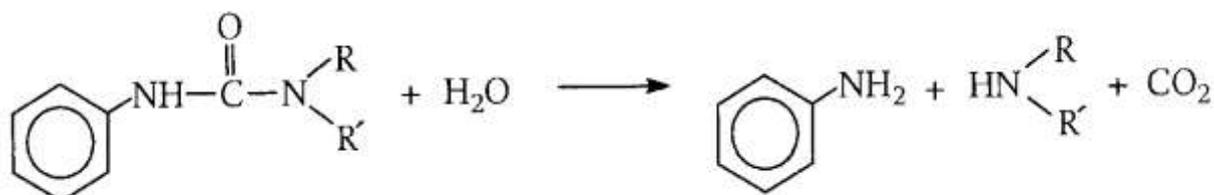
Амиды гидролизуют с образованием кислоты и амина. В зависимости от pH раствора могут образовываться свободная кислота и аммониевая соль или свободный амин и соответствующая соль кислоты (либо смесь всех этих веществ):



Селективный гербицид метолахлор гидролизует именно по такому типу абиотического процесса гидролиза:

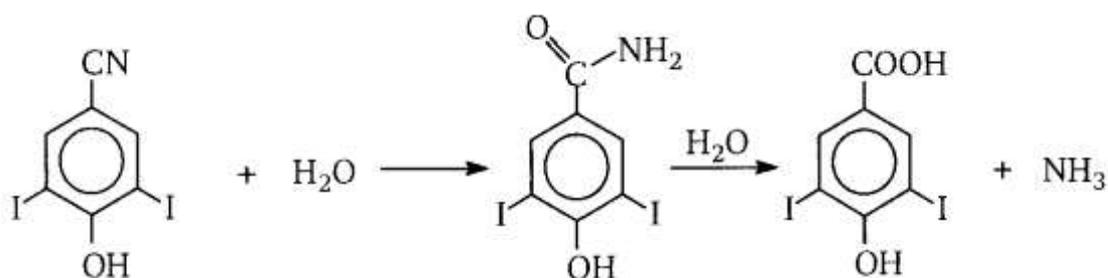


Производные фенолмочевины гидролизуют с образованием двух аминов – анилина и алифатического амина:

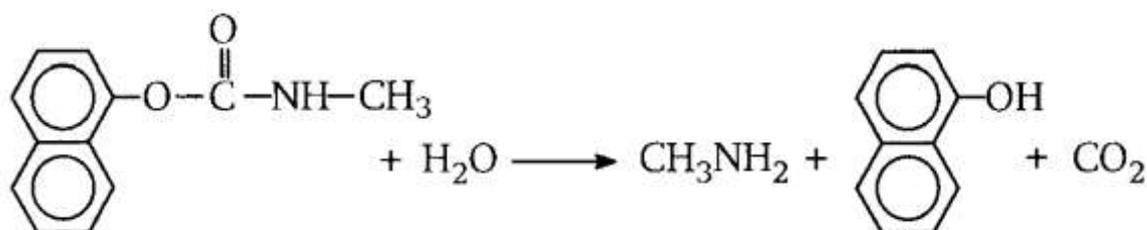
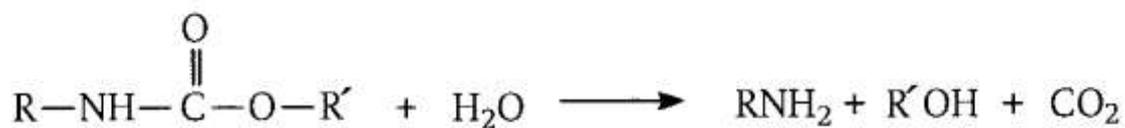


Примером такой реакции является гидролиз пестицида фенурана, который используется для уничтожения широкого спектра сорняков:

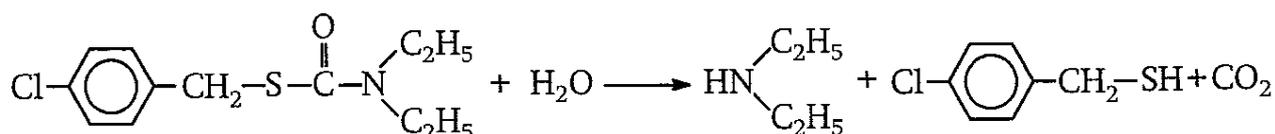
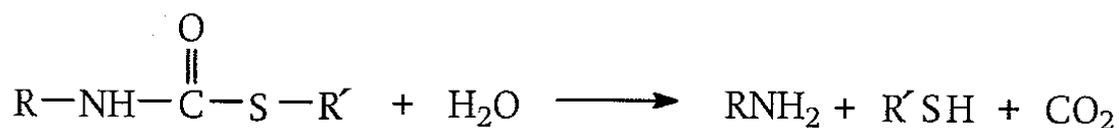
Нитрилы гидролизуют до амидов, а затем до карбоновых кислот. Например, селективный гербицид иоксинил и его бромидные производные вступают в реакцию гидролиза



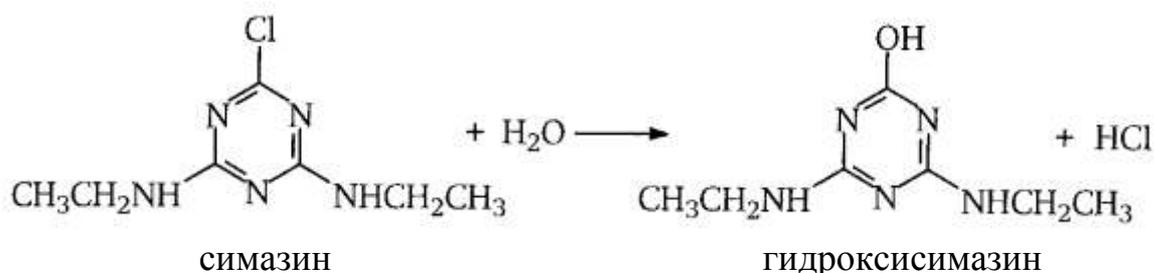
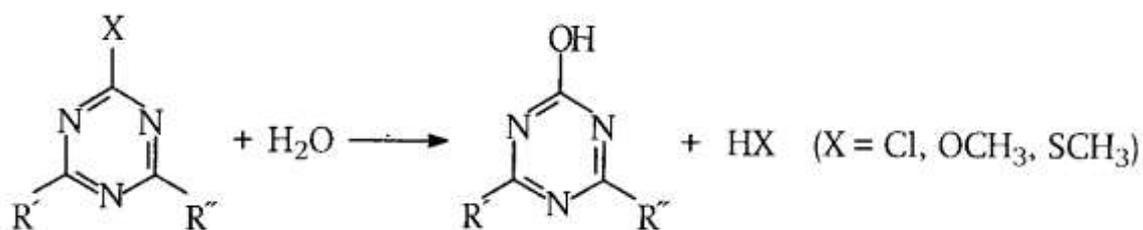
Карбаматы гидролизуют с образованием аминов, спиртов и углекислого газа. Например, широко употребляемый инсектицид карбарил гидролизует следующим образом:



Тиокарбаматы гидролизуют с образованием аминов, сульфидов и углекислого газа. Примером может служить реакция гидролиза селективного гербицида бентиокард, который используется для борьбы с многолетними сорняками и с сорняками на рисовых полях:

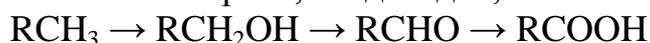


Гидролизуют также гербициды триазинового ряда. Например, гидролиз симазина протекает следующим образом:



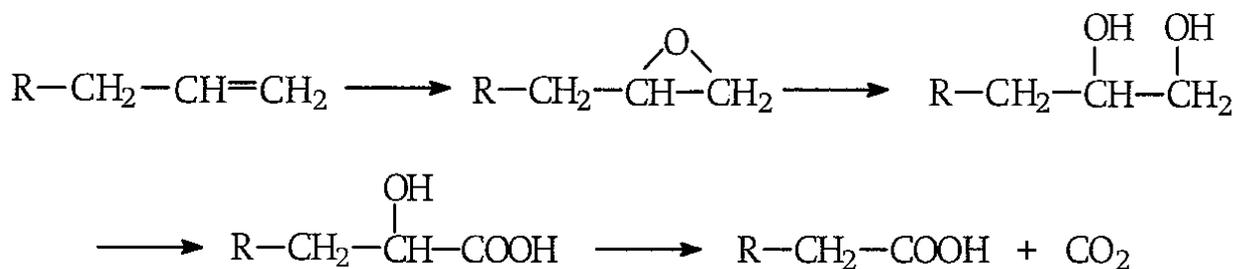
3. Окисление. Реакции окисления органических веществ имеют особое значение в окружающей среде. Именно благодаря им образуются итоговые продукты минерализации органики. Обычно выделяют несколько типов реакций окисления.

3.1. Алканы (алифатические углеводороды) окисляются с образованием спиртов, альдегидов, а затем карбоновых кислот:



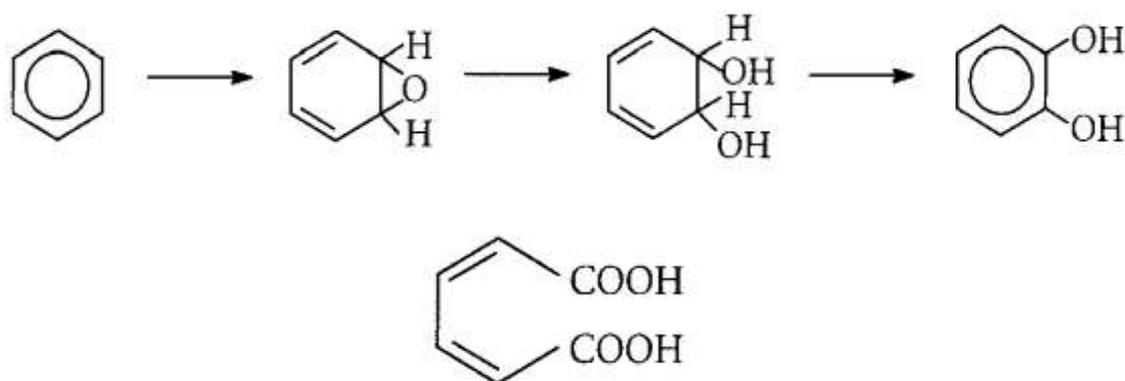
3.2. Алкены окисляются в результате протекания ряда процессов с образованием кетонов, спиртов и карбоновых кислот. Промежуточными

продуктами окисления являются эпоксиды, 1,2-дио́лы, α-гидроксиацетаты и карбоновые кислоты:

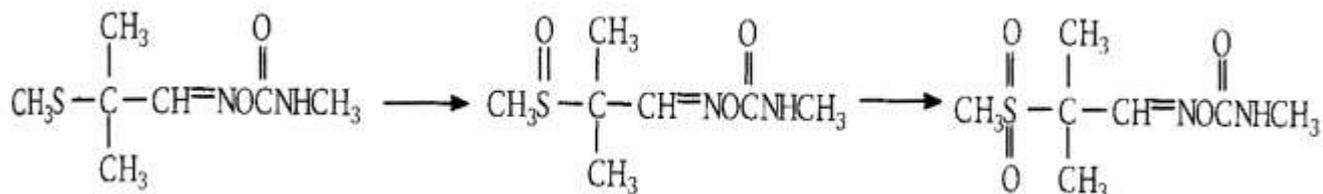


3.3. Биологические реакции окисления с участием микробов ведут к разрыву углеводородных цепей. Особенно важны реакции для природного очищения и разложения нефтяных углеводородов, которые попадают в окружающую среду (чаще всего воду) при авариях на нефтяных скважинах, танкерах и при разливах топлива.

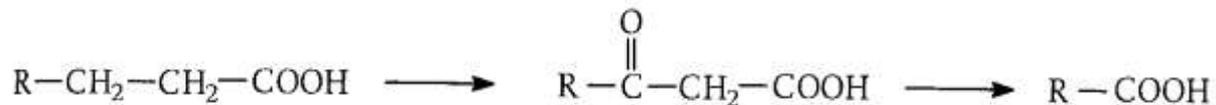
3.4. Ароматические углеводороды более устойчивы к окислению. Один из известных механизмов природного окисления бензола включает образование эпоксида, затем диола с последующим разрывом бензольного кольца и образованием дикарбоновой кислоты:



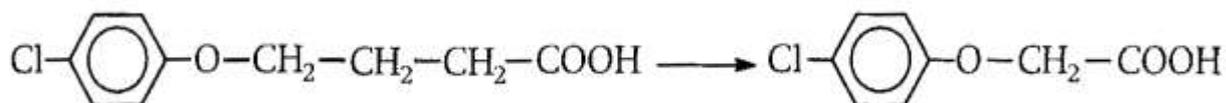
3.5. Окисление отдельных функциональных групп. Например, тиоэфирный атом серы в молекуле алдикарба (эффективен против пауков, нематод) окисляется в две степени, сначала до сульфоксида, затем до сульфона:



3.6. Еще одна важная реакция окисления – это окисление углеводородных цепей жирных кислот через промежуточную стадию образования кетона до кислот с укороченными углеводородными цепями:



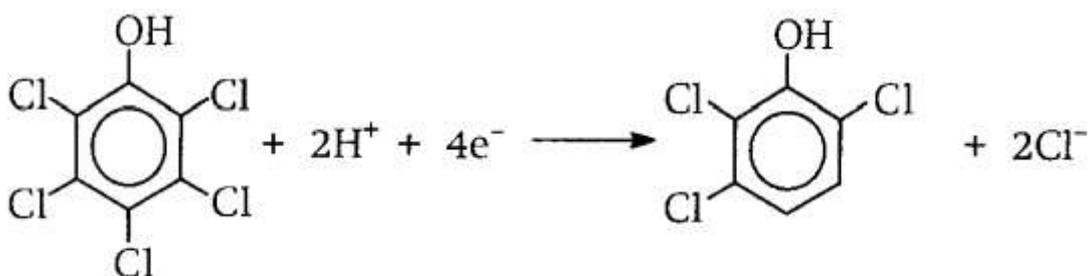
Пример такой реакции – это окисление гербицида 2-(4-хлор-2-метилфенокси)бутановой кислоты в (4-хлор-2-метилфеноксиуксусную кислоту:



4. Восстановление.

Процесс дегалогенирования – это один из основных процессов распада галогенорганических соединений в природной среде. Этот процесс протекает значительно быстрее, чем окислительное разложение. Именно этот процесс используется при детоксикации почв и очистке их от пестицидов, причем в качестве восстановителя используется свободное восстановленное железо.

Ранее уже приводилась реакция дегалогенирования пестицида ДДТ. По аналогичной схеме пентахлорфенол, широко используемый препарат для защиты деревянных конструкций, восстанавливается в трихлорфенол:



Следует отметить, что пути распада пестицидов в значительной степени зависят от условий окружающей среды (редокспотенциал, температура, микрофлора и т.д.). Например, основные пути распада ДДТ в значительной степени определяется концентрацией кислорода (рис. 6.4).

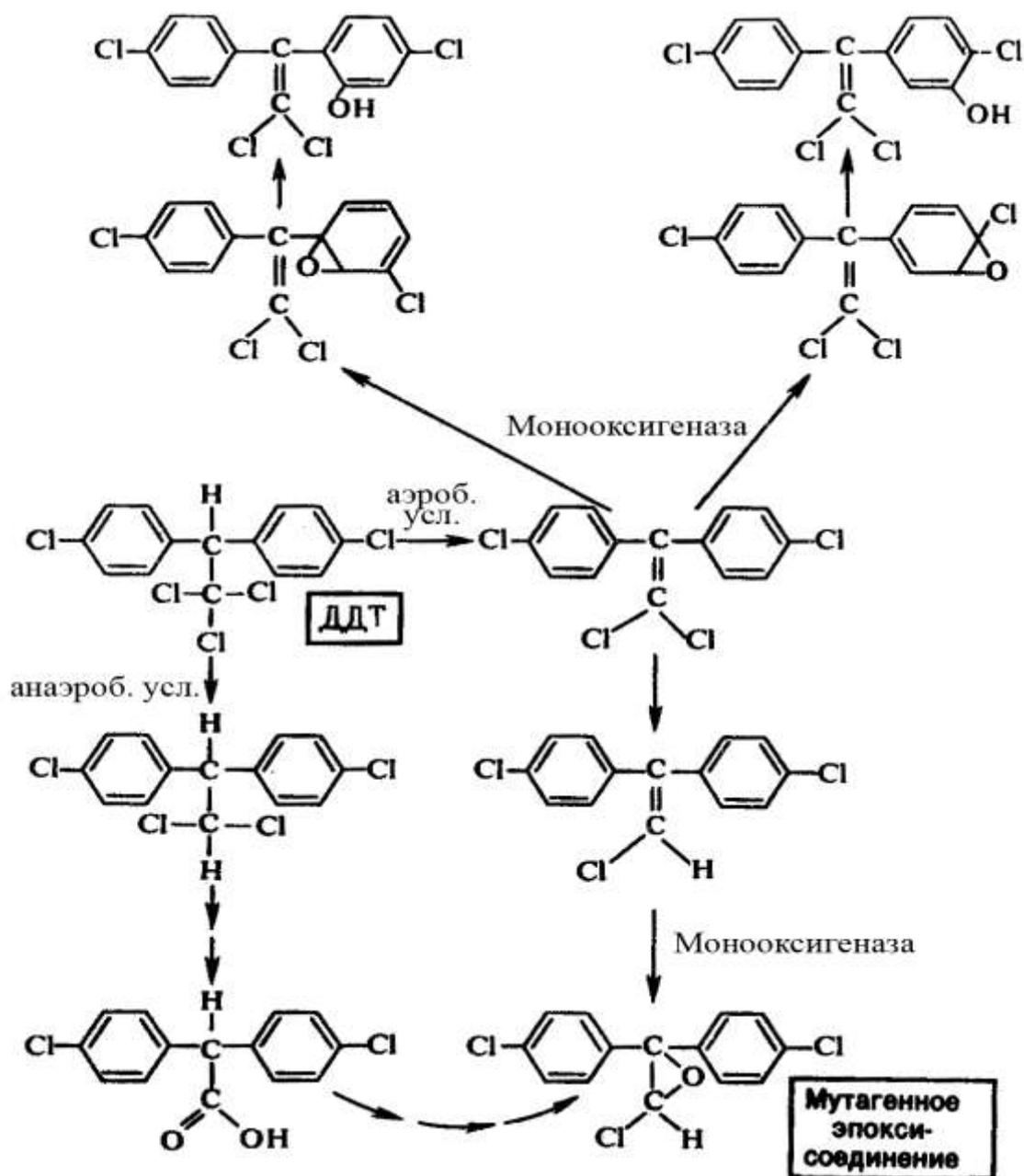


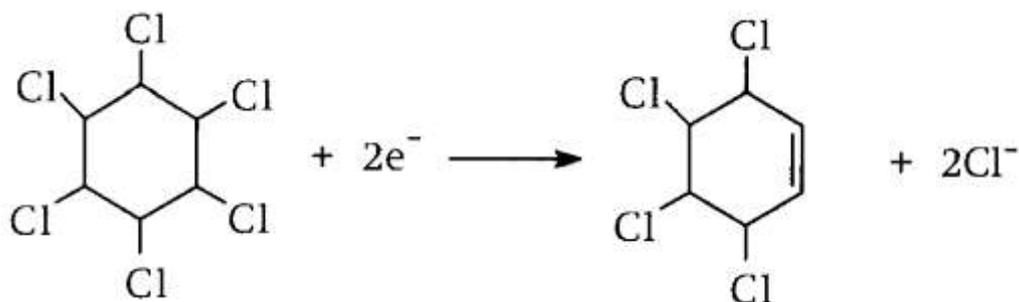
Рис. 6.4. Основные пути распада ДДТ (Фелленберг Г. *Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию.* – М.: Мир, 1997)

В обычных условиях распад ДДТ протекает медленно и неполностью. В аэробных условиях распад идет до производных дихлорэтилена, которые, как было отмечено выше, менее токсичны, чем ДДТ. В анаэробных условиях происходит восстановление до производного дихлорэтана, которое сравнительно легко переходит в соответствующее производное уксусной кислоты. Период полураспада ДДТ составляет в среднем около 10 лет. В организме человека это время составляет около 1 года.

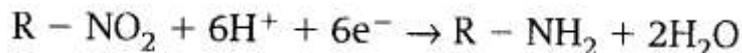
Еще один возможный механизм восстановления органических пестицидов в окружающей среде:



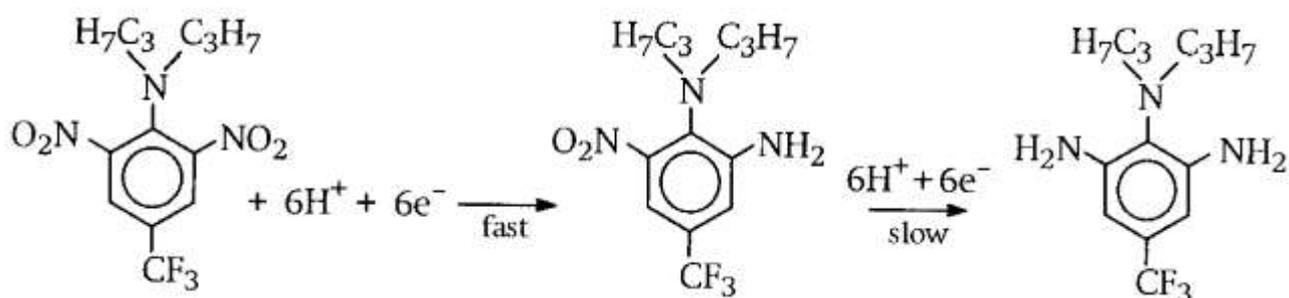
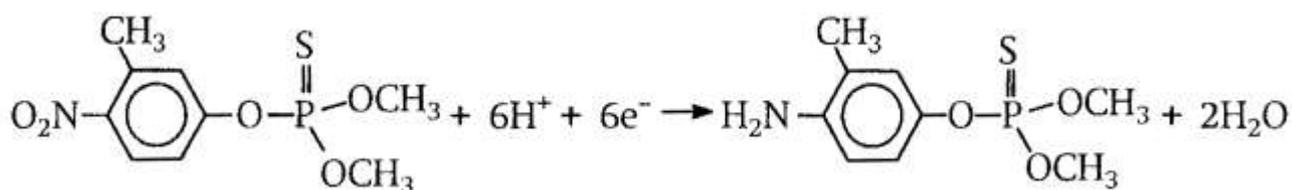
Такой механизм отмечен, например, для препарата линдан в болотистых почвах в анаэробных условиях:



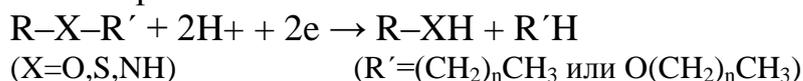
Восстановление нитрогруппы пестицида – многостадийный процесс, который ведет к образованию соответствующих аминов:



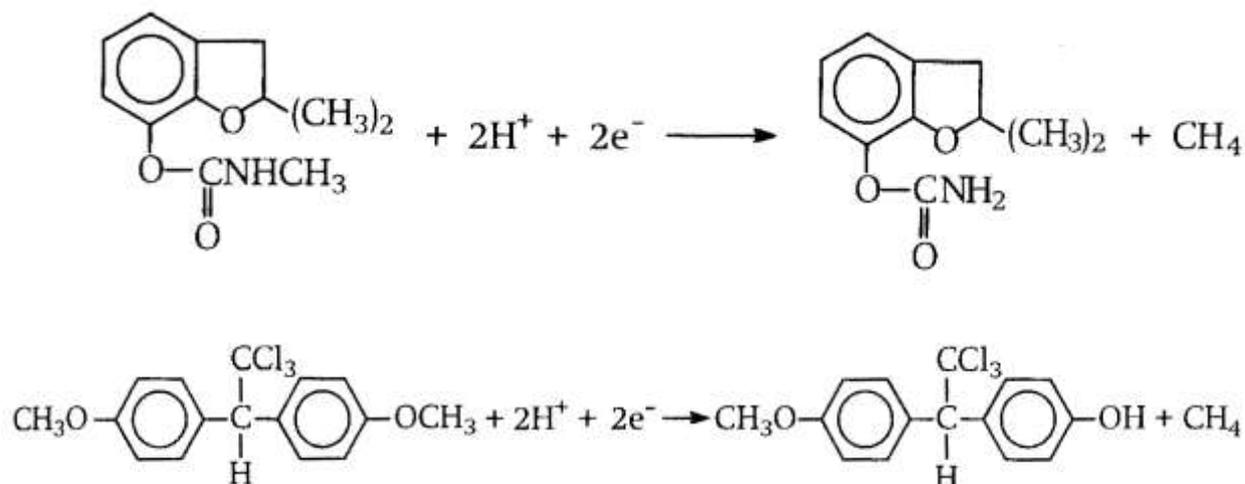
Инсектицид фенитрофос и гербицид трифлуралин подвергаются в природе именно такой трансформации в восстановительной среде:



Еще один тип восстановления включает деалкилирование и деалкоксилирование



Благодаря реакциям такого типа происходит разрушение инсектицидов на основе карбаматов, например, карбофурана, а также аналога ДДТ метоксихлора:

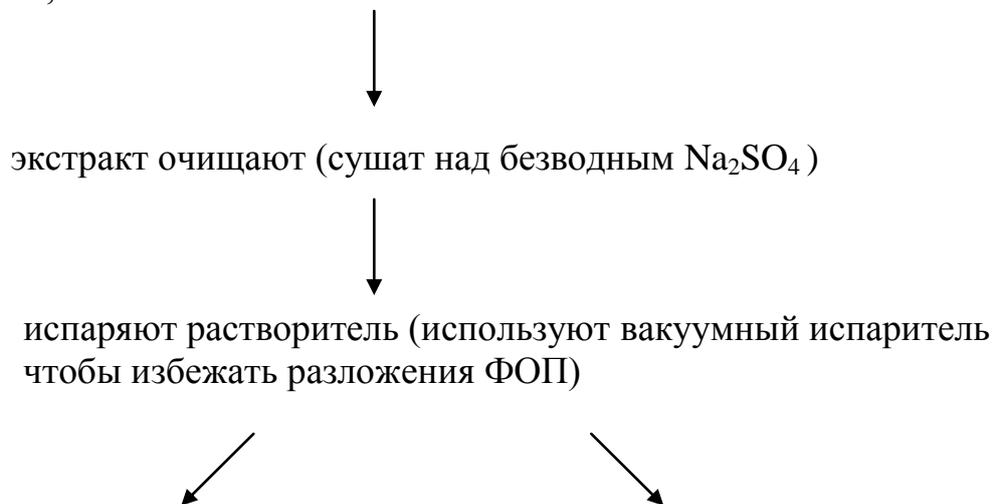


6.2.2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ

Унифицированными методами определения фосфорорганических пестицидов (ФОП) в почве, воде, кормах, лекарственных препаратах являются методы газожидкостной хроматографии и тонкослойной хроматографии.

Схема выполнения анализа следующая:

ФОП экстрагируют из анализируемых проб ацетоном, CHCl₃, дихлорметаном, гексаном



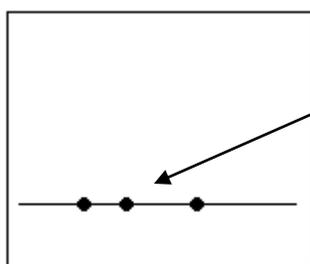
газожидкостная
хроматография с детектором
электронного захвата или
пламенно-фотометрическим
детектором; носитель –
хромосорб, неподвижная
жидкая фаза – полифенил-
метоксисиликон;
температура колонки 175 и
210°C

тонкослойная
хроматография



пластинки “Силурол”

наносят 0,01; 0,05; и 0,1 мл
основного стандартного раствора
для градуировки. На эту же
пластинку наносят 0,1-0,2 мл
сконцентрированной пробы.



$$R_f = l/L$$

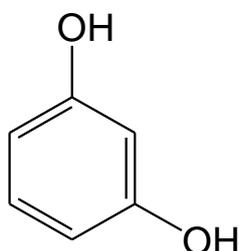
Подвижный растворитель –
смесь гексана с ацетоном и
CCl₄ (в разных соотношени-
ях)

Далее после развития тонкослойной хроматограммы её сушат и проявляют – опрыскивают пластинку различными проявителями:

1. AgNO₃. Затем пластинку подставляют под УФ-лампу. Отдельные ФОР проявляются на пластинке в виде черно-серых пятен.

2. PdCl₂. На пластинке проявляются желто-коричневые пятна (по-видимому, хелаты палладия с ФОР).

3. Резорциновый проявитель – двухатомный фенол. На пластинке проявляются пятна розово-красного цвета.



Качественной характеристикой различных ФОР является индекс R_f . Например, для подвижной фазы хлороформа этот индекс составляет соответственно: метамидофос – 0,04; хлорофос – 0,09; фосфамид – 0,15; антио – 0,30; базудин – 0,32; гетерофос – 0,33; карбофос – 0,43; афос – 0,60; фозалон – 0,69; метафос – 0,87; байтекс – 0,90; фоксим – 0,93 и т.д.

Количественное определение проводят путем сравнения интенсивности окраски и площади пятна с наиболее близким к нему по величине и интенсивности пятном стандарта.

Унифицированная методика определения фосфорорганических пестицидов хроматоферментным методом используется для определения остаточных количеств фосфорорганических пестицидов в пищевых продуктах растительного и животного происхождения, лекарственных травах, биосубстратах, почве, воде. Метод основан на экстракции ФОП и их токсичных метаболитов органическими растворителями, очистка вымораживанием и на дальнейшем определении тонкослойной хроматографией с ферментным проявлением. Обычно не требуется интенсивной очистки экстрактов, т.к. ферментный ингибиторный тест достаточно чувствителен и специфичен. Фермент – эстераза (используют гомогенизат печени крупного рогатого скота); субстрат – индоксилацетат и др. Препараты, угнетающие эстеразу, например, ФОПы, проявляются на хроматограмме в виде белых пятен на окрашенном фоне.

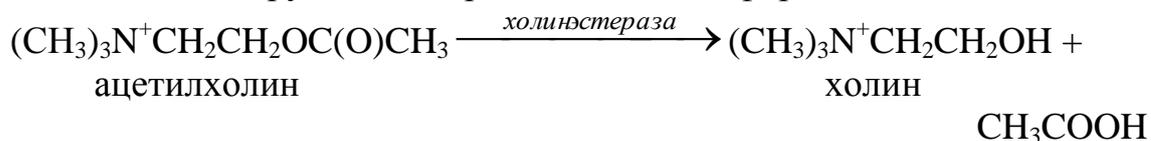
Стандартная российская унифицированная методика определения гербицидов различной химической природы в почве, воде и растительности основана на газохроматографическом определении гербицидов или их модифицированных производных с помощью детектора электронного захвата и термоионного детектора после выделения из образцов ацетоном и очистки экстракта перераспределением в системе двух несмешивающихся жидкостей. При очистке препараты разделяются на группы, в которых отсутствуют соединения, имеющие близкие хроматографические характеристики. Экстракты гербицидов, способных перегоняться с водяным паром, очищают этим методом. Повышение чувствительности метода достигается химическим модифицированием: метилированием свободных карбоновых кислот и бромированием ароматическизаминированных аминов, выделяющихся в результате щелочного гидролиза фениламинов.

Таким образом, определение остаточных количеств пестицидов в почве и других матрицах осуществляется после основательной пробоподготовки, включающей экстракцию целевых соединений органическими растворителями с последующей очисткой экстракта методом твердофазной экстракции на модифицированных силикагелях. После очистки пестициды определяют в экстракте методом газовой хроматографии.

Фосфорорганические и карбаматные пестициды в объектах окружающей среды, в биопробах определяют также ферментные сенсоры на основе иммобилизованных ферментов. В большинстве случаев речь идет о военных разработках, направленных на определение боевых отравляющих веществ. Для определения токсикантов используют ингибиторные сенсоры, поскольку токсичные вещества имеют, как

правило, точно определенные биологические мишени, максимально чувствительные к их действию.

Наиболее известны сенсоры на основе холинэстераз – группы ферментов, катализирующих гидролиз сложных эфиров холина:



Поскольку ацетилхолин является одним из наиболее важных и универсальных нейротрансмиттеров, обеспечивающих перенос нервных импульсов, ферменты класса холинэстераз присутствуют в организме всех высших животных. Более того, все они имеют похожее строение: ацетилхолинэстеразы, выделенные из электрического органа угря и эритроцитов человека, совпадают по аминокислотной последовательности на 70%. Это позволяет использовать в биосенсорах ферменты из различных источников – электрического угря, эритроцитов человека, сыворотки крови лошади.

Ингибиторы холинэстеразы, например пестициды, снижают активность фермента, что может привести к судорогам, нарушениям мышечной активности или даже к летальному исходу. Активность фермента снижается также в присутствии ионов тяжелых металлов, ПАВов, азотсодержащих органических соединений. В конце XX в. ежегодно фиксировалось до 200000 отравлений фосфорорганическими пестицидами, в основном в странах третьего мира. Интерес к холинэстеразам как компонентам биосенсоров в последнее время усилился в связи с необходимостью противодействия терроризму после использования нервно-паралитических ядов в токийском метро сектой «Аум Сенрике».

6.3. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ

6.3.1. СЕРОВОДОРОД H_2S

Сероводород определяют в местах, где постоянно имеются загрязнения нефтепродуктами, в прибрежной почве рек и других водоёмов, куда сбрасывают сточные воды, загрязненные нефтепродуктами. К аликвоте водной вытяжки почвы добавляют $\text{KI} + \text{KMnO}_4$:



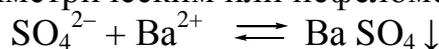
Выделяется эквивалентное количество I_2 , который реагирует с сероводородом согласно уравнению реакции:



Оставшийся I_2 оттитровывают раствором тиосульфата натрия.

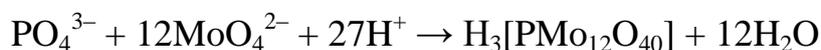
6.3.2. СУЛЬФАТ-ИОНЫ SO_4^{2-}

Определение сульфатов в почвах проводят в водных вытяжках гравиметрическим или нефелометрическим методами:



6.3.3. ФОСФОР, ФОСФАТЫ

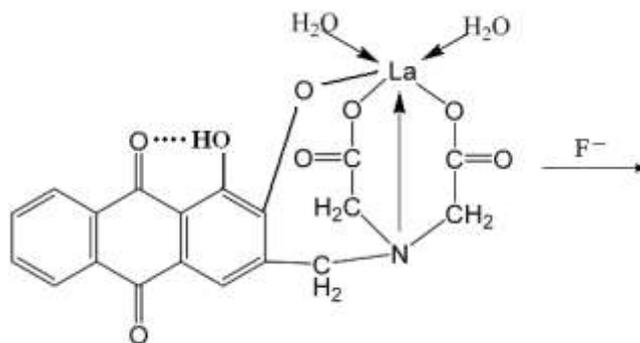
Почву в воздушно-сухом состоянии смачивают водой, добавляют концентрированную H_2SO_4 , затем окисляют органику хлорной кислотой HClO_4 , отстаивают и раствор фильтруют. Добавляют $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, осаждают Fe^{3+} . Избыток $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ устраняют осажждением Mn^{2+} (образуется $\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$). К полученному раствору добавляют $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, HNO_3 для получения молибдофосфорной кислоты, окрашенной в бледно-желтый цвет:



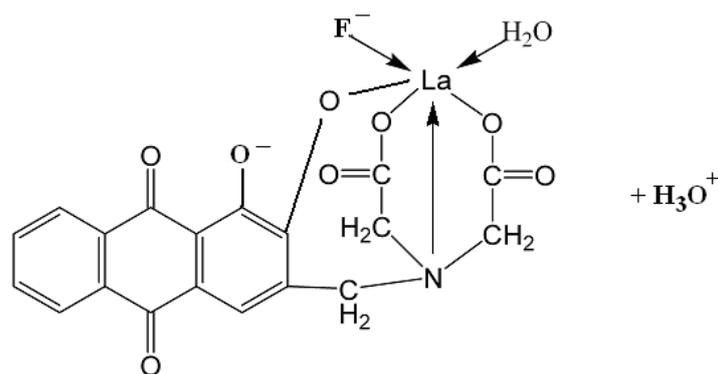
Более чувствительная методика основана на восстановлении с помощью SnCl_2 желтой молибдофосфорной кислоты до синей формы молибдофосфорной кислоты (молибденовой сини).

6.3.4. ФТОР (ОБЩИЙ)

Пробу почвы сплавляют с $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$, и плав выщелачивают водой. Прямой фотометрический метод определения следов фтора основан на образовании окрашенного тройного комплекса лантана или церия(III) с фторид-ионами и ализарин-комплексом. Ализарин-комплексон – это вещество желтого цвета, образующее с ионами $\text{La}(\text{III})$ или $\text{Ce}(\text{III})$ красные хелаты, которые в свою очередь взаимодействуют с фторид-ионами с образованием синих тройных комплексов. Считается, что при этом фторид-ион вытесняет молекулу воды, связанную с ионом металла:



красный цвет



синий цвет

Подвижные формы F^- извлекают из почвы раствором HCl .

Потенциометрический метод определения фторид-ионов заключается в измерении э.д.с. электрохимической ячейки, состоящей из ионоселективного фторидного индикаторного электрода, и хлорсеребряного электрода сравнения. Мембрана фторид-селективного электрода представляет собой монокристалл LaF_3 . Для уменьшения электрического сопротивления и обеспечения переноса ионов в мембрану вводят добавки EuF_2 . Внутренний раствор электрода содержит определяемый ион F^- . Кроме того, он насыщен Cl^- -ионами, т.к. в качестве внутреннего электрода сравнения используют электрод II рода, чувствительный к Cl^- -ионам. На границе контакта мембраны с внутренним и анализируемым растворами устанавливается равновесие с участием ионов LaF_2^+ мембраны и F^- -ионов раствора:



Каждая поверхность мембраны приобретает заряд, величина которого зависит от концентрации F^- -ионов. Потенциал фторид-селективного электрода

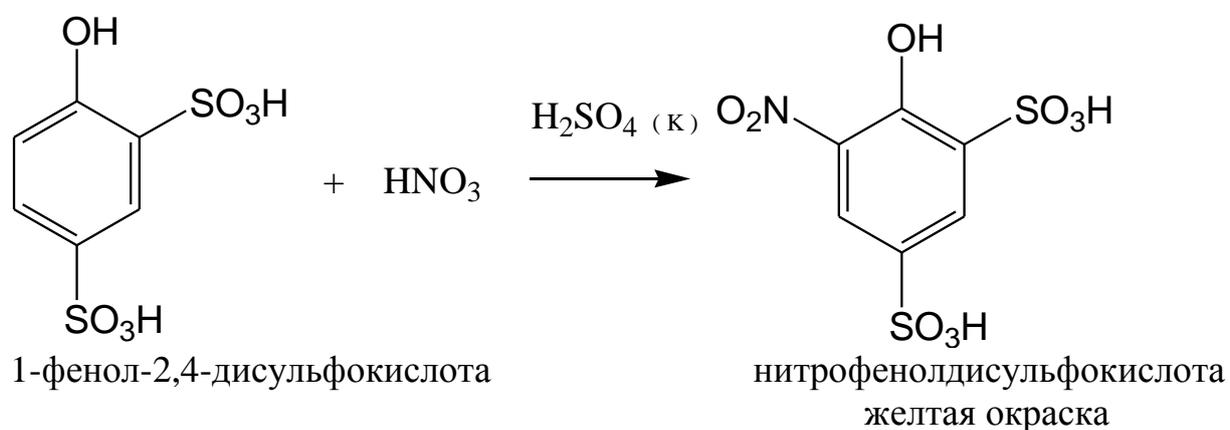
$$E = E_{const} + 0,059pF \quad \text{или} \quad E = E_{const} - 0,059 \cdot \lg a_{F^-}$$

Селективность этого электрода очень велика. Мешающие влияния заметно сказываются в щелочных средах (конкуренция между ионами F^- и OH^-). Электрод не работает при малых ионных силах. Поэтому в анализируемые растворы добавляют кондиционирующие растворы, например, TISAB (содержит 1 M $NaCl$, ацетатный буфер с $pH=5$ и цитрат-ионы (10^{-3} M)). Цитраты являются маскирующим агентом для устранения влияния Al^{3+} и Fe^{3+} , которые образуют прочные фторидные комплексы. Можно просто добавить ЭДТА и ацетат-ионы. Определению фторидов

мешают катионы, образующие прочные фторидные комплексы Th(IV), Zn(IV), Ce(IV), лантаноиды.

6.3.5. НИТРАТЫ

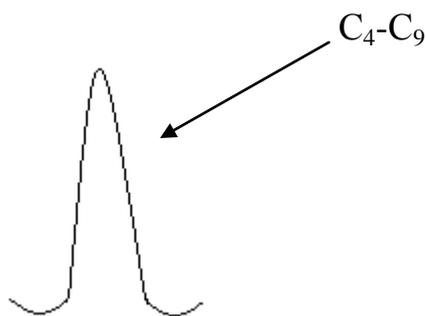
Нитраты экстрагируют из почвы раствором алюмокалиевых квасцов. В полученном экстракте определяют содержание нитрат-ионов потенциметрически с ион-селективным электродом. Нитраты определяют при контроле в почве комплексных гранулированных азотно-калийных минеральных удобрений, в которых соотношение основных компонентов составляет N : P : K = 64 : 0 : 15. Содержание этих удобрений контролируют по содержанию нитратов в почве. Нитраты извлекают из почвы раствором K₂SO₄. Последующее определение – фотометрическое с фенолдисульфоновой кислотой



6.4. НЕФТЕПРОДУКТЫ В ПОЧВЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Основной частью топливного бензина является парафиновые, нафтеновые, непредельные углеводороды с $t_{\text{кип}}$ от 40 до 205°C. Суммарное содержание нефтепродуктов в почве определяют по сертифицированной газохроматографической методике для их определения в природных и сточных водах. Почву помещают во флакон, герметично закрывают пробкой. Термостатируют 15 минут при 100°C, периодически встряхивая. Паровоздушную смесь шприцем отбирают через резиновую пробку и вводят в колонку газового хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану. Температура термостата колонки 100°C, испарителя – 150°C. Подвижная фаза – азот N₂.

Бензин определяют в виде суммы углеводородов C₄-C₉, которые на хроматограмме выходят одним пиком:



Детектор – пламенно-ионизационный. Аналогичным образом определяют в почвах бензол, кумол, стирол, толуол.

Многочисленные разливы нефти (и продуктов ее переработки) в результате аварий, диверсий и техногенных катастроф и связанное с ними загрязнение природной среды (почва и вода) углеводородами нефтяного происхождения требуют оперативных методов контроля, позволяющих быстро и надежно оценить содержание нефтепродуктов в почвах, донных отложениях, природных и сточных водах. Официальной украинской методикой для определения нефтепродуктов неполярных углеводородов в почвах является флуориметрическая методика (МВВ 139-12-98. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флуорат-02»). Официальные российские методики определения суммарного содержания нефтепродуктов в почвах, донных отложениях и бытовых отходах также основаны на флуориметрии (ПНДФ 16.1.21-98) и ИК-спектроскопии.

При поглощении молекулой электромагнитного излучения его энергия обычно рассеивается в виде теплоты, т.к. молекулы сталкиваются друг с другом и энергия перераспределяется. Однако некоторая часть молекул особенно при поглощении УФ-излучения при столкновении теряют только часть энергии. У таких молекул электрон переходит на основной уровень и при этом испускается фотон с меньшей энергией (большей длиной волны), чем поглощенный фотон. Возникает флуоресценция. Для атомов и некоторых простых молекул характерна резонансная флуоресценция при их возбуждении в газовой фазе. Возвращение атомов из возбужденного в нормальное состояние сопровождается излучением кванта люминесценции, равного поглощенному кванту. Люминесценцией атомов металлов занимается атомная флуоресценция.

Спонтанная люминесценция (флуоресценция) – кратковременное свечение (время $\sim 10^{-7}$ - 10^{-10} с) наблюдается при комнатной температуре. Она обусловлена разрешенными электронными переходами из нижнего возбужденного синглетного уровня на невозбужденный уровень.

Вынужденная люминесценция (фосфоресценция) – длительное свечение (время $\sim 10^{-3}$ - 10^2 с), возникает при низкой температуре (жидкий азот, 77 К). В этих условиях возможен запрещенный электронный переход

из метастабильного триплетного на основной синглетный уровень с излучением фосфоресценции, характеризующейся большей длиной волны, чем флуоресценция.

Спонтанное и вынужденное свечение (флуоресценция и фосфоресценция) принято называть молекулярной люминесценцией.

В принципе любая молекула, которая поглощает УФ-излучение, может флуоресцировать, однако по множеству причин этого часто не происходит. Флуоресцируют многие ароматические и гетероциклические соединения, особенно если они содержат определенные заместители. К флуоресценции склонны также соединения с сопряженными кратными связями. Электронодонорные группы $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, и $-\text{OCH}_3$ усиливают флуоресценцию. Группы $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ и азогруппа подавляют флуоресценцию. Другие заместители могут изменять интенсивность флуоресценции.

При низких концентрациях интенсивность флуоресценции прямо пропорциональна концентрации:

$$I = K \cdot C$$

Схема простейшего флуориметра с УФ источником излучения показана на рис. 6.5.

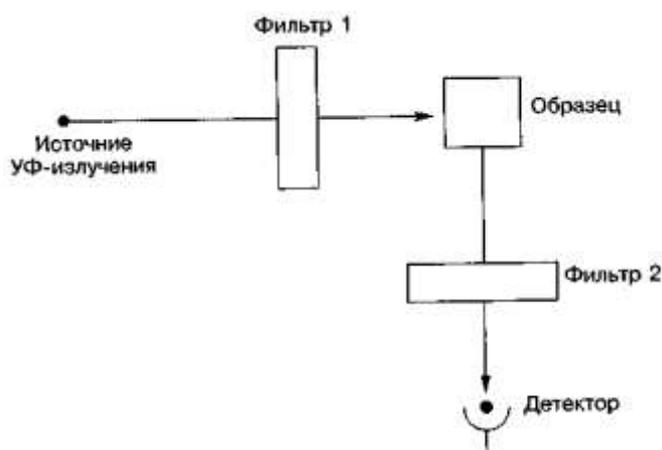


Рис. 6.5. Блок-схема флуориметра

Для измерения флуоресценции необходимо отделять испускаемое излучение от исходного. Проще всего это сделать, измеряя излучение флуоресценции под прямым углом к исходному излучению. Первичный светофильтр (фильтр 1) служит для отделения излучения с длиной волны, близкой к излучению флуоресценции, потому что на практике часть излучения рассеивается. Первичный фильтр пропускает только излучение с длиной волны возбуждения. Вторичный фильтр (фильтр 2) пропускает излучение флуоресценции, но не излучение возбуждения (которое может рассеиваться). Иными словами, фильтр 1 не пропускает излучение, которое прошло бы через фильтр 2 и воспринималось бы как флуоресценция.

фильтр 2 не пропускает рассеянное излучение возбуждения и пропускает излучение флуоресценции. Кюветы и фильтры изготавливают из стекла.

При флуориметрическом определении суммарного содержания нефтепродуктов в почве их экстрагируют CHCl_3 . Экстракт очищают методом хроматографии после замены растворителя на гексан. Измеряют интенсивность флуоресценции очищенного экстракта. Обязательно учитывают холостой опыт – растворитель также люминесцирует. Градуировочный график готовят из стандартного образца нефтепродуктов или аттестованной смеси в гексане. Диапазон определяемых концентраций 0,005 – 20 мг/г. Используют флуориметры «Флюорат-02-2» и «Флюорат-02-3».

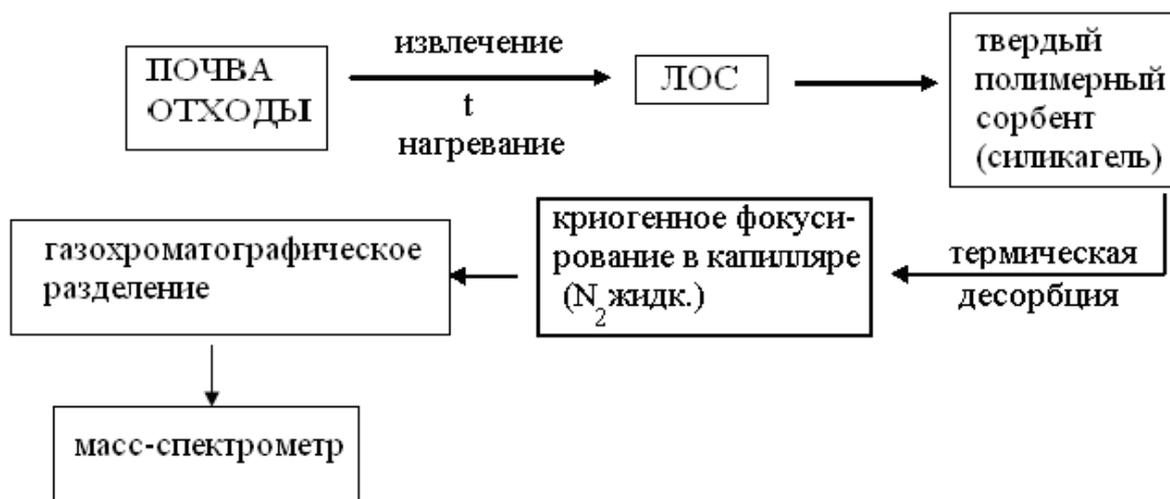
6.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА СВАЛКАХ БЫТОВЫХ И ХИМИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

К стандартным методикам определения токсичных органических веществ в почве, донных отложениях и бытовых отходах относятся следующие (табл. 6.8):

Таблица 6.8. Стандартные методы определения органических токсикантов в почве, донных отложениях, бытовых отходах

Классы определяемых соединений	Метод
Хлорорганические пестициды	Хромато-масс-спектрометрия (газовая хроматография)
Полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны	Хромато-масс-спектрометрия (газовая хроматография)
ЛОС	Газовая хроматография
Акриловая и метакриловая кислоты, бутилакрилат	Газовая хроматография
Пестициды	Газовая хроматография
Нефтепродукты	Флуориметрия, ИК-спектроскопия
ПАУ	высокоэффективная жидкостная хроматография с флуоресцентным детектором

Например, методика хромато-масс-спектрометрического определения ЛОС в отходах и почвах (бензол, толуол, этилбензол, стирол, ксилол, CCl_4 , бутанол, дихлорэтан, CHCl_3) может быть представлена следующей схемой:



Именно этим методом в почвах г. Горловки непосредственно возле концерна «Стирол» обнаружено 0,004-1,6 мг/кг углеводородов (прафины, изопарафины, олефины, нафтены), 0,05-1,5 мг/кг ароматических углеводородов (2-6 ПДК), 0,01-1,5 мг/кг альдегидов (нет превышения ПДК), 0,05-1,8 мг/кг кетонов, спиртов, эфиров, соединения серы (3-15 ПДК), нитросоединения, хлоруглеводороды 0,12-0,65 мг/кг и другие соединения.

Постоянный контроль на свалках бытовых и опасных химических отходов осуществляют главным образом хроматографическими (газовая, высокоэффективная жидкостная и тонкослойная хроматография) и гибридными (хромато-масс-спектральным, газохроматографическим с ИК-фурье детектированием и др.) методами. В качестве примера в табл. 6.9 приведены некоторые стандартные методики, рекомендуемые Агентством по защите окружающей среды США (Environmental Protection Agency – EPA).

Таблица 6.9. Загрязнения, определяемые в почвах, свалках и опасных отходах по методикам EPA

EPA	Соединения	Пробоподготовка	Метод анализа
8010	Летучие галогенсодержащие соединения	выдувание и улавливание на смесь сорбентов Карбоксен и Карбопак	газовая хроматография детектором электронного захвата
8011	1,2-Дибром-3-хлорпропан, 1,2-дибромэтан	То же	То же
8015	Диэтиловый эфир, метилэтилкетон, этанол,	То же	То же

	метилизобутилкетон		
8020	Летучие ароматические соединения	выдувание и улавливание на сорбент Тенакс	газовая хроматография с пламенно-ионизационным и фотоионизационным детекторами
8021	Летучие галогенуглеводороды и алкилбензолы	выдувание и улавливание на смесь сорбентов Карбоксен и Карбопак	газовая хроматография с фотоионизационным детектором и детектором электронного захвата
8030	Акролеин, акрилонитрил и ацетонитрил	То же	газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором
8040	Фенолы	жидкостная экстракция	газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектором
8060	Фталаты	термодесорбция	газовая хроматография с детектором электронного захвата
8070	N-Нитрозодиметиламин, N-нитрозодифениламин, N-нитрозоди-n-пропиламин	жидкостная экстракция	газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектором
8082	Полихлорированные бифенилы	То же	газовая хроматография с микродетектором электронного захвата
8100 8310	Полициклические ароматические углеводороды	То же	газовая хроматография с пламенно-

			ионизационным или масс-спектральным детекторами
8141А	Фосфорсодержащие пестициды	То же	газовая хроматография с масс-спектральным детектором
8151	Хлорорганические гербициды	То же	газовая хроматография с детектором электронного захвата
8330	Нитроароматические соединения и нитроамины	То же	высокоэффективная жидкостная хроматография с ультрафиолетовым детектором

В экоаналитической химии при определении токсичных веществ в почве, промышленных и бытовых отходах чаще всего используют метод газовой хроматографии или его комбинацию со спектральным детектированием. В качестве методов предварительной пробоподготовки используют жидкостную или газовую экстракцию, сорбцию.

Выпускаемые многочисленные модели хроматографов комплектуются сменными аналитическими устройствами, которые дают возможность реализовать такие важные для экоаналитики анализы, как извлечение приоритетных загрязнителей из воздуха, воды или почвы с последующей термодесорбцией и вводом сконцентрированного аналита в хроматографическую колонку, парофазный анализ, прямой ввод аналита в капиллярную колонку. Метод парофазного анализа и термодесорбер позволяют реализовать прямой анализ образцов почвы или промышленных отходов без предварительной пробоподготовки.

Основные способы пробоподготовки и извлечения при определении токсикантов в почвах и отходах обобщены в табл. 6.10.

Таблица 6.10. Пробоподготовка при определении токсичных веществ в почвах и опасных отходах

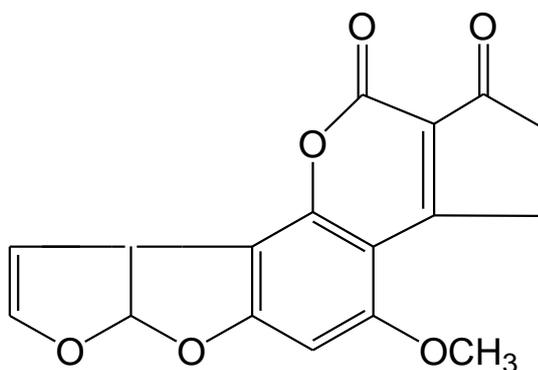
Метод извлечения	Органические соединения
Термодесорбция	Летучие и среднелетучие соединения
Парофазный анализ	Летучие соединения

Жидкостная экстракция	Малолетучие и нелетучие соединения
Сверхкритическая флюидная экстракция	То же
Экстракция водой в субкритическом состоянии	То же
Экстракция в микроволновом поле	Любые соединения

6.6. ПИЩЕВЫЕ ПРОДУКТЫ

Методы определения пестицидов в пищевых продуктах мало отличаются от методов определения пестицидов в почвах. Хлорорганические пестициды определяют методом газовой хроматографии. Синтетические перитроиды (децис, ринкорд, сумицидин) – методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии. Из пищевых продуктов пестициды извлекают органическими растворителями (CHCl_3 , смесь гексана с ацетоном, смесь воды и ацетона 1:1). Далее экстракты очищают либо жидкостной экстракцией ацетонитрилом или на колонках с адсорбентом. Далее экстракт вносят в колонку газожидкостного хроматографа. Температура испарителя – 270°C , колонки – 240°C , подвижная фаза – N_2 .

Еще одни токсиканты, контроль которых обязателен в пищевых продуктах, это афлотоксины. В природных условиях встречаются 6 афлотоксинов B_1 , B_2 , G_1 , G_2 , M_1 , M_2 . Например, афлотоксин B_1 :



Афлотоксины – это ядовитые продукты обмена веществ (метаболизма) плесневых грибов, которые образуются на поверхности пищевых продуктов и кормов. Эти продукты могут переходить и в середину продукта. Первое исследование афлотоксинов было проведено в 1960 году для выяснения загадочной смерти 100000 индеек в Англии. Причиной этой болезни, названной «болезнью индеек», был корм из орехов арахиса, содержащего токсин плесневых грибов *Aspergillus flavus*. Хронический афлатоксикоз поражает печень.

По цвету флуоресценции афлотоксины делят на:

B_1 и B_2 – сине-голубая флуоресценция;

G_1 и G_2 – зеленая флуоресценция;

M_1 и M_2 – фиолетовая флуоресценция.

Метод анализа афлотоксинов включает следующие стадии:

1. Продукты измельчают.
2. Экстрагируют афлотоксины ацетоном.
3. Очищают экстракт от белков, липидов, ферментов. Для этого добавляют к ацетоному экстракту $Pb(CH_3COO)_2$.
4. Переэкстрагируют афлотоксины $CHCl_3$.
5. Очищают хлороформный экстракт над безводным Na_2SO_4 , пропуская его через колонку.
6. Элюат упаривают на ротационном испарителе.
7. Остаток растворяют в $CHCl_3$.
8. Раствор анализируют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Подвижной фазой является смесь диэтилового эфира, метанола и воды. Детектор – флуоресцентный.

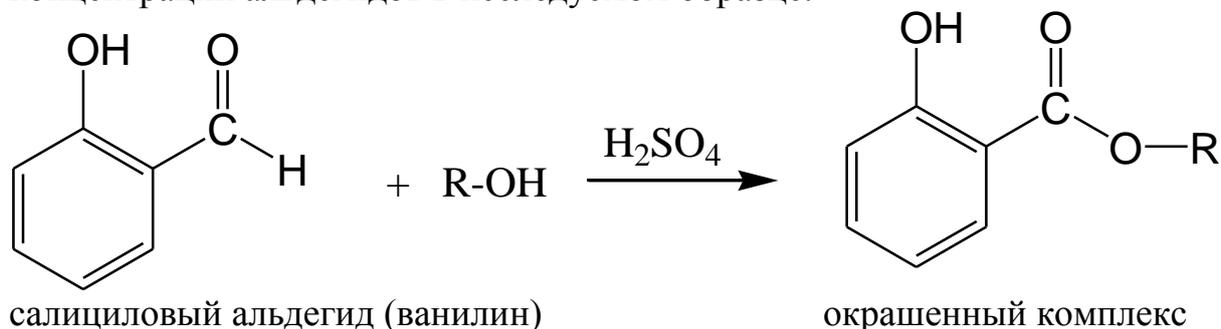
Таким способом определяют афлотоксины в молоке, в маслах, плодах, овощах. Используют также метод тонкослойной хроматографии.

В пищевых продуктах определяют также содержание вредных вещества с относительно невысокой степенью влияния на человеческий организм. К ним относятся альдегиды, сивушные масла в спиртных напитках, фенолы в мясных изделиях, консерванты в соках и напитках, пищевые красители и другие пищевые добавки.

Согласно стандарту ГОСТ 5369-93 концентрацию альдегидов в водке определяют фотометрическим методом, в основе которого лежит реакция альдегидов с пирогаллолом:



Сивушные масла (высшие спирты) в водке определяют фотометрическим методом. Этот анализ выполняют после определения концентрации альдегидов в исследуемом образце.



Градуировку проводят по стандартным растворам, их выпускает НИИ спирта и биотехнологии пищевых продуктов (г. Киев).

Идентификацию и количественное определение фенолов в копченых и полукопченых мясных изделиях проводят методом газожидкостной хроматографии. Навеску пробы колбасы массой 30 г измельчают, добавляют H_2O , полученную массу переносят в колбу с обратным холодильником, добавляют немного H_2SO_4 и отгоняют фенолы. Из отгона фенолы экстрагируют этилацетатом, экстракт выпаривают до объема 0,1 мл и вкалывают в газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором. Подвижной фазой служит гелий. Неподвижная фаза – метилсиликоновый эластомер OV-225, 10% от массы носителя Хроматрона N.

Тонкослойная хроматография используется для определения бензойной кислоты (консерванта) во фруктовых сиропах, напитках. Бензойную кислоту экстрагируют бутилацетатом и экстракт хроматографируют методом тонкослойной хроматографии. При детектировании пластинку освещают УФ светом. Бензойная кислота идентифицируется в виде темных зон на ярко светящемся фоне. Бензойную и сорбиновую кислоты (консерванты) в безалкогольных напитках после перегонки с паром определяют также методом ВЭЖХ.

Пищевые красители в маргарине определяют методом тонкослойной хроматографии. Краситель извлекают из маргарина раствором КОН в метаноле. Затем его экстрагируют петролевым эфиром и экстракт хроматографируют.

Заменители сахара (аспартам, цикламат, сахарин, ацесульфам, дикетопиперазин и их смеси определяют методом ВЭЖХ. Неподвижная фаза сорбента кромасила 100 C18 находится в колонке из нержавеющей стали длиной 150 мм и диаметром 4,6 мм. Подвижная фаза – смесь KH_2PO_4 , H_3PO_4 , ацетонитрил. Кроме того, учитывают химические свойства

этих веществ при их идентификации при совместном присутствии. Например, аспартам нестойкий при нагревании, кроме того гидролизует в сильно кислых и щелочных средах. Сахарин практически не растворим в хлороформе, хорошо экстрагируется этиловым и петролейным эфирами. Устойчив до 150°C.

Ароматизаторы определяют методом хромато-масс-спектрометрии исходного образца или экстракта.

Литература

1. Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов. Практическое руководство. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 424 с.

2. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 272 с.

3. Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязненных биосред и пищевых продуктов. Практическое руководство. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 296 с.

4. Методы анализа пищевых продуктов. Проблемы аналитической химии/ под ред. Ю.А. Клячко, С.М. Беленького. – М.: Наука, 1988. – 270 с.

5. Обухов А.И., Плеханова И.О. Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 184 с.

6. Алемасова А.С., Рокун А.М., Шевчук І.О. Аналітична атомно-абсорбційна спектроскопія. Навчальний посібник з грифом МОН. – Севастополь: Вебер, 2003. – 308 с.

7. Тельдеші Ю., Клер Э. Ядерные методы химического анализа окружающей среды. – М.: Химия, 1991. – 192 с.

8. Дубиніна А.А., Малюк Л.П., Селютіна Г.А., Шапорова Т.М., Кононенко Л.В., Науменко В.А. Токсичні речовини у харчових продуктах та методи їх визначення. Підручник. – К.: ВД «Професіонал», 2007. – 384 с.

9. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. – М.: Мир, 1997. – 232 с.

10. Практика реалізації основних положень і вимог законодавства України в сфері лабораторного контролю довкілля / Під ред. С.В. Третьякова. – Донецьк: Державне управління екології та природних ресурсів в Донецькій області. – Донецька філія ДПЕК Мінекоресурсів України, 2004. – 216 с.

11. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Карабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища: Підручник. – К.: Либідь, 1996. – 304 с.

12. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 416 с.

13. Фомин Г.С., Фомин А.Г. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам: Справочник. – М.: Протектор, 2001. – 304 с.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. От чего зависит буферная способность почвы? Как она влияет на опасность загрязнения?

2. С какой целью для анализа почв можно применять прямой атомно-абсорбционный анализ твердых проб? Каковы его преимущества и недостатки?

3. Перечислите известные Вам методы анализа пищевых продуктов и компоненты, которые они позволяют определять.

4. Что такое флуоресценция и фосфоресценция? В основе какого метода анализа они лежат?

5. Что такое мультианалитическая система? Каковы преимущества такой системы? Как она может быть использована в анализе экологических объектов?

6. Вещество базудин относится к I классу опасности. Определите категорию загрязнения почвы, если в ней найдено базудина 0,27 мкг/г, а ПДК составляет 0,1 мг/кг.

7. При определении кадмия в твердой пробе почвы измерили аналитический сигнал в 4 мг почвы. Такое же значение аналитического сигнала получили в аликвоте 10 мкл стандартного раствора кадмия с концентрацией 1 мкг/мл. Рассчитайте содержание кадмия в почве в мг/кг.

7. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ ЭКОАНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

7.1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ОТБОР ПРОБ, ПОДГОТОВКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ К АНАЛИЗУ

Основными биожидкостями, служащими объектами исследования в экологической аналитической химии, являются цельная кровь, плазма, сыворотка, моча, пот, слюна, желудочный сок и др.

Цельная кровь отбирается путем укола пальца или взятия крови из вены (или артерии). По своему составу капиллярная кровь ближе к артериальной, нежели к венозной крови. Несмотря на все предосторожности при отборе крови из пальца к капиллярной крови примешивается некоторое количество лимфы, что меняет состав исследуемой крови. Артериальную кровь у человека берут путем пункции лучевой или бедренной артерии. У крупных животных (лошадь, корова) кровь берут из ушной или яремной вены и сонной артерии, у собак – из подкожной вены нижней конечности, ушной или яремной вены. У кроликов кровь обычно берут из ушной вены с помощью иглы или надреза вены ланцетом. Цельная кровь содержит большое число клеточных компонентов, включая эритроциты (красные кровяные тельца), лейкоциты (белые кровяные тельца) и другие форменные элементы, большое количество коллоидных макромолекулярных веществ и низкомолекулярных соединений.

Если для исследования нужна **сыворотка**, то кровь собирают в стерильную пробирку, закрывают ватой и, наклонив пробирку, оставляют так, чтобы она по возможности сохраняла свою температуру во время свертывания. Для облегчения отделения сыворотки пробирку слегка встряхивают или постукивают по ней пальцем. Через 3 часа сыворотка обычно отделяется полностью. Ее осторожно сливают так, чтобы при этом не захватить красные кровяные шарики. От последних в случае надобности сыворотку освобождают центрифугированием.

Если исследованию подлежит **плазма или эритроциты** (или цельная кровь, которую анализируют не сразу после взятия), то кровь собирают в сосуд, содержащий небольшое количество вещества, предупреждающего свертывание и гемолиз: для этой цели обычно берут щавелевокислые или лимоннокислые соли, фтористый натрий, гирудин, гепарин и др., в зависимости от характера последующего определения. Обычно на 10 мл крови берут 0,01-0,02 г оксалата натрия или фторида натрия или 3-4 капли раствора гирудина.

Для исследования *эритроцитов* кровь центрифугируют и осадок эритроцитов отмывают физиологическим раствором. Оставшаяся плазма окрашена в желтый цвет благодаря коллоидным протеинам.

Для приготовления безбелкового фильтрата крови используют осаждение белков крови с помощью вольфрамата натрия, трихлоруксусной кислоты, фосфорномолибденовой кислоты, соли цинка(II), меди(II).

Основной способ пробоподготовки – **минерализация**. При отборе проб крови в нее добавляют гепарин из расчета 0,1 мл гепарина (500 ед.) на 100 мл крови. Пробы хранят в холодильнике. При длительном хранении негепаринизированной крови ее высушивают в сушильном шкафу при 80-100°C, фиксируют начальную массу сырой крови и конечную массу сухой крови. Высушенный образец измельчают в фарфоровой ступке и хранят в пакетике из кальки при комнатной температуре. Современный способ минерализации, используемый в современных клинических лабораториях, автоклавное вскрытие во фторопластовых сосудах при температуре 150-200°C и давлении 10-15 атм. Гепаринизированную цельную кровь или плазму тщательно перемешивают. Пипеткой отбирают 2 мл перемешанного материала и вносят пробу в сосуд из фторопласта – реактора для минерализации. Другой пипеткой отбирают в сосуд 2 мл концентрированной азотной кислоты, сосуд взбалтывают и оставляют на 10-15 минут. Затем вносят 1 мл пероксида водорода. Сосуд помещают в металлический кожух и герметично закрывают. Подготовленные автоклавы помещают в нагретый до 160-170°C сушильный шкаф или специальную печь и оставляют на 60 минут. Затем их вынимают из сушильного шкафа и охлаждают. После разгерметизации автоклавов вынимают фторопластовую емкость, снимают крышку и обмывают ее 2-3 каплями дистиллированной воды, содержимое переносят в градуированную мерную пробирку, внутреннюю поверхность сосуда 2-3 раза промывают небольшим количеством (1-2 мл) дистиллированной воды, объединяя смывные воды с минерализатом.

Минерализацию высушенной цельной крови проводят по следующей методике. Навеску 500 мг материала помещают во фторопластовый сосуд, добавляют 1 мл дистиллированной воды для смачивания и приливают 5 мл концентрированной азотной кислоты, а затем – 1 мл 30% пероксида водорода. Минерализацию проводят при температуре 190-200°C в течение 60 минут.

Минерализация эритроцитов. Оттаявшую после извлечения из холодильника эритроцитную массу тщательно перемешивают стеклянной палочкой. На часовое стекло известной массы помещают эритроцитную массу (1-2 г), взвешивают на аналитических весах, переносят в реакционный сосуд, стекло с остатками образца вновь взвешивают. Минерализацию проводят так же, как описано для цельной гепаринизированной крови или плазмы.

Для определения суточного количества *мочи* ее начинают собирать утром с определенного часа (причем первую порцию мочи отбрасывают) в чистую большую колбу, заканчивая собирание ее в тот же час на следующее утро. Объем мочи определяют в большом мерном цилиндре, куда медленно сливают все содержимое колбы, избегая образования пены. Кислая моча хорошо сохраняется на холоду в герметически закрытых сосудах, а также после прибавления к ней на 1 л 5 мл толуола или 2,5 мл хлороформа. В моче могут содержаться белки, кетонные тела, билирубин, уробилиноген, лейкоциты, эритроциты, а в очень малых количествах – до тысячи компонентов, в том числе ионы металлов в виде комплексов.

Удаление *ткани* из организма, нарушение ее связи с центральной нервной системой, нарушение кровообращения и т.д. не могут не оказывать значительного влияния на течение биохимических процессов и в ряде случаев приводят к полному искажению прижизненной картины. Предварительный убой животного полностью искажает исследование лабильных биохимических субстратов. При наркозе нарушается нормальная нервная регуляция функций. Поэтому предложено несколько методик отбора тканей и органов животных (замораживание в жидком воздухе или кислороде и др.). Применение фиксации быстрым замораживанием является обязательным при исследовании лабильных фосфорных соединений (аденозинтрифосфата, фосфокреатина, гексозофосфорных эфиров) и молочной кислоты в головном мозгу, а также аденозинтрифосфата и молочной кислоты в мышцах. Пробы тканей, легко доступных для исследования (например, кожа, эктодермальные ткани) могут быть взяты путем биопсии.

Отбор животных и тканей человека может зачастую осложняться загрязнением материалов следовыми примесями. Например, стальными хирургическими инструментами нельзя пользоваться, поскольку они могут стать источниками примесей таких металлов, как Cr, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Mo, Cd и Zn или, в некоторых случаях, Ag, Sb, Sn и Ta. Проблема упрощается при работе инструментами, изготовленными из кремния, пластмасс, сплавов платины или титана, поскольку эти элементы обычно определять не требуется.

В табл. 7.1 приведены данные по содержанию химических элементов в организме человека.

Таблица 7.1. Содержание химических элементов в организме человека

Массовая доля, %	Химические элементы (массовая доля, %)
10 и более	O (62), C (21), H (10)
0,01 – 1	N (3), Ca (2), P (1)
10^{-3} – 10^{-2}	K (0,23), S (0,16), Cl (0,1), Na (0,08), Mg (0,027), Fe (0,01)
10^{-4} – 10^{-3}	Zn, Sr
10^{-5} – 10^{-3}	Cu, Co, Br, Cs, Si
10^{-5} – 10^{-4}	I

$10^{-6} - 10^{-3}$	Mn, V, B, Cr, Al, Ba
$10^{-7} - 10^{-4}$	Mo, Pb, Ti
$10^{-6} - 10^{-5}$	Be, Ag
$10^{-7} - 10^{-5}$	Ni, Ga, Ge, As, Hg, Bi
$10^{-7} - 10^{-6}$	Se, Sb, U
$10^{-12} - 10^{-4}$	Ru

В.В. Ковальский, исходя из значимости для жизнедеятельности, подразделил химические элементы на 3 группы.

1. Жизненно необходимые (незаменимые) элементы. Они постоянно содержатся в организме человека, входят в состав ферментов, гормонов и витаминов: H, O, Ca, N, K, P, Na, S, Mg, Cl, C, I, Mn, Cu, Co, Fe, Zn, Mo, V. Их дефицит приводит к нарушению нормальной жизнедеятельности человека.

2. Примесные элементы. Эти элементы постоянно содержатся в организме животных и человека: Ga, Sb, Sr, Br, F, B, Be, Li, Si, Sn, Cs, Al, Ba, Ge, As, Rb, Pb, Ra, Bi, Cd, Cr, Ni, Ti, Ag, Th, Hg, U, Se. Биологическая роль их мало выяснена или неизвестна.

3. Примесные элементы (Sc, Tl, In, La, Pr, Sm, W, Re, Tb и др.). Обнаружены в организме человека и животных. Данные о количестве и биологическая роль не выяснены.

Некоторые макроэлементы (магний, кальций) и большинство микроэлементов содержится в организме в виде комплексов с биолигандами – аминокислотами, белками, нуклеиновыми кислотами, гормонами, витаминами и т.д.

Из 92 встречающихся в природе химических элементов 81 обнаружен в организме человека. Все их можно разбить на группы: 12 структурных элементов (они составляют 99% элементного состава человеческого организма), это C, O, H, N, Ca, Mg, Na, K, S, P, F, Cl; 15 эссенциальных (жизненно необходимых) — Fe, J, Cu, Zn, Co, Cr, Mo, Ni, V, Se, Mn, As, F, Si, Li; 2 условно-необходимых – B, Br; 4 элемента являются серьезными «кандидатами на необходимость»– Cd, Pb, Al, Rb; остальные 48 элементов менее значимы для организма.

Определение следов элементов проводят в тех случаях, когда нужно подтвердить наличие в организме человека токсических элементов или установить дефицит содержания важных для жизнедеятельности элементов. Топология биогенных элементов в организме человека достаточно разнообразна. В табл. 7.2 представлены данные по содержанию отдельных элементов в цельной крови и в плазме. Средний объем крови в организме 5200 мл при плотности 1,06 г/см³; плазмы – 3000 мл при плотности 1,03 г/см³.

Таблица 7.2. Элементный состав цельной крови и плазмы (Человек. Медико-биологические данные // Публикации 23 международной комиссии по радиологической защите. – М.: Медицина, 1977. – 496 с.)

Элемент	Содержание			
	цельная кровь		плазма	
	мг/л	мг/кг	мг/л	мг/кг
Fe	481	454	< 1,2	< 0,84
Cd	0,007	0,006	0,012	0,011
Na	1900	1800	3300	3200
K	1700	1600	166	162
Ca	65	62	97	93
Mg	13	12	43	42
Zn	5,5	6,2	1,9	1,0
Cu	1,1	1,0	0,73	0,71
Mn	0,005	0,005	0,040	0,039
Ni	0,031	0,029	0,030	0,029
Co	0,0003	0,0003	0,0005	0,0005
Mo	0,016	0,015	0,21	0,20
Ga	0,003	0,003	0,053	0,052
Sb	0,005	0,004	0,15	0,14
Si	27	25		
Sn	0,13	0,12	0,033	0,032
Ag	0,19	0,18	0,21	0,20
Cr	0,027	0,025	0,025	0,024
Pb	0,27	0,25	0,047	0,045
As	0,48	0,45	0,031	0,030
Se	0,21	0,20		
Hg	0,005	0,005	0,003	0,003

Следует отметить, что данные об элементном составе крови и ее компонентов в разных источниках существенно различаются, например, данные о типичном уровне содержания биогенных элементов согласно другому источнику представлены в табл. 7.3.

Таблица 7.3. Содержание биогенных элементов в крови, сыворотке и моче (в мкг/л) (*Analytical Methods for Graphite Tube Atomizers. Editor E. Rothery. Varian Australia Pty Ltd. Publication No. 85-100848, Sept. 1988. – 193 с.*)

Элемент	Сыворотка	Кровь	Моча
Cr	0,5	0,5	10

Mn	0,5	5,0	100
Fe	1200		180
Co	0,2	2,0	100
Cu	1100	1200	60
Zn	1000		900
Mo	1,0	100	100
Se	100	150	30
Sr	50		150

Уровни содержания токсичных элементов в организме человека отражены в табл. 7.4.

Таблица 7.4. Концентрации следов токсичных элементов в крови и моче (*Analytical Methods for Graphite Tube Atomizers. Editor E. Rothery. Varian Australia Pty Ltd. Publication No. 85-100848, Sept. 1988. – 193 c*)

Элемент	Кровь, мкг/л	Моча, мкг/л
Cd	3,0	12
Pb	200	40
Hg	3,0	10
Sb	20	0,05
Sn	3,0	0,02
As	2,0	50
Ba	2,0	0,02
Be	0,4	1,0
Li	3,0	500

Коррекция элементного обмена достигается определением химического состава биосубстратов человека, что дает возможность оценить степень дефицита или избыток химических элементов в организме. В качестве такого биосубстрата могут выступать кровь, моча, волосы, слюна, зубной дентин и костная ткань. Элементный состав мочи и крови очень лабилен (он быстро изменяется под воздействием питания, приёма лекарственных препаратов, времени суток, гомеостабилизирующих факторов организма и пр.), а поэтому ограничена возможность определения по нему заболеваний и раннее выявление патологий. Другие методы, такие как определение элементного состава волос, ногтей, костной ткани, только сейчас широко начинают входить во врачебную практику.

С помощью анализа волос можно определить склонность организма к тем или иным отклонениям, заболеваниям. В табл. 7.5 представлены данные о связи некоторых заболеваний с характерными для них отклонениями в микроэлементном составе волос.

Таблица 7.5. Дисбаланс микроэлементов в волосах и возможные заболевания человека

Склонность к заболеваниям	Дисбаланс микроэлементов
Центральная нервная система Эндокринной системы Дерматозам	Cu, Zn, Mn, Mg, K, Na, Ca, Fe, Pb, K, Na, Ca, P, Mg, Cu, Mn, Cr, Fe, Se, Zn, SiCu, K, Na, Ca, As, P, Cr, Ni

Можно привести также отклонения количественного состава микроэлементов, характерные для отдельных болезней этих же системных и некоторых других заболеваний (табл. 7.6).

Таблица 7.6. Заболевания человека и дисбаланс минерального состава волос (Скальный А.В., Шарыгин Р.Х. Микроэлементная коррекция. – В книге: Энциклопедия традиционной народной медицины: Направления. Методики. Практики. / Сост. И.М. Минеев. – М.: ООО «Издательство АСТ»: «Сопричастность», 2002. – 702 с.)

Болезни, отклонения	Дефицит	Избыток
Задержка психомоторных реакций у детей	Zn, Cu, Mn, Co	Pb, Cd, Fe
Синдром детской гиперактивности	Zn, Mn, Mg, Ca	Pb, Fe, Cu, Cd, K, Na
Эпилепсия (судорожный синдром)	Cu, Ca, Mg, Mn (Zn)	–
Астено-невротический синдром	Zn, Mg, Mn, Co	Cu, K, Na, Fe
Психоорганический синдром	Mg, Zn, Na, K	Pb, Al, Fe, Mn, Cu
Расстройство вегетативной нервной системы	K, Na	Mg
Полинейропатия	Mg, Se, Ca, Zn, Se	Pb, As, Cd
Гипотиреоз	Cu, Se	Ca, P, Mg
Гипертиреоз	Ca, P, Mg	K, Na, Cu
Сахарный диабет	Zn, Mn, Cr, Mg	Ca, K, Na
Гипогликемия	Cr, Mg	–
Аллергодерматозы	Se, Zn, K, Na, Cu	As, Cr, Ni, P
Нейродермит	Se, Zn, Cu	K, Na, P
Экзема (атонический дерматит)	Zn, Cu, Fe, Se	–
Псориаз	K, Na, Fe, Cr, Mg, Zn	P
Ониходистрофия	Se, Si, Ca	As, Sn
Витилиго	Cu, Se, Zn, Mn, K,	–

	Na	
Себорея	Zn, K, Na, Fe	–
Выпадение волос (тотальное)	–	Zn, Se, Si, Cu

Таким образом, исследование микроэлементного состава тканей и биожидкостей человеческого организма предоставляет возможность диагностировать и предвидеть ряд заболеваний, предпринимать превентивные меры их профилактики. Для реализации этого задания, прежде всего, необходимы экспрессные, чувствительные, избирательные, точные и воспроизводимые методы анализа, позволяющие проводить мониторинг изменения фонового уровня биогенных и токсичных элементов в биожидкостях. Кровь и моча относятся к наиболее распространенным объектам медицинских и биологических исследований, в которых определяют лекарства и их метаболиты, а также органические и неорганические соединения, металлы и металлоорганические соединения методами масс-спектрометрии, индуктивно-связанной плазмы, в том числе с масс-спектральным детектором, атомно-абсорбционной спектроскопии, рентгенофлуоресцентным методом или методом инверсионной вольтамперометрии.

Пробоподготовка в анализе биосред в принципе та же, что и при определении загрязняющих веществ в воде и почве. Выделение токсичных компонентов из матрицы осуществляют методами экстракции органическими растворителями, твердофазной экстракции, экстракции в микроволновом поле и т.д.

Подготовка биологических проб включает очистку, сушку и вскрытие пробы (разложение в кислотах, выпаривание, иногда озоление). Процесс перевода пробы в истинный раствор сопровождается разрушением органической матрицы биологических проб, основной составляющей которых являются белки. Белки – природные биополимеры со специфической конформационной неоднородностью природной аминокислотной последовательности. Переход нативной конформации белка в развернутую неструктурированную форму и обратный переход есть ни что иное, как процессы разрушения и формирования тех самых связей, которые обуславливают структурную организацию белковой молекулы. Под действием температуры, сильных кислот и щелочей, физических полей происходит денатурация белковых молекул – последовательное нарушение четвертичной, третичной и вторичной структур. Методы, применяемые для этой цели, можно подразделить на две группы: методы сухого озоления и методы мокрого озоления (мокрой минерализации). Выбор метода минерализации органических веществ зависит от свойств исследуемых элементов, количества пробы биологического материала, поступившего на анализ и т.д. разрушение органических компонентов матрицы растительных проб происходит

намного быстрее, чем образцов мягких животных тканей. Причем степень разложения проб зависит также от механического измельчения при подготовке проб к минерализации.

Сухое озоление используется с целью разрушения или минимизации органической матрицы образцов. Проба озоляется при высоких температурах (300-1000°C) с дальнейшим растворением полученного остатка в минеральных кислотах. Этот метод минерализации имеет ряд недостатков, главным из которых является улетучивание некоторых элементов и их соединений в процессе нагревания, а также взаимодействие отдельных металлов с материалом тиглей. В процессе сухого озоления биологических материалов даже при относительно невысокой температуре частично или полностью улетучиваются соединения ртути, таллия, хлориды кадмия, свинца, серебра, германия, цинка, марганца, мышьяка и др. Классическая процедура озоления приводит к полному разрушению органической матрицы, однако точные аналитические результаты можно получить только при определении нелетучих элементов. В случае мягких животных тканей остаток, получаемый в результате озоления, растворяется чаще всего в разбавленном растворе HNO_3 . Для некоторых видов биомедицинских проб характерен частично нерастворимый твердый остаток, который может окклюлировать определяемый элемент или его соединения.

Иногда применяют другой метод подготовки проб – сплавление с нитратами щелочных металлов. При повышенных температурах происходит быстрое окисление органических веществ, сопровождающееся выбрасыванием из тигля мелких частиц взятой пробы. Для предотвращения слишком бурной реакции при сплавлении применяют не нитраты, а их смеси с карбонатами щелочных металлов.

Методы мокрого разложения органических веществ основаны на минерализации пробы концентрированными кислотами (HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4). Большая концентрация кислот, используемых для разложения большинства биологических и медицинских проб, значительно затрудняет и усложняет процесс анализа. Кроме того, использование большого количества кислот требует больших затрат времени и постоянного слежения за ходом процесса. Во многих случаях не наблюдается полного разложения органических веществ. При кислотном гидролизе происходит разрушение только части аминокислот, до 25% аминокислот могут оставаться неразрушенными.

При использовании для озоления концентрированной серной кислоты, действующей как окислитель и дегидратирующий агент, для ускорения процесса и более полного разрушения органических веществ прибавляют катализаторы – сульфат меди, оксид селена(IV) и др. Например, при определении содержания ртути в волосах пробу измельченных волос нагревали с концентрированной серной кислотой в течение часа в

сушильном шкафу при 110-150°C до полного растворения. При пробоподготовке мочи в пробу добавляют концентрированную серную кислоту и 6%-ный раствор перманганата калия (1 и 3 мл соответственно) до устойчивой слабозеленой окраски. Дальнейшее определение ртути в волосах и моче проводят атомно-абсорбционным методом в варианте холодного пара.

Метод разрушения органических веществ с помощью хлорной кислоты характеризуется высокой скоростью минерализации, а также способностью этой кислоты разрушать вещества, стойкие или медленно разлагающиеся другими окислителями. Однако в ходе минерализации органических веществ смесью кислот, в состав которых входит HClO_4 , часто происходит обугливание анализируемого материала, дальнейшее взаимодействие которого с реагентами может привести к взрыву.

При проведении минерализации биологических проб для усиления окислительных свойств используют смеси, в состав которых входит пероксид водорода. Окислительные свойства пероксида водорода усиливаются в присутствии серной кислоты.

При минерализации биологических проб смесью азотной и серной кислот в начале минерализации концентрированная серная кислота играет роль водоотнимающего средства, действие которого усиливается с повышением температуры. Благодаря этому серная кислота нарушает структуру клеток и тканей биологического материала. Азотная кислота, находящаяся в смеси с серной кислотой, в начале минерализации является слабым окислителем. Со временем часть азотной кислоты при окислении биологического материала превращается в оксиды азота и азотистую кислоту, которые являются автокатализаторами дальнейшего более интенсивного процесса окисления органических веществ азотной кислотой. В начале минерализации происходит деструкция биологического материала азотной и серной кислотами, которая заканчивается за 30-40 минут. В результате деструкции получается прозрачная жидкость (деструктат), имеющая желтоватую или бурую окраску. Затем происходит разрушение (окисление) органических веществ, находящихся в жидкой фазе деструктата. Эта стадия разрушения более длительная, чем стадия деструкции. Для окончательного разрушения органических веществ в жидкой фазе к ней при нагревании по каплям добавляют азотную кислоту. При использовании для минерализации смеси азотной и серной кислот образуется некоторое количество нитрозилсерной кислоты HOSO_2ONO , которая мешает обнаружению катионов некоторых металлов в минерализатах.

Иногда для минерализации органических веществ применяют трехкомпонентную смесь (пергидроль, концентрированная серная и азотная кислоты). В этих случаях пробу вначале обрабатывают смесью концентрированных серной и азотной кислот. После частичного окисления

органических веществ этой смесью прибавляют пергидроль, полностью разрушающий органические вещества.

В последнее время нашел применения метод разрушения биологического материала смесью хлорной, азотной и серной кислот. Этим методом достигается почти полное разрушение биологического материала и в 2-3 раза сокращается время разрушения по сравнению со смесью азотной и серной кислот, но при этом требуется особая осторожность ввиду взрывоопасности хлорной кислоты. После разрушения биологического материала с помощью этой смеси кислот получают относительно небольших объемы минерализатов, что повышает чувствительность последующего метода определения.

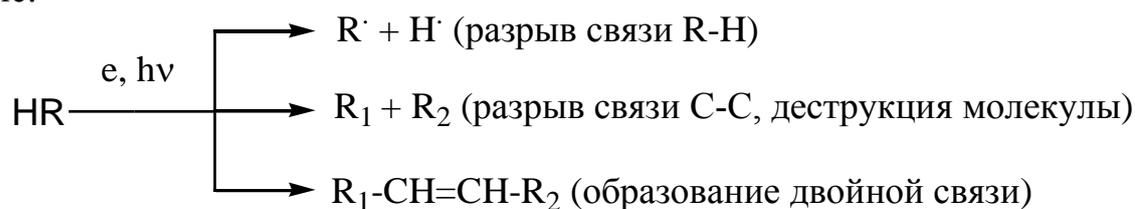
В ряде методик проводят не кислотную, а щелочную минерализацию биоматериалов с использованием тетраметиламмоний гидроксида и других щелочных реагентов. Так, тетраметиламмоний гидроксид используют для разложения проб волос при определении свинца и кадмия с использованием химического модификатора (смесь соли палладия с гидрофосфатами). Основным преимуществом этого метода является простота подготовки образцов и повышение срока службы графитовых трубок. К недостаткам этого вида пробоподготовки следует отнести длительность и невозможность применения для анализа многих других биомедицинских проб.

Наиболее эффективное вскрытие проб в процессе минерализации достигается в специальных реакторах – бомбах. Герметичный реактор представляет собой фторопластовую камеру с уплотняющейся крышкой, в который помещают пробу вместе с окислительной смесью. Сосуд помещается в металлический корпус, герметизация осуществляется за счет сжатия пружины при закручивании штыря в верхнюю крышку автоклава. В процессе минерализации органических проб при разрушении матрицы выделяется большое количество углекислого газа и оксидов азота. Это приводит к резкому повышению давления в реакционном объеме. Благодаря хорошей герметизации, возникающее в автоклаве давление паров окислителей приводит к повышению температуры их кипения и ускорению разложения пробы. Недостатком метода является то, что процесс охлаждения занимает столько же времени, сколько и процесс нагрева.

В настоящее время арсенал методов пробоподготовки биологических проб существенно пополнился – все большее применение находят методики с использованием дополнительного воздействия различных физических полей: микроволнового, ультразвукового, ультрафиолетового и инфракрасного излучений. Возникла и интенсивно развивается новая область химии – микроволновая химия, занимающаяся вопросами интенсификации кислотного растворения и минерализации проб, изменения скорости химических реакций, их направления и т.д.

Вода является одним из основных компонентов пробы, которая обуславливает ускоряющее действие физических полей. Под воздействием микроволнового поля в тканях и средах организма происходит изменение структуры системы «биополимер – вода». Экспериментально доказано, что соединения, не содержащие химически связанной воды, не поглощают микроволнового излучения. В системах с локализованными полярными и неполярными областями (какими, например, являются белковые молекулы, содержащие связанную воду) поглощение микроволн происходит в полярных и поляризующихся частях. В белках встречаются участки, не образующие никакой регулярной структуры. Например, в гемоглобине 75% аминокислот образуют правозакрученные α -спирали, а остальные участки цепи вообще никак не упорядочены. Скорость разрушения в неупорядоченных аморфных областях биополимера выше, чем в упорядоченных.

Поглощенная энергия может приводить к образованию свободного активного радикала в результате атаки перекисным кислородом СН-связи в α -положении к двойной С=С связи. Реакция протекает по следующей схеме:



При наличии в системе O_2 протекают следующие вторичные реакции с участием свободных радикалов:

1) $\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}^\cdot + \text{HO}_2^\cdot$ – зарождение цепи (образование свободного радикала R^\cdot);

2) $\text{R}^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2^\cdot$ – продолжение цепи;

3) $\text{RO}_2^\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}^\cdot$

В присутствии кислорода образуется перекисный радикал RO_2^\cdot , который реагирует с новой молекулой окисляемого белка с образованием гидропероксида ROOH и нового свободного радикала R^\cdot , продолжающего цепную реакцию окисления.

4) $\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}^\cdot + \text{OH}^\cdot$ – разветвление цепи

Оба радикала очень активны и окисляют новые молекулы.

5) $\text{RH} + \text{RO}^\cdot \rightarrow \text{ROH} + \text{R}^\cdot$ – продолжение разветвленной цепи

$\text{R}^\cdot + \text{R}^\cdot$ и $\text{RO}_2^\cdot + \text{R}^\cdot \rightarrow$ неактивные продукты – обрыв цепи.

Появление в облучаемой системе «биологическая проба-окислитель» повышенной концентрации свободных радикалов может являться ускоряющим фактором деструкции белковых молекул под действием микроволнового излучения, что позволяет сократить объем реагентов и упростить состав реакционной смеси без снижения пределов обнаружения компонентов.

При рассмотрении воздействия микроволнового излучения на белковые матрицы проб можно выделить два основных механизма их деструкции: физический и химический. Физический механизм связан с разрушением структуры полимера в основном под действием микроволн, импульс которых достаточно эффективно передается атомам или фрагментам молекулы, выбивая их из молекулярной структуры. Химический – за счет протекания реакций на поверхности полимера с участием различных образующихся радикалов.

Специфическая особенность микроволнового воздействия при пробоподготовке биомедицинских образцов заключается в селективном нагреве внутренней воды белков, что при конформационной неоднородности последних будет значительно ускорять их денатурацию. Следует отметить, что микроволновое излучение также воздействует на функциональные группы белковой молекулы и на диффузионные процессы в системе «белок-окислитель». Таким образом, фактически происходит адресная подача энергии нагрева, что значительно облегчает минерализацию образцов, существенно сокращает время пробоподготовки и повышает полноту разложения образцов, резко увеличивая производительность анализа.

При воздействии микроволнового излучения на систему «биологическая проба – окислитель» выделяют следующие процессы, протекающие в биологических тканях:

- превращение микроволновой энергии в тепловую;
- денатурация белка;
- увеличение поверхности образца;
- усиление диффузных процессов;
- испарение воды и образование радикалов;
- активизация химических реакций и расщепление высокомолекулярных соединений.

Как и традиционное разложение, микроволновая минерализация возможна как в открытых, так и в закрытых системах. В условиях закрытой микроволновой системы азотная кислота разрушает практически все органические молекулы за исключением бензольных колец. При микроволновом разложении в закрытых системах важно не только быстрое достижение более полного разложения проб, но и предотвращение загрязнения проб из воздуха, реактивов, посуды. Резко уменьшаются трудозатраты, повышается надежность результатов за счет минимизации влияния различных факторов, существенно сокращается продолжительность, улучшаются метрологические характеристики

В последнее время для минерализации биологических образцов начали использовать микроволновые минерализаторы, принцип действия которых основан на разложении органических веществ в микроволновом поле в условиях высокого давления, что позволяет быстро разогревать

полярные растворители с помощью микроволнового излучения и проводить процесс разложения при повышенном давлении (до 12 атм) и температуре (до 200°C). Разложение проб производится в герметичных контейнерах из тефлона и высокопрочных полимеров, что обеспечивает сохранение в пробе летучих компонентов.

При определении в тканях животного происхождения 18 элементов (Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Sb, V, Zn) используется двухшаговая кислотная микроволновая минерализация в смеси $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4/\text{HF}$. Эффективна микроволновая минерализация при пламенном атомно-абсорбционном определении Cu, Zn, Cd и Ni в грудном молоке. При анализе мягких тканей и печени крупного рогатого скота используют технику микроволнового разложения в тефлоновых реакторах. В полученных минерализатах определяют содержание Cd, Cu, Fe, Pb и Zn методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Печень рыб и ткани моллюсков анализируют после микроволновой минерализации проб в смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$. Микроволновая минерализация также применяется при микроэлементном анализе образцов биопсии кости. Пробу костяной муки разлагают в бомбе Пары и последующее определение элементов проводят методами пламенной и электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. Можно привести еще целый ряд примеров удвчного использования микроволновой пробоподготовки при анализе биологических образцов.

7.2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ В БИОПРОБАХ

7.2.1. МЕТАЛЛЫ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Пробоподготовка при определении металлов и металлоорганических соединений сводится к их извлечению из матрицы органическим растворителем, очистке экстракта методом твердофазной экстракции, получению производных (этилирование, бутилирование и т.п.) и их определению спектральными или хроматографическими методами.

Для определения CH_3Hg и неорганической ртути в крови применяют хроматографическую систему, состоящую из хроматографа с блоком криогенного концентрирования и атомно-абсорбционную спектроскопию с нагреваемым кварцевым атомизатором. При определении неорганической ртути пробу обрабатывают смесью H_2SO_4 и SnCl_2 (для перевода ртути в элементное состояние) и вводят пары ртути в атомизатор. В случае органической ртути образец обрабатывают иодоуксусной и серной кислотами и вводят в газовый хроматограф с атомно-абсорбционным детектором. При криогенном концентрировании чувствительность увеличивается в 20 раз. Предел определения 0,2-0,6 мкг/л.

Анализ мочи на содержание соединений Se(4+), Se(6+), селенметионина, селенцистеина и триметилселенония проводят методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на колонке с силикагелем C₁₈ с предварительной дериватизацией контролируемых компонентов – обработка в варианте «on-line» смесью HBr/KBrO₃ при нагревании в микроволновом поле, где различные соединения селена превращались в Se(4+) и далее в гидриды, которые детектируют атомно-абсорбционным методом или индуктивно-связанной плазмой с масс-спектрометрическим детектором.

Пламенная и электротермическая атомно-абсорбционная (АА) спектроскопия находят широкое применение для анализа следов металлов в крови, сыворотке, моче, волосах, ногтях и т.д. Следы элементов в сыворотке часто анализируются напрямую, но если позволяет содержание аналита, то проводят разбавление. Разбавителями могут служить 5%-ный раствор трихлоруксусной кислоты, 1%-ный водный раствор Тритона X-100.

При прямом анализе цельной (целой) крови обычно возникают трудности из-за вспенивания, которое происходит на стадии сушки. Имеются трудности при дозировании цельной крови в графитовую печь, и большинство аналитических методик включает разбавление (обычно 1:1) реагентами, содержащими антипенные препараты. Методы обработки образцов и параметры программы выбираются таким образом, чтобы минимизировать фоновое поглощение. В общем случае при анализе биологических образцов используется градуировка по методу стандартных добавок. Метод градуировочного графика используется только тогда, когда подтверждено отсутствие химического влияния матрицы.

Описан целый ряд пламенных и электротермических (ЭТААС) методик определения металлов в крови, сыворотке, моче и других биологических объектах. Так, описано ЭТААС определение кадмия и свинца в крови после ее смешивания с равным объемом 0,2% раствора Тритона X-100 и противопенного препарата Antifoam-B и использования гидрофосфата аммония в качестве химического модификатора. Пиролиз проводят в несколько стадий, постепенно повышая температуру печи; на ряде стадий в инертный газ аргон добавляют воздух или кислород для проведения кислородного озоления при температуре не выше 480°C. При определении свинца в качестве модификатора лучшие результаты показала аскорбиновая кислота; для селена – соль палладия и аскорбиновая кислота; определение марганца и алюминия проводят без модификатора.

Атомно-абсорбционный метод включен во многие государственные и международные стандарты, ряд атомно-абсорбционных методик используется для скрининговых (отсеивающих) исследований биосубстратов при диспансеризации рабочих группы риска. Пламенный атомно-абсорбционный метод использован для определения Pb, Cd и Cu в

моче с предварительным концентрированием на полимерном тиоэфире. Минерализацию мочи проводят смесью азотной и хлорной кислот. Предел обнаружения элементов в минерализате составляет в мкг/л : Pb – 5, Cd – 0,5 и Cu – 5. Атомная абсорбция использована также для определения Pb, Cd, Zn, Ni, Cr, Mn и Cu в волосах.

Спектрофотометрический метод определения железа с хромогеном после обработки крови депротеинирующим раствором, содержащим трихлоруксусную, тиогликолевую и соляную кислоты, включен в стандартные методы Международного комитета по стандартизации в гематологии (*Revised recommendations for the measurements of the serum iron in human blood. International Committee for Standardization in Hematology. – Brit.J.Haem., 1990. T. 75. – С. 615-616*).

Стандартным методом определения свинца в крови рабочих, контактирующих с его соединениями, в Испании является ЭТ ААС метод с коррекцией неселективного поглощения. Диапазон определяемых концентраций 5-100 мкг/100 мл крови. При венозном отборе крови используют антикоагулятор – дикалиевую соль ЭДТА. Кровь гомогенизируется, разбавляется (на 50 мкл крови добавляют 600 мкл разбавителя) раствором, состоящим из смеси химического модификатора $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в 0,1%-ном растворе Тритона X-100 и дозируется в печь на графитовую платформу Львова. В стандарте оговорены параметры хранения отобранных проб крови.

В качестве альтернативного метода разложения сыворотки крови при определении в ней следов металлов был использован неспецифический энзим протеазы. Разрыв пептидных связей позволил разложить сложные молекулы до более простых полипептидов, что значительно повысило воспроизводимость масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой метода анализа сыворотки крови. Отмечено значительное увеличение сигнала селена, обусловленное обменом зарядами в плазме ионов S^+ и атомами Se с образованием ионов Se^+ .

Для определения тяжелых металлов в крови детей некоторых регионов Марокко использован рентгенофлуоресцентный метод полного отражения. Этот метод представляет собой модификацию энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного метода со специальной геометрией первичного потока. Образец предварительно вскрывали смесью HNO_3 и H_2O_2 в микроволновой печи. Несколько капель минерализата помещали на плоскую полированную поверхность отражающего материала. Концентрация меди во всех образцах была близкой к нормальной и составляла 1 ppm. Концентрации Fe и Zn значительно различались.

Описано определение 60 элементов в цельной крови методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе с двойной фокусировкой. Использовано микроволновое разложение проб с

последующим 10-кратным разбавлением. Было показано, что стеклянная посуда, используемая при отборе проб крови, вносит серьезные загрязнения пробы следовыми металлами.

Проточно-инжекционный масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой метод с простой пробоподготовкой использован для определения Se, Zn и Cu в крови и плазме. Кровь или плазму фильтровали через мембранный фильтр с шириной пор 0,45 нм, разбавляли в соотношении 9:1.

Описана атомно-абсорбционная методика определения Al, Cr, Co, Ni и Fe в цельной крови. Содержание Cr, Co, Ni и Fe определяли из одного раствора, полученного путем разложения крови смесью азотной и хлорной кислот. Содержание Cr, Co и Ni определяли ЭТ ААС методом; Fe – пламенным АА методом. Алюминий определяли из отдельного образца крови ЭТ ААС методом после его разбавления 1% раствором Тритона TX-100.

Масс-спектрометрия предоставляет уникальные возможности для биомониторинга следовых элементов в крови. Так, опубликованы результаты определения Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cs, Cu, Ga, Hf, Hg, In, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Rb, Rh, Ru, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Th, Tl, U, V, W, Y и Zr в крови добровольцев из Бремена (Северная Германия). Кровь собирали в сосуд с гепаринатом лития и анализировали ИСП-МС методом после предварительного разбавления 1:10 0,1%-ным раствором Тритона X-100 и 0,5%-ным раствором аммиака.

Прямой ЭТ ААС метод для определения некоторых токсичных элементов (Cd, Co, Cr, Pb) был применен для исследования распределения этих элементов в компонентах крови. Использовали Зеemanовскую коррекцию фона и графитовые трубки с пиролитическим покрытием с платформой Львова и химическими модификаторами. Для отделения отдельных фракций крови использовали центрифугирование. Образцы вскрывали азотной кислотой в закрытых сосудах при высоких температуре и давлении.

Разработана методика определения свинца и алюминия в крови и волосах детей методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. В качестве модификатора используют $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, которые увеличивают температуру пиролиза и снижают влияние матрицы. Относительное стандартное отклонение составляет 0,03 и 0,114 для Pb и Al соответственно. Пределы обнаружения равны $2,3 \cdot 10^{-11}$ и $2,0 \cdot 10^{-11}$ г для Pb и Al соответственно.

Разработана методика определения общего селена в сыворотке крови и моче методом ААС с графитовой печью и иридием в качестве химического модификатора. Температура пиролиза и атомизации составляет 1000 и 2100°C соответственно. Пробы сыворотки крови без

разложения разбавляли 0,2% раствором азотной кислоты и Тритоном X-100.

Разработана методика определения селена в моче человека методом ЭТ-ААС. В качестве модификатором использовали смесь Pd, Rh, Ir. Наиболее эффективным оказался родий. В оптимальных условиях предел обнаружения составляет $7,5 \pm 1,2$ мкг/л для объема пробы 20 мкл.

Для определения содержания кобальта в образцах сыворотки и мочи при мониторинге пищевого дефицита элемента как компонента витамина B₁₂ и при мониторинге профессионального токсического воздействия используется ЭТ-ААС метод.

Метод ионной хроматографии с УФ/ВИД детектором был использован для определения уровня меди и цинка в плазме крови больных, которые подвергаются процедуре диализа. В качестве внутреннего стандарта использован раствор кобальта, для определения концентрации – метод стандартных добавок. Проведенные исследования позволили установить, что содержание меди и цинка в крови больных после диализа существенно не отличается от контрольной группы.

Описан электротермический с D₂-корректором атомно-абсорбционный метод определения кадмия в цельной крови и моче. Для повышения специфичности определения и устранения матричных помех кадмий предварительно сорбировали на ионообменной смоле (15 мг) в микроколонке. Элюирование проводили 100 мкл 1 М раствора азотной кислоты. Уровень кадмия в крови подопытных животных (от 0,051 до 0,229 нг/мл) оказался в 10 раз ниже, чем в ранее описанных работах, выполненный на спектрофотометрах с Зеемановским корректором фона. Разработанный чувствительный метод предложено использовать для эпидемиологических исследований, особенно детской крови, для выяснения биологической роли кадмия в человеческом организме.

Предварительное экстракционное разделение и перманентные химические модификаторы были использованы при ЭТААС определении Cd, Pb и Pd в крови. Определяемые элементы связывались в комплекс с о,о-диэтилдитиофосфатом в HCl и количественно экстрагировались в среду, насыщенную неионогенным ПАВ (октилфеноксиполиэтоксиэтанолом – Тритон X-114). Перед атомно-абсорбционным определением к этой фазе добавляли 0,1 М раствор HNO₃ в метаноле. В качестве перманентных модификаторов использовали 500 мкг соли иридия или родия. При определении палладия модификатор не требовался.

Простой быстрый метод определения кадмия в цельной крови и моче заключается в обработке цельной крови 1 М HNO₃ для депротеинизации и матричной модификации. После центрифугирования центрифугат использовали для автоматического ЭТААС определения кадмия. При разбавлении цельной крови в соотношении 1:3 предел обнаружения

кадмия составляет 0,2 мкг/л. Метод позволяет выполнить в день 160 определений кадмия в крови и моче (10 часов).

Описан ЭТААС метод определения свинца в цельной крови с использованием графитовой платформы и модификатора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Показано, что определение возможно проводить путем простого разбавления пробы Тритоном X-100 и интегральной регистрации сигнала.

Ряд приемов (проточно-инжекционное внесение пробы, микроволновая пробоподготовка, осаждение) использовано при ЭТААС определении следовых и ультраследовых количеств молибдена в сыворотке человеческой крови и в цельной крови. После воздействия микроволн молибден осаждали $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 0,5 М HNO_3 . Мешающее действие железа и меди устраняли введением в поток тартрата калия, тиомочевины в аммиачном буферном растворе. Осадок феррицианата молибдена растворяли в реакторе в 1 мл 3 М раствора NaOH и вводили в атомизатор.

С целью минимизации объема отбираемой крови и уменьшения травматичности разработан ЭТАС способ определения свинца в цельной крови путем отбора капли крови на бумажный фильтр, вырезании капли и прямом внесении твердого образца в электротермический атомизатор. Многочисленные факторы, влияющие на результаты анализа (общий объем крови, хроматографический эффект на поверхности фильтра и распределение свинца по поверхности и др.), незначительно сказываются на общее количество свинца, попадающее на каждый бумажный диск. Градуировочные растворы готовили путем проведения стандартных растворов через все стадии анализа. Полученные результаты сравнивали с результатами стандартной методики (18 пациентов) с венозным отбором проб, их разбавлением и ЭТААС анализом. Легкость отбора, хранения и транспортировки образцов делает разработанную методику пригодной для скрининга уровня свинца в крови детей, особенно для стран или районов, где места отбора крови находятся далеко от центральных лабораторий.

При атомно-абсорбционном определении микропримесей металлов в крови используют различные химические модификаторы. Некоторые данные о химической природе таких модификаторов обобщены в табл. 7.7.

Таблица 7.7. Химические модификаторы при ЭТААС определении следов металлов в крови и биожидкостях

Химический модификатор	Определ яемый элемент	Объект анализа	Пробоподготовка и комментарии
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	Pb	Кровь, волосы	Палладий – лучший модификатор с использованием атомизатора Та нити.

			Предел обнаружения 1 мкг/л.
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + аскорбиновая кислота	Cr	Биологические материалы	Определение с атомизатором Та нить. Лучший модификатор – Pd.
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 +$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Se	Сыворотка	Сыворотку разбавляли в 4 раза раствором 0,1 М HNO_3 и отстаивали 24 часа для уничтожения вируса гепатита.
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$	Pb	Кровь, моча	Кровь разбавляли 10 раз, мочу – 2 раза смесью растворов HNO_3 и Тритона X-100
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Pb, Al	Кровь, волосы	Устранение матричных влияний
Соли иридия	Se	Кровь, моча	Устранение матричных влияний
Смесь солей циркония и родия (перманентные модификаторы)	Se	Моча	Цирконий выступает как постоянный модификатор, а раствор соли родия вносят в атомизатор вместе с пробой
Пероксид водорода	Co	Сыворотка, моча	Снижение предела обнаружения
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Al, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, V	Сыворотка крови	Устранение матричных помех

Современная инверсионная вольтамперометрия позволяет проводить анализ содержания свинца в цельной крови, исключая стадию предварительной подготовки пробы. Разработка новых толстопленочных и screen-printed электродов позволила создать портативные сенсоры, уменьшив тем самым необходимый для анализа объем пробы до 1 мл, а с помощью модифицированных сенсоров этот объем можно уменьшить до 50 мкл. Такой миниатюрный сенсор для определения свинца в цельной крови имеет рабочий и вспомогательный электроды (углеродсодержащие дорожки, нанесенные на пластиковую основу методом трафаретной печати) а электродом сравнения служит серебряносодержащая дорожка.

Стандартная (официальная) российская методика определения тяжелых металлов (железо, никель и цинк) в желчи предполагает прямое определение целевых компонентов атомно-абсорбционным методом (*Определение химических соединений в биологических пробах. Сборник методических указаний МУК 4.1.763–4.1.779-99. Издание официальное. – М.: Минздрав России, 2000. – 152 с.*). Отбор проб желчи производится в стерильную химически чистую посуду при дуоденальном зондировании. Для анализа в химически чистую пробирку с пришлифованной пробкой отбирают порцию (печеночную) объемом 5 мл. Для консервирования пробы в пробирку вносят 0,05 мл хлороформа.

Однако металлы и металлоорганические соединения необходимо определять не только в биожидкостях, но и в биологических тканях. Определение ртути и ее соединений в природных средах и биологических материалах (ткани животных и растений) приобрело важное значение в связи с выявленными случаями отравления, объясняемые присутствием отутоьсодержащих органических соединений в воде и пищевых продуктах. С помощью газовой хроматографии было доказано, что большая часть ртути, присутствующей в рыбе, находится в форме органических соединений, которые по токсичности превосходят металлическую ртуть, в то время как в растительности ртуть находится в форме неорганических соединений.

Помимо ртути к приоритетным загрязнителям биологических материалов относятся Pb, As, Sn, Cd и другие токсичные элементы. Для прямого определения следовых количеств металлов, металлоорганических соединений и металлоидов (особенно таких токсичных, как трибутилолово и тетраэтилсвинец) в тканях морских животных и донных отложениях применяют спектрофлуориметрию, масс-спектрометрию, традиционные спектральные методы (атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, атомно-флуоресцентный, рентгенофлуоресцентный) и гибридные методы на основе газовой хроматографии с предварительным получением летучих производных.

Определение органических соединений олова в биологических материалах включает предварительную подготовку пробы (регулирование pH, добавление консервантов и реагентов и др.), жидкостную экстракцию оловоорганических соединений, синтез летучих производных, их очистку и анализ газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим и атомно-абсорбционным детекторами.

Метод инверсионной вольтамперометрии применяется для определения Zn, Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Ni, Co, As, Ca в волосах человека. Образец волос обезциривают ацетоном и промывают бидистиллированной водой, после чего навеску волос обрабатывают смесью азотной кислоты и пероксида водорода в присутствии нитрата магния. Однако наиболее информативными и эффективными методами контроля элементов в

волосах человека являются атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная с индуктивно-связанной плазмой спектроскопия.

На кафедре аналитической химии Донецкого национального университета разработана методика атомно-абсорбционного определения содержания Fe, Zn, Ca, Cu, Mg, Cd, Pb, Cr, Al, Mn и пламенно-фотометрического определения калия в волосах. Учитывая концентрацию элементов в волосах, для определения Cd, Pb, Cr, Al, Mn используется электротермический атомизатор, позволяющий снизить предел обнаружения по сравнению с пламенем в 10-100 раз. Содержание микроэлементов в волосах здорового человека значительно различается по данным различных источников. Например, по данным Авцына А.П. и др. (*Авцын А.П., Жаворонков А.А./ Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека. – М.: Медицина, 1991. – 423 с.*) в норме содержание некоторых элементов в волосах составляет (в мг/20 г волос): Cu – 0,31; Fe – 0,6; Ca – 6; K – 6,6; Mg – 1; Zn – 5,2; Ni – 0,15; Pb – 0,1; Mn – 0,025; Cd – 0,001; Cr – 0,076; I – 0,32; F – 1,3; As – 0,04; S – 880; Hg – 0,04; Al – 1,5. Для улучшения метрологических характеристик сходимости и снижения предела обнаружения электротермического атомно-абсорбционного определения свинца в волосах был использован химический модификатор – пиридилазорезорцинат никеля.

Индуктивно-связанная плазма, несмотря на несколько более высокий предел обнаружения, чем электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия, позволяет одновременно определять в кислотном минерализате волос Al, As, Ba, Cd, Bi, Pb, Ni, Sb, Sr, Sn, Be, V, Zn, Ca, Co, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Cr, Cu, Fe, Se, B, P, S, Cl, Si.

7.2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В России запатентован (*Зайцева Н.В и др. Патент России №2151395, 2000*) метод количественного газохроматографического определения хлороформа и 1,2-дихлорэтана в моче. Мочу подкисляют раствором щавелевой кислоты до pH = 2, добавляют в раствор высаливающий агент, а затем экстрагируют хлоруглеводороды *n*-гептаном. Автоматическая система анализа паровой фазы, включающая хроматограф с набором селективных детекторов (пламенно-ионизационный, электронного захвата, пламенно-фотометрический или фотоионизационный), позволяет определять ЛОС в сложных биологических матрицах. Этим способом определяли, в частности, бензол в крови.

Газохроматографический метод с пламенно-ионизационным детектором рекомендован в качестве стандартного метода в России для определения *n*-парафинов C₆-C₇ и ароматических углеводородов C₆-C₈ в моче и крови после их выделения из биосред нагреванием с последующим

парафазным анализом. При экологическом мониторинге рабочих, подверженных воздействию дихлорэтана, это токсичное соединение определяют в моче на уровне 0,01-2 мг/л.

Особенно важным анализом для биологических, медицинских и судебно-медицинских исследований является определение в крови этанола, который обычно выделяется из образца методом парафазного анализа с последующим концентрированием в шприце с кварцевым волокном, импрегнированным полимерной жидкостью. Спирт сорбируется на тонком слое полимерной жидкости (например, карбовакс/дивинилбензол), нанесенной на кварцевое волокно, которое свободно перемещается в игле шприца диаметром 0,7 мм. Образец (биосреды, биологические материалы, растительность) нагревают в замкнутом сосуде (например, в стеклянном пенициллиновом пузырьке) до температуры 50-70°C, после чего шприцем для твердофазной микроэкстракции прокалывают мембрану, закрывающую горловину сосуда, и выдвигают кварцевое волокно из иглы, оставляя его в газовой или жидкой среде в течение 15-30 минут. После экспозиции кварцевое волокно втягивается в иглу, а сконцентрированные на волокне примеси анализируют, вводя иглу в испаритель хроматографа. При этом волокно снова выдвигается из шприца, а аналит (например, этанол) в результате термодесорбции током газа-носителя вытесняется в хроматографическую колонку. Капиллярная газовая хроматография дает возможность разделить 12 алкогольных соединений в образцах крови, представляющих интерес для судебной медицины, причем весь анализ на колонке длиной 7,5 м занимает 6 минут.

Чувствительное и быстрое определение этанола в крови, сыворотке крови, моче газохроматографическим методом с пламенно-ионизационным детектором основано на прямом введении пробы в испаритель газового хроматографа, заполненный стеклянными шариками, обработанными фосфорной кислотой, при температуре 60 или 120°C. Газ-носитель – азот. Предел определения 0,1 мг/л при объеме пробы 5 мкл. Одновременно с этанолом в образцах крови можно определять метанол, уксусную кислоту и ацетон.

Быстрое газохроматографическое определение этанола в выдыхаемом воздухе предусматривает использование устройства, с помощью которого анализируемые газы и пары выдуваются непосредственно в фотоионизационный детектор, регистрирующий концентрацию этанола на уровне 0,5 ppm.

Определение ЛОС в воздухе крайне важно при контроле качества воздуха в административных и жилых зданиях, «начиненных» различного рода синтетическими материалами (линолеумы, пластиковые панели, шторы, обои, ковры, клеи, мастики, лаки и т.д.), которые выделяют в воздух до 500 химических соединений различной природы и токсичности.

Всемирная организация здравоохранения давно уже отмечает рост болезней служащих в административных зданиях с сильно загрязненным воздухом, что дало повод говорить даже о «синдроме больных зданий», в которых более 20% служащих периодически жалуются на усталость, дискомфорт, раздражение носа, глаз и горла. Контроль за качеством воздуха в таких помещениях лучше всего осуществлять с использованием газохроматографического метода с масс-спектральным детектором

Важной является и проблема определения в комнатном воздухе компонентов табачного дыма (никотин, N-нитрозамины, ароматические амины, фенолы, кетоны, ацетаты и др.), т.к. известно, что даже «пассивное» курение может стать причиной опасных заболеваний. Методом газовой хроматографии с масс-спектроскопическим детектором были идентифицированы и количественно определены в конденсате сигаретного дыма 16 изомерных фенола (фенол, крезолы, метоксифенолы, диметилфенолы, этилфенолы, ванилин, нафтолы и др.). Фенолы извлекали методом твердофазной микроэкстракции на кварцевом волокне, покрытом полиакрилатом. После термодесорбции (275°C) в испарителе хроматографа их разделяли на капиллярной колонке с неполярным фенилметилполисилоксаном и детектировали масс-спектрометрическим методом. Этот же метод использовали и для определения 17 ароматических аминов в «основном» и «пассивном» потоках сигаретного дыма после селективного улавливания аминов в склянке с разбавленным раствором HCl. Анализ дыма семи сортов сигарет показал, что в пассивном дыме суммарное содержание аминов выше (20-30 мкг/сигарету), чем в основном потоке (0,2-1,3 мкг/сигарету). Темный табак богаче ароматическими аминами, чем светлый, а фильтр снижает содержание ароматических аминов в основном потоке дыма примерно на 40%, но не влияет на состав пассивного дыма.

Микроорганизмы и растения аккумулируют токсичные вещества из воздуха, воды или почвы. Более 20 свободных фенольных соединений содержится в листьях и иголках деревьев. Из гомогенизатов проб эти соединения выделяют сорбцией в патронах с Флоросилом и после элюирования с сорбента определяют масс-спектрометрически после разделения в газовом хроматографе.

Газохроматографическая методика с детектором электронного захвата и атомно-эмиссионным детектором дала возможность надежно идентифицировать летучие галогенуглеводороды (от хлорметана до бромформа) после их извлечения из антарктических макроводорослей. ЛОС выделяли из образцов водорослей методом газовой экстракции (продувка и улавливание на сорбент). Комбинация селективного к галогенуглеводородам электронно-захватного детектора и элемент-специфического атомно-эмиссионного детектора (одновременно может детектировать 24 ЛОС с одинаковыми временами удерживания) является

предпосылкой очень высокой достоверности результатов идентификации и количественного определения целевых компонентов.

Определение лекарств и их метаболитов в человеческом организме уже давно связано не только с медициной, но и с экологической аналитической химией, одним из объектов анализа которой являются биосреды. Количество публикаций по определению лекарственных препаратов в биосредах (кровь, моча, плазма, сыворотка крови) постоянно растет. К основным способам пробоподготовки при определении лекарств и их метаболитов в биосредах относится твердофазная экстракция с использованием мембранных дисков и картриджей с гидроматрицей для жидкостной экстракции. В последнее время существенно улучшилось оснащение экологических биологических и клинических лабораторий аналитическими приборами и средствами пробоподготовки, синтезировано множество новых сорбционных материалов для эффективного извлечения различных лекарств из биологических матриц. Приведем несколько примеров определения лекарственных препаратов в биологических образцах.

Методика определения опиатов (морфин, кодеин, героин и др.) в моче предполагает их твердофазную экстракцию. К 2 мл мочи добавляют ацетатный буфер и внутренний стандарт, смесь нагревают до 50°C в течение 3 часов и полученные в результате гидролиза опиатов продукты извлекают из раствора в патроне с сорбентом. Сорбент промывают водой и ацетонитрилом. Элюируют целевые компоненты метанолом и упаривают до сухого остатка. Затем дериватизируют опиаты по реакции с 50 мкл этилацетата и 50 мкл трифторацетилацетона в течение 20 минут при температуре 50°C. Конечный продукт анализируют газохроматографическим методом с масс-спектрометрическим детектированием на капиллярной колонке с силиконом (пленка 0,33 мкм). Газ-носитель – гелий, температура испарителя 250°C. Эти же методом в моче определяют следовые количества традиционных наркотиков. В последнее время – и методом капиллярного электрофореза с масс-спектрометром в качестве детектора.

Анализ смеси фармацевтических препаратов может быть выполнен хроматографическими методами (газовая и высокоэффективная жидкостная хроматография, тонкослойная хроматография) или с помощью спектрофотометрического метода в УФ- или видимой области. В первом случае предпочтительнее дериватизация, так как непрочные молекулы лекарств будут разлагаться в испарителе газового хроматографа при температуре 200-300°C. Например, при газохроматографическом определении каптоприла (лекарство для понижения артериального давления) в биосубстратах его хроматографируют лишь в виде производного, полученного по реакции с пентафторбензилбромидом в присутствии K_2CO_3 . Около 1,5-5 мкл экстракта анализируют на насадочной

колонке с применением пламенно-ионизационного детектора. Предел обнаружения составляет 40 нмоль.

В настоящее время в практике анестезиологии превалирует стремление к снижению общего токсического воздействия анестетика на организм за счет снижения его дозы и уменьшения глубины наркоза, что привело к разработке методик многокомпонентной анестезии. При проведении анестезии может быть использовано более десяти препаратов, которые в организме претерпевают изменения, образуя метаболиты. Некоторые из определяемых веществ лабильны и могут разлагаться в процессе пробоподготовки. Одновременное газохроматографическое определение промедола, трамадола, кетамина, диазепама, тиопентала, фентанила и их метаболитов в крови и моче хирургических больных проводят после экстракционного концентрирования аналитов (кровь) или их ферментативного гидролиза (моча).

Литература

1. Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязненных биосред и пищевых продуктов. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. – 294 с.
2. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. – С.Пб: Анатолия, 2000. – 432 с.
3. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологическая аналитическая химия. – С.-Пб.: Анатолия, 2002. – 464 с.
4. Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью. Методическое пособие для практического использования в санитарно-гигиенических исследованиях. – М.: ПАИМС, 1999. – 220 с.
5. Методические рекомендации. Скрининговые методы для выявления групп повышенного риска среди рабочих, контактирующих с токсичными химическими элементами. – М.: Научно-исслед. клинич. ин-т им. М.Ф. Владимирского, 1989. – 13 с.
6. Человек. Медико-биологические данные // Публикации 23 международной комиссии по радиологической защите. – М.: Медицина, 1977. – 496 с.
7. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Карабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища: Підручник. – К.: Либідь, 1996. – 304 с.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Назовите и кратко охарактеризуйте методы разложения проб биологических объектов. Как можно интенсифицировать процессы разложения?

2. Какие химические модификаторы применяются в анализе биологических проб? Для определения каких элементов и в каких пробах они применяются?

3. Какие компоненты биологических проб определяют масс-спектрометрическим методом? Охарактеризуйте его.

4. В анализе биообъектов часто возникает необходимость работать с крайне малыми объемами проб. Какие приемы при этом применяют?

5. Как с помощью химического анализа волос проследить динамику поступления металлов в организм?

6. Экспрессный контроль количества выдыхаемых паров алкоголя при подозрении водителя в алкогольном опьянении иногда может быть ошибочным вследствие индивидуальных биологических особенностей данного человека. При несчастных случаях, сильных ранениях, в случае смерти алкоголь определяют непосредственно в крови методом газовой хроматографии. Образец крови в количестве 5,00 мл перемешали с добавкой 0,50 мл 1%-ного водного раствора пропанола в качестве внутреннего стандарта. Пробу (10 мкл) полученной смеси ввели в газовый хроматограф и зарегистрировали хроматографические пики. Стандартные вещества обрабатывали и хроматографировали в тех же условиях. Получены следующие результаты:

Этанол, (масса:объем)	%	Площадь пика этанола	Площадь пика пропанола
0,020		114	457
0,050		278	449
0,100		561	471
0,150		845	453
0,200		1070	447
Неизвестное содержание		782	455

Превышен ли допустимый предел концентрации алкоголя в крови, который для водителей в большинстве стран составляет 0,08% (масса:объем) алкоголя в крови?

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ОРИЄНТОВНИЙ ПЕРЕЛІК МЕТОДИК ТА СТАНДАРТІВ ВИЗНАЧЕННЯ ПОКАЗНИКІВ БЕЗПЕЧНОСТІ ТА ЯКОСТІ ПИТНОЇ ВОДИ

1. ГОСТ 17.1.4.01-80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах.

2. ГОСТ 3351-74. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности.

3. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа.

4. ГОСТ 4151-72. Вода питьевая. Метод определения общей жесткости.

5. ГОСТ 4152-89. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации мышьяка.

6. ГОСТ 4192-82. Вода питьевая. Методы определения минеральных азотсодержащих веществ.

7. ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов.

8. ГОСТ 4386-89. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фторидов.

9. ГОСТ 4388-72. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди.

10. ГОСТ 4389-72. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов.

11. ГОСТ 4974-72. Вода питьевая. Методы определения содержания марганца.

12. ГОСТ 18164-72. Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка.

13. ГОСТ 18165-89. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации алюминия.

14. ГОСТ 18190-72. Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора.

15. ГОСТ 18293-72. Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка, серебра.

16. ГОСТ 18294-89. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации бериллия.

17. ГОСТ 18301-72. Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного озона.

18. ГОСТ 18308-72. Вода питьевая. Метод определения содержания молибдена.

19. ГОСТ 18309-72. Вода питьевая. Метод определения содержания полифосфатов.
20. ГОСТ 18826-73. Вода питьевая. Методы определения содержания нитратов.
21. ГОСТ 19413-89. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации селена.
22. ГОСТ 19355-85. Вода питьевая. Методы определения полиакриламида.
23. ГОСТ 23268.2-91. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения двуокиси углерода.
24. ГОСТ 23268.12-91. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения перманганатной окисляемости.
25. ГОСТ 23950-88. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации стронция.
26. ГОСТ 26449.1-85. Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод.
27. ГОСТ 26927-86. Сырье и продукты пищевые. Методы определения ртути.
28. ДСТУ 4077-2001. Якість води. Визначення рН (ISO 10523:1994, MOD).
29. ДСТУ 4173-2003. Якість води. Визначання гострої летальної токсичності на *Daphnia magna* Straus та *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Cladocera, Crustacea) (ISO 6341:1996, MOD).
30. ДСТУ 4174-2003. Якість води. Визначання хронічної токсичності хімічних речовин та води на *Daphnia magna* Straus та *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Cladocera, Crustacea) (ISO 10706:2000, MOD).
31. ДСТУ EN 1420-1:2004. Якість води. Визначання впливу органічних речовин на якість води, призначеної для споживання людиною. Оцінювання води в трубопровідних системах на запах. - Частина 1. Метод випробування (EN 1420-1:1999, IDT).
32. ДСТУ EN 1484-2003. Дослідження води. Настанови щодо визначання загального і розчиненого органічного вуглецю (EN 1484:1997, IDT).
33. ДСТУ ISO 6332-2003. Якість води. Визначання заліза. Спектрометричний метод із використанням 1,10-фенатроліну (ISO 6332:1988, IDT).
34. ДСТУ ISO 6468-2002. Якість води. Визначення вмісту окремих хлорорганічних інсектицидів, поліхлорованих біфенілів та хлорбензолів. Метод газової хроматографії після екстракції типу "рідина - рідина" (ISO 6468:1996, IDT).

35. ДСТУ ISO 6703-1:2007. Якість води. Визначення ціанідів. Частина 1. Визначення загального вмісту ціанідів (ISO 6703-1:1984, IDT).
36. ДСТУ ISO 6777-2003. Якість води. Визначання нітритів. Спектрометричний метод молекулярної абсорбції (ISO 6777:1984, IDT).
37. ДСТУ ISO 6778-2003. Якість води. Визначання амонію. Потенціометричний метод (ISO 6778:1984, IDT).
38. ДСТУ ISO 7027-2003. Якість води. Визначання каламутності (ISO 7027:1999, IDT).
39. ДСТУ ISO 7887-2003. Якість води. Визначання і досліджування забарвленості (ISO 7887:1994, IDT).
40. ДСТУ ISO 9696-2001. Захист від радіації. Вимірювання альфа-активності у прісній воді. Метод концентрованого джерела (ISO 9696:1992, IDT).
41. ДСТУ ISO 9963-1:2007. Якість води. Визначення лужності. - Частина 1. Визначення загальної та часткової лужності (ISO 9963-1:1994, IDT).
42. ДСТУ ISO 10301-2004. Якість води. Визначання високолетких галогенованих вуглеводнів методом газової хроматографії (ISO 10301:1997, IDT).
43. ДСТУ ISO 10304-3:2003. Якість води. Визначання розчинених аніонів методом рідинної іонної хроматографії. - Частина 3. Визначання хромату, йодиду, сульфїту, тїоціанїду та тїосульфату (ISO 10304-3:1997, IDT).
44. ДСТУ ISO 10304-4:2003. Якість води. Визначання розчинених аніонів методом рідинної хроматографії. - Частина 4. Визначання хлорату, хлориду і хлориту у воді з низьким рівнем забруднення (ISO 11885:1996, IDT).
45. ДСТУ ISO 11885-2005. Якість води. Визначення 33 елементів методом атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ISO 6777:1984, IDT).
46. ДСТУ ISO 17993:2008. Якість води. Визначення 15 поліциклїчних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) у воді методом високоефективної рідинної хроматографії з флуоресцентним детектуванням після рідинно-рідинного екстрагування (ISO 17993:2002, IDT).
47. Методичні вказівки №0052-98. Газохроматографїчне визначення тригалогенметанів (хлороформу) у воді, затверджені постановою головного державного санїтарного лїкаря України від 01.02.99 № 2.
48. Методика виконання вимірювань. МВВ 081/12-0227-05. Методика виконання измерений массовой концентрации формальдегида в пробах природных, питьевых и сточных вод на анализаторе жидкости "Флюорат-02".

49. Методические рекомендации по санитарному контролю за содержанием радиоактивных веществ в объектах окружающей среды, утверждены МЗ СССР 03.12.1979.

50. Методические рекомендации. МР № ЦОС ПВ Р 005-95. Методические рекомендации по применению методов биотестирования для оценки качества воды в системе хозяйственно-питьевого водоснабжения.

51. Руководящий документ. РД 52.24.17-86. Методические указания по экстракционно-фотометрическому определению суммарного содержания анионных синтетических поверхностно активных веществ (СПАВ) в природных водах.

52. Руководящий документ. РД 52.24.30-86. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов ртути в природной воде методом беспламенной абсорбции.

53. Руководящий документ. РД 52.24.34-86. Методические указания по определению массовой концентрации фенолов в природных поверхностных водах фотометрическим методом (отгонка фенолов с паром).

54. Руководящий документ. РД 52.24.41-87. Методические указания по фотометрическому определению бора с азометином-Н и с карминовой кислотой в поверхностных и очищенных сточных водах.

55. Руководящий документ. РД 52.24.66-88. Методические указания по определению содержания галогенорганических пестицидов и их метаболитов в поверхностных водах.

56. Руководящий документ. РД 52.24.81-89. Методические указания по определению массовой концентрации цинка, меди, марганца, железа в природных водах атомно-абсорбционным методом с атомизацией пробы в пламени.

57. Руководящий документ. РД 52.24.473-95. Газохроматографическое определение летучих ароматических углеводородов в водах.

58. Руководящий документ. РД 118.02.28.88. Методика фотометрического определения мышьяка(III) и мышьяка(V).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Санітарно-хімічні показники якості питної води, що призначена для споживання людиною відповідно до Державних санітарних норм та правил "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (ДСанПіН 2.2.4-171-10), зареєстровано в Міністерстві юстиції України 1 липня 2010 р. за № 452/17747

Показник	Одиниця виміру	Питна вода		
		водопровідна	з колодязів, каптажів джерел*	фасована, з пунктів розливу та бюветів
Органолептичні показники				
Запах, не більше при: – 20°C – 60°C	бали	2 2	3 3	0(2)** 1(2)**
Смак та присмак, не більше	бали	2	3	0(2)**
Кольоровість, не більше	град	20 Без аномальних змін	35 Без аномальних змін	10 (20)**
Каламутність	нефелометрич на одиниця каламутності (1 НОК = 0,58 мг/дм ³)	1 2,6 для підземного вододжерела	3,5	0,5 (1)
Фізико-хімічні показники				
а) неорганічні компоненти				
Водневий показник	одиниці рН	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
Діоксид вуглецю: – слабо газованої – середньо газованої – сильногазованої	%	не визначається	не визначається	0,2-0,3 0,31-0,4 0,41-0,6
Залізо загальне, не більше	мг/дм ³	0,2 (1,0) ¹	0,2	0,2
Загальна жорсткість, не більше	ммоль/дм ³	7	10	7
Загальна лужність, не більше	ммоль/дм ³	не визначається	не визначається	6,5
Йод, не більше	мкг/дм ³	не визначається	не визначається	50

Кальцій, не більше	мг/дм ³	не визначається	не визначається	130
Магній, не більше	мг/дм ³	не визначається	не визначається	80
Марганець, не більше	мг/дм ³	0,05 (0,5) ¹	0,05	0,05
Мідь, не більше	мг/дм ³	1,0	не визначається	1,0
Поліфосфати, не більше (за PO ₄ ³⁻)	мг/дм ³	3,3	не визначається	0,6 (3,5)**
Сульфати, не більше	мг/дм ³	250 (500) ¹	500	250
Сухий залишок, не більше	мг/дм ³	1000 (1500) ¹	1500	1000
Хлор залишковий вільний, не більше	мг/дм ³	0,5	0,5	0,05
Хлориди, не більше	мг/дм ³	250 (350) ¹	350	250
Цинк, не більше	мг/дм ³	1,0	не визначається	1,0
б) органічні компоненти				
Хлор залишковий зв'язаний, не більше	мг/дм ³	1,2	1,2	0,05
Нафтопродукти, не більше	мг/дм ³	0,1	не визначається	0,01
Поверхнево активні речовини аніонні, не більше	мг/дм ³	0,5	не визначається	0,05
Феноли леткі, не більше	мг/дм ³	0,001	не визначається	0,0005
Хлорфеноли, не більше	мг/дм ³	0,0003	не визначається	0,0003
Санітарно-токсикологічні показники				
а) неорганічні компоненти				
Алюміній, не більше	мг/дм ³	0,20 (0,50) ²	0,20	0,10
Амоній, не більше	мг/дм ³	0,5	0,5	0,1 (0,5)**
Берилій, не більше	мг/дм ³	0,0002	не визначається	0,0002
Бор, не більше	мг/дм ³	0,5	не визначається	0,5
Кадмій, не більше	мг/дм ³	0,001	0,001	0,001
Кобальт, не більше	мг/дм ³	0,1	не визначається	0,1
Кремній, не більше	мг/дм ³	10	не	10

			визначається	
Миш'як, не більше	мг/дм ³	0,01	не визначається	0,01
Молібден, не більше	мг/дм ³	0,07	не визначається	0,07
Натрій, не більше	мг/дм ³	200	200	200
Нікель, не більше	мг/дм ³	0,02	не визначається	0,02
Нітрати, не більше (по NO ₃ ⁻)	мг/дм ³	50	50	10 (50)**
Нітриди, не більше	мг/дм ³	0,5 (0,1) ³	3,3	0,5 (0,1) ⁴
Озон залишковий	мг/дм ³	0,1-0,3	не визначається	не визначається
Ртуть, не більше	мг/дм ³	0,0005	не визначається	0,0005
Селен, не більше	мг/дм ³	0,01	не визначається	0,01
Свинець, не більше	мг/дм ³	0,01	не визначається	0,01
Срібло, не більше	мг/дм ³	не визначається	не визначається	0,025
Стронцій, не більше	мг/дм ³	7	не визначається	7
Сурма, не більше	мг/дм ³	0,005	не визначається	0,005
Фториди, не більше	мг/дм ³	для кліматичних зон IV-0,7 III-1,2 II-1,5	1,5	для кліматичних зон IV-0,7 III-1,2 II-1,5
Хлорити, не більше	мг/дм ³	0,2	не визначається	не визначається
Хром загальний, не більше	мг/дм ³	0,05	не визначається	0,05
Ціаніди, не більше	мг/дм ³	0,05	не визначається	0,05
б) органічні компоненти				
Бенз(а)пірен, не більше	мкг/дм ³	0,005	не визначається	0,002
Бензол, не більше	мг/дм ³	0,001	не визначається	0,001
Дибромхлорметан, не більше	мкг/дм ³	10	не визначається	1
1,2 - Дихлоретан, не	мкг/дм ³	3	не	0,3

більше			визначається	
Пестициди ^{6,7} , не більше	мг/дм ³	0,0001	не визначається	0,0001
Пестициди ^{6,8} (сума), не більше	мг/дм ³	0,0005	не визначається	0,0005
Поліакриламід залишковий, не більше	мг/дм ³	0,2	не визначається	0,2
Тетрахлорвуглець, не більше	мкг/дм ³	2	не визначається	0,2
Тригалогенметани ⁹ , не більше	мкг/дм ³	100	не визначається	10
Трихлоретилен та тетрахлоретилен (сума)	мкг/дм ³	10	не визначається	1
Формальдегід, не більше	мг/дм ³	0,05	не визначається	0,05
Хлороформ, не більше	мг/дм ³	60	не визначається	6
в) інтегральний показник				
Перманганатна окиснюваність, не більше	мг/дм ³	5	5	2 (5) ⁵
Загальний органічний вуглець, не більше	мг/дм ³	8***	не визначається	3

*Каптаж джерела – інженерна водозабірна споруда, призначена для збирання джерельної води в місцях її довільного виходу на поверхню, до складу якої входять камери каптажу (приймальна та освітленої води), каптажне приміщення або павільйон.

**Нормативи для води питної фасованої газованої, з кюветів, пунктів розливу, зокрема після застосування установок (пристроїв) підготовки питної води колективного призначення.

***Не визначається на підприємствах питного водопостачання з об'ємом виробництва питної води менше 10000 м³ на добу.

1 – величини, зазначені у дужках, можуть бути встановлено для конкретної системи водопостачання на підставі оцінки санітарно-епідеміологічних обставин в населеному пункті та застосованої технології підготовки питної води.

2 – норматив, зазначений у дужках, встановлюється для питної води, обробленої реагентами, що містять алюміній.

3 – норматив, зазначений у дужках, встановлюється для обробленої питної води.

4 – норматив, зазначений у дужках, встановлюється для негазованої питної води.

5 – норматив, зазначений у дужках, встановлюється для питної води фасованої газованої, питної води з пунктів розливу та бюветів.

6 – пестициди включають органічні інсектициди, органічні гербіциди, органічні фунгіциди, органічні нематоциди, органічні акарициди, органічні альгіциди, органічні родентициди, органічні слімициди, споріднені продукти (серед них регулятори росту) та їх метаболіти, продукти реакції та розпаду. Перелік пестицидів, що визначаються у питній воді, встановлюється в кожному конкретному випадку та повинен включати тільки ті пестициди, що можуть знаходитись в джерелі питного водопостачання.

7 – норматив для кожного окремого пестициду. У разі наявності в джерелі питного водопостачання алдрину, діелдрину, гептахлориду та гептахлорепоксиду їх вміст у питній воді повинен становити не більше ніж 0,03 мкг/дм³ для кожної з цих речовин.

8 – сума пестицидів визначається як сума концентрацій кожного окремого пестициду.

9 – сума тригалогенметанів визначається як сума концентрацій хлороформу, бромформу, дибромхлорметану та бромдихлорметану.

Додаток до Державних санітарних норм та правил
«Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної
для споживання людиною» (ДСанПіН 2.2.4-171-10)

ПОКАЗНИКИ

фізіологічної повноцінності мінерального складу питної води

№	Найменування показників	Одиниці виміру	Нормативи	Методики визначення
1	Сухий залишок	мг/дм ³	200-500	ГОСТ 18164-72
2	Загальна жорсткість	ммоль/дм ³	1,5-7,0	ГОСТ 4151-72, ДСТУ ISO 6059-2003
3	Загальна лужність	ммоль/дм ³	0,5-6,5	ГОСТ 23265.3-78, ДСТУ 3959, ДСТУ ISO 9963-1:2007, ДСТУ ISO 9963-2:2007
4	Кальцій	мг/дм ³	25-75	ГОСТ 23268.5-78, ДСТУ ISO 6058-2003, ГОСТ 23265.3-78, ДСТУ ISO 11885:2005
5	Магній	мг/дм ³	10-50	ГОСТ 23268.5-78, ДСТУ

				ISO 6059-2003, ДСТУ ISO 11885:2005
6	Калій	мг/дм ³	2-20	ГОСТ 23268-78, ГОСТ 26449.2-85, ДСТУ ISO 11885:2005
7	Натрій	мг/дм ³	2-20	ГОСТ 23268.6-78, ДСТУ ISO 11885:2005
8	Фториди	мг/дм ³	0,7-1,2	ГОСТ 4386-89, ГОСТ 23268.18-78, ДСТУ ISO 10304-1-2003
9	Йод	мг/дм ³	20-30	ДСТУ ISO 10304-3:2003