

Т.В. Алыкова

**ХИМИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ОБЪЕКТОВ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Астрахань - 2002

Т.В. Алыкова

**ХИМИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ОБЪЕКТОВ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Монография

Астрахань - 2002

Рекомендовано к печати редакционно-издательским советом
Астраханского государственного педагогического университета.

Рецензенты: председатель Комитета по природным ресурсам Астраханской области,
доктор геолого-минералогических наук, профессор Н.И. Воронин;
доктор биологических наук, профессор Ю.И. Чуйков
(Астраханский государственный педагогический университет)

Т.В. Алыкова

Химический мониторинг объектов окружающей среды: Монография. Астрахань:
Изд-во Астрах. гос. пед. ун-та, 2002. 210 с.

Работа посвящена химическим методам мониторинга объектов окружающей среды. Материал изложен в двух частях. Часть первая посвящена методам химического мониторинга, пробоотбору, пробоподготовке и различным физико-химическим методам анализа. Вторая часть книги посвящена использованию в аналитической химии объектов окружающей среды сорбционного концентрирования токсикантов и их дальнейшего определения. Описываются новые методы определения токсикантов, в большинстве своем выгодно отличающихся от традиционных. Эти методы химического мониторинга разработаны автором данной книги или при ее участии. В книге представлены методы и результаты химического мониторинга объектов окружающей среды Астраханской области за десятилетие – с 1990 по 2000 годы.

Монография будет полезной для химиков-аналитиков, экологов и для тех, кто в своей работе связан с вопросами экологического мониторинга.

ВВЕДЕНИЕ

Для Астраханской области в целом и для ее южной части стало событием первостепенной важности создание на ее территории предприятий добывающих, транспортирующих и перерабатывающих природный газ. В настоящее время к этому прибавляется еще поиск нефтеносных месторождений, эксплуатация которых так же связана с увеличением техногенной нагрузки на природную среду. Развитие нефтегазового комплекса стимулируют усиление объема транспортных перевозок, спрос на электроэнергию и воду. Даже при самых современных и надежных технологиях в нефтехимическом и газоперерабатывающем производстве, имеются регламентированные количества веществ, поступающих от этих производств в окружающую среду. Эти вещества могут аккумулироваться, подвергаться различным превращениям, и их концентрация в объектах окружающей среды будет всегда повышаться. Такое повышение можно оценивать за какой-то определенный промежуток времени. В данной работе этот промежуток равен десяти годам.

Количество веществ не обязательно должно стать большим или меньшим – во многом решающую роль играют природные условия. В разные годы может выпадать различное количество дождя или снега, играют роль перепады летних или зимних температур, интенсивность снеготаяния в различных регионах, даже далеких от изучаемого региона. Требуется оценить ситуацию – накапливаются или не накапливаются в объектах окружающей среды токсиканты, если они накапливаются, то какова динамика роста накопления.

Книга состоит из двух частей. Часть первая посвящена методам химического мониторинга объектов окружающей среды, пробоотбору, пробоподготовке и различным физико-химическим методам анализа. Вторая часть книги посвящена использованию в аналитической химии объектов окружающей среды сорбционного концентрирования токсикантов и их дальнейшего определения. Описываются новые методы определения токсикантов, в большинстве своем выгодно отличающихся от традиционных. Читатель сам может решить вопрос – использовать традиционные методы определения токсикантов, или воспользоваться новыми приемами и методиками.

В книге представлены методы и результаты химического мониторинга объектов окружающей среды Астраханской области за десятилетие – с 1990 по 2000 годы.

ГЛАВА I. ПРОБООТБОР, ПРОБОПОДГОТОВКА И ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ МОНИТОРИНГЕ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Важной частью выполнения работы по определению содержания загрязняющих компонентов в объектах окружающей среды является пробоотбор и пробоподготовка. От того, насколько квалифицированно это сделано, зависит, в конечном итоге, результат всех исследований. Важно учитывать характеристики исследуемого объекта, время отбора проб, наличие или отсутствие в данном регионе предприятий, деятельность которых способствует накоплению в окружающей среде различных токсикантов.

1.1. Вода [1-6]

1.1.1. Природные воды

Природные воды являются растворами сложного состава. Формирование состава вод происходит в результате выщелачивания почв и пород, конденсации, поглощения и выделения газов, жизнедеятельности организмов. По содержанию растворенных веществ ($г/дм^3$) различают ультрапресные воды (до 0,2), пресные воды (0,2-1), слабосоленоватые воды (1-3), сильносоленоватые воды (3-10), соленые воды (10-50), рассолы (более 50). Химический анализ природных вод необходим для решения важных задач: например, для оценки состава и свойств вод питьевого, лечебного, технического и других видов использования; для оценки вод (чаще всего термального происхождения) как источников химического сырья для получения иода, брома, бора и других элементов; для использования вод как поискового критерия оценки месторождений полезных ископаемых (нефть, газ, нерудные ископаемые).

1.1.1.1. Отбор проб

В зависимости от назначения или природы водоема или источника воды ставится конкретная задача по исследованию содержания в воде тех или иных загрязняющих веществ. Отбор проб воды из внутренних непроточных источников ведется с разных уровней: поверхности, среднего уровня и околодонного пространства, причем отбор проб ведется из разных точек водоема. В случае проточных источников также ведется отбор с трех разных уровней, но при этом нет необходимости брать воду из разных точек. Если имеются точки сброса технологической воды, то в течение суток производится отбор проб воды, причем пробу не усредняют ни в одном случае. Воду необходимо отбирать в хорошо промытые стеклянные бутылки или сосуды из тефлона. Объем может колебаться в широких пределах, но обычно он составляет не менее $0,5 дм^3$. Общий объем пробы (от $0,5$ до $20 дм^3$) зависит от типа предстоящего анализа и количества определений. На каждую бутылку составляют паспорт в двух экземплярах с тщательным описанием места отбора и указанием типа анализа.

Условия отбора проб могут быть настолько разнообразны, что нельзя дать подробных рекомендаций для всех без исключения случаев. Назовем поэтому главные принципы, которые следует соблюдать при отборе пробы: проба воды, взятая для анализа, должна отражать условия и место ее взятия; отбор пробы, хранение, транспортировка должны проводиться так, чтобы не произошло изменений в содержании определяемых компонентов; общий объем должен быть достаточным и соответствовать применяемой методике анализа.

В редких случаях для суждения о качестве воды отбирают разовую пробу и рассматривают единственный результат анализа. Обычно отбирают серию проб с учетом места, времени отбора или обоих этих факторов. Если пробы отбирают через определенные промежутки

времени, то по полученным данным анализа можно проследить за изменением качества воды во времени.

Различают простую и смешанную пробы. Простая проба – это необходимое количество воды, полученное при однократном отборе. Результаты анализа простой пробы дают сведения о составе воды в данный момент времени и в данном месте. Смешивая простые пробы, отобранные в одном и том же месте через определенные промежутки времени или одновременно в разных местах, получают смешанную пробу. Эта проба должна характеризовать средний состав объекта.

1.1.1.2. Консервирование проб

Содержание ряда компонентов в воде может быстро измениться. В первую очередь это относится к растворенным газам (углекислый газ, сероводород, хлор, кислород). Быстро изменяются температура воды и pH. Поэтому определение этих характеристик воды рекомендуется проводить непосредственно на месте отбора пробы. Здесь же желательно определить содержание железа (II), железа (III) и нитрит-иона.

В неконсервированной воде могут протекать различные биохимические процессы с участием микроорганизмов или планктона. В результате происходят окислительно-восстановительные превращения компонентов воды: восстановление нитрат-иона до нитрит-иона или иона аммония, сульфат-иона до сульфид-иона; уменьшается содержание растворенного кислорода и т.д. Применение консервирующих добавок (соляная кислота или хлороформ) не полностью предохраняет определяемые вещества от разложения, поэтому отобранная проба должна быть проанализирована не позже, чем через день после отбора. Биохимические процессы можно замедлить охлаждением проб до 3-4°C.

1.1.1.3. Определение основных компонентов

Определение общей щелочности воды. Общая щелочность воды обуславливается наличием CO_3^{2-} , HCO_3^- , HS^- , HPO_4^{2-} и некоторых других анионов. В сероводородных водах общая щелочность преимущественно определяется содержанием HS^- , в большинстве типов природных вод – CO_3^{2-} и HCO_3^- .

Общую щелочность определяют методом кислотно-основного титрования и характеризуют количеством миллиэквивалентных масс кислоты, необходимых для титрования воды до pH 4,0.

Раздельное определение карбонат- и гидрокарбонат-ионов проводят по-разному в зависимости от содержания карбонат-иона.

Определение карбонат- и гидрокарбонат-ионов при низком содержании карбонат-иона. К анализируемой воде прибавляют фенолфталеин и титруют стандартным раствором соляной кислоты до обесцвечивания окраски индикатора. Удвоенный объем соляной кислоты расходуется на титрование карбонат-иона. Затем прибавляют индикатор метиловый оранжевый и титруют до появления слабо-розовой окраски. Объем соляной кислоты, затраченный на титрование гидрокарбонат-иона, находят по разности.

Определение карбонат- и гидрокарбонат-ионов при высоком содержании карбонат-иона. В отдельной порции воды определяют объем соляной кислоты, затраченный на титрование суммы карбонат- и гидрокарбонат-ионов, в присутствии индикатора метилового оранжевого. К другой порции воды прибавляют щелочь (для перевода гидрокарбоната в карбонат) в количестве, эквивалентном количеству соляной кислоты, затраченному на титрование пробы по индикатору метлово-оранжевому. Осаждают карбонат-ион хлоридом бария и, не отделяя осадка, титруют избыток щелочи соляной кислотой в присутствии индикатора фенолфталеина. Расчет содержания карбонат- и гидрокарбонат-ионов проводят по формулам:

$$N_{\text{HCO}_3^-} \cdot V_{\text{пробн}} = N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \quad (\text{фенолфталеин})$$

$$N_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot V_{\text{пробн}} = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} - [N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}] \quad ,$$

(метилоранж) (фенолфталеин)

Определение жесткости воды. Общая жесткость воды характеризуется содержанием солей кальция и магния. Количество кальция и магния, эквивалентное содержанию карбоната и гидрокарбоната, называют карбонатной жесткостью. Разиость между общей и карбонатной жесткостью характеризует концентрацию катионов щелочноземельных металлов, соответствующих содержанию других анионов (хлорид, нитрат, сульфат). Общую жесткость определяют титрованием раствором комплексона-III в присутствии индикатора эриохрома черного Т в аммиачной буферной смеси с pH 9-10. Результаты анализа выражают в миллиэквивалентных массах.

Определение сульфат-иона. При содержании сульфат-иона менее 20 мг/дм³ определение проводят турбидиметрически, сравнивая степень помутнения анализируемого раствора после добавления соляной кислоты и нитрата бария со стандартными растворами сульфата бария. В полевых условиях используют твердую мутномерную шкалу заводского изготовления. Такие шкалы выпускаются для интервала концентрации от 4 до 20 мг/дм³ сульфат-иона.

При содержании сульфат-иона более 20 мг/дм³ определение проводят либо гравиметрически (в лабораторных условиях), либо титриметрически (в полевых условиях). Сульфат-ион можно также определить косвенным полярографическим методом.

Определение хлорид-иона. При низких содержаниях хлорид-иона (до 20 мг/дм³) определение проводят турбидиметрически с помощью нитрата серебра. При более высоком содержании надежные результаты дает гравиметрический метод определения хлорид-иона в виде хлорида серебра.

Вполне удовлетворительные результаты можно получить с помощью argentометрического титрования. В качестве индикатора часто используют хромат калия, титрование проводят в интервале pH от 6,5 до 7,5. Но этот метод неприменим для определения хлорид-иона в кислых водах.

В кислых водах хлорид-ион определяют, титруя избыток нитрата серебра, оставшегося после осаждения хлорид-иона, стандартным раствором тиоцианата калия в присутствии соли железа (III). В этом случае правильные результаты (особенно при низком содержании хлорид-иона) можно получить только при отделении осадка хлорида серебра или изолировании его от раствора с помощью нитробензола, так как растворимость хлорида серебра выше растворимости тиоцианата серебра.

Следует отметить, что все указанные методы дают сведения о суммарном содержании галогенидов (хлорид, бромид, иодид), но в большинстве типов природных вод преимущественно содержится хлорид, поэтому поправки на содержание других галогенид-ионов не вносят. Если же анализируемая вода содержит заметное количество бромид- и иодид-ионов, то их определяют полярографически и вносят поправку при расчете содержания хлорид-иона.

Потенциометрическое обнаружение конечной точки титрования позволяет проводить определение хлорид- и иодид-ионов, а также бромид- и иодид-ионов при совместном присутствии. Метод особенно ценен при анализе вод с низким содержанием галогенид-ионов. Индикаторным электродом при титровании служит серебряный электрод, электродом сравнения – насыщенный каломельный.

Хлорид-ион можно определять методом прямой потенциометрии с помощью хлоридселективного электрода. Линейная зависимость потенциала электрода от pCl наблюдается в интервале от 1,0 до 5,0.

Определение борат-иона. В природных водах содержание борат-иона невелико. Повышенное содержание его наблюдается только в промышленных и бытовых водах при производстве или применении стиральных порошков. Определяют борат-ион главным образом в водах, предназначенных для орошения.

При содержании борат-иона от 2 до 20 мг/дм³ определение проводят фотометрическим методом по реакции с карминовой кислотой ($\lambda = 585$ нм, $\epsilon = 7 \cdot 10^3$). При более высоком содержании борат-иона его определяют титриметрически, титруя щелочью маннитборную или глиперинборную кислоты, образующиеся при прибавлении в анализируемый раствор маннита или глицерина.

Определение калия и натрия. Естественное содержание калия и натрия в поверхностных и подземных водах обычно невелико, оно определяется геологическими условиями в бассейне и водоносных слоях. Повышенное содержание натрия в водах обуславливается спуском в водоемы хозяйственных и производственных сточных вод, повышенное содержание калия – рывмами с сельскохозяйственных угодий.

Лучшим методом определения калия и натрия является метод эмиссионной фотометрии пламени. Пробу воды для определения калия и натрия отбирают в полиэтиленовые бутылки; если анализ выполняют не позднее чем через сутки после отбора пробы, можно использовать и стеклянные бутылки. Определение натрия проводят по измерению интенсивности спектральной линии 589 нм, калия – 770 нм. Метод пригоден для определения от 0,1 до 100 мг/дм³ калия и натрия. Определению натрия мешают калий и кальций, если их содержание более чем в 10 раз превышает содержание натрия. При определении калия могут получиться завышенные результаты, если вода содержит более 50 мг/дм³ кальция. Для устранения мешающего влияния сопутствующих элементов при построении градуировочного графика рекомендуется вводить в стандартные растворы соответствующие количества этих элементов.

При определении натрия и калия можно использовать также метод прямой потенциометрии. Для потенциометрического определения натрия обычно применяют стеклянные натрий-селективные электроды, изготовленные из алюмосиликатных или боросиликатных стекол. Лучшим электродом для определения калия является ионоселективный электрод на основе валиномицина.

1.1.1.4. Определение кислорода

Вода, соприкасающаяся с воздухом, содержит кислород в равновесной концентрации, зависящей от атмосферного давления, температуры и содержания растворенных в воде солей. Значения равновесных концентраций кислорода в дистиллированной воде, которая при нормальном давлении соприкасается с воздухом, содержащим 20,9 % кислорода, не содержащим CO₂, насыщенным водяным паром, приведены в табл. 1.1.

Отклонения действительной концентрации кислорода от равновесной вызываются:

- физическими влияниями, например, резким изменением барометрического давления, изменением температуры воды, аэрацией воды на плотинах и др.;
- физико-химическими и химическими влияниями (например, поглощением кислорода при электрокоррозии металлов) на химическое окисление веществ, содержащихся в воде или соприкасающихся с ней;
- биохимическими влияниями, которые в естественных условиях преобладают (например, потреблением кислорода при аэробном микробном разложении органических веществ или, наоборот, выделением кислорода при поглощении CO₂ организмами).

Содержание кислорода имеет значение при оценке качества поверхностных вод, некоторых сточных вод, при оценке и контроле работы станций биологической очистки, а также при исследовании коррозионных свойств воды. Кислород не определяют при анализе питьевых, грунтовых и большинства неочищенных сточных вод.

Для определения растворенного кислорода часто используется иодометрический метод, предназначенный для работы в лабораторных и полевых условиях. В полевых условиях также определяют кислород зондами с мембранными электродами. Тип этих электродов не унифицирован.

Результат определения кислорода выражают в миллиграммах на 1 дм³ воды, иногда также с указанием процента насыщения кислородом (отнесенного к его равновесной концентрации).

Таблица 1.1

Равновесные концентрации кислорода для расчета насыщения кислородом

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

1.1.1.4.1. Иодометрическое определение

Определение кислорода основано на реакции растворенного кислорода с гидроксидом марганца (II) и иодометрическом титровании образовавшихся высших по степени окисления соединений марганца. Два изложенных ниже варианта определения отличаются только техникой выполнения. Вариант А применяют для массовых определений, так как он проще, особенно в тех случаях, когда осадок гидроксидов марганца был полностью отделен от раствора отстаиванием. Вариант Б применяют, если отсутствует полное отделение осадка, а также при устранении некоторых мешавших влияний.

Точность определения растворенного кислорода указанными методами составляет для чистых вод $\pm 0,05$ мг/дм³. При анализе загрязненных или сточных вод ошибка определения иногда превышает $\pm 0,1$ мг/дм³. Описанными методами можно определить кислород в концентрациях 0,2-0,3 мг/дм³. Для определения более низких концентраций необходимо применять специальный метод.

Пробы для определения кислорода отбирают в так называемые кислородные склянки (в исключительных случаях – в бутылки емкостью 1 дм³, в этом случае перед фиксацией следует устранить мешающие влияния). При отборе пробы в горлышко бутылки вставляют специальную насадку, бутылку погружают ниже уровня воды и оставляют до полного наполнения. Насадку можно вынимать только под водой. При отборе проб специальным прибором пробу

следует ивливать резиновой трубкой на дно кислородной склянки и после наводнения оставлять некоторое время в токе воды. Немедленно после отбора пробы кислород фиксируют, как указано в методике определения.

Мешающее влияние различных веществ и факторов. При определении кислорода мешающее влияние оказывают любые изменения концентрации кислорода в пробе в период между отбором и фиксацией кислорода, а также изменения состава осадка гидроксидов марганца в период с момента их образования до определения титрованием. Некоторые вещества, содержащиеся в пробе анализируемой воды, могут оказать мешающее действие тем, что понижают концентрацию выделяющегося иода адсорбцией его на своей поверхности или химической реакцией с иодом. Для устранения мешающего влияния проводят операции, которые частично меняют ход двух основных вариантов определения кислорода (А и Б). Кроме того, необходимо выполнение перед определением кислорода одного из изложенных методов правила подготовки пробы:

1. Изменение концентрации кислорода между отбором пробы и высадением осадка гидроксида марганца (II) чаще всего вызывается повышением температуры отобранной пробы, химическим или биохимическим потреблением кислорода или его образованием. Поэтому необходимо фиксировать кислород непосредственно после отбора прибавлением раствора сульфата марганца и гидроксида калия для перевода в осадок.

При анализе проб, в которых мешающее влияние должно быть устранено перед выделением гидроксидов марганца, необходимо выбрать методику определения соответственно обрабатываемой пробе так, чтобы концентрация кислорода в ней при обработке не изменилась.

2. Если в пробе имеется большое количество взвешенных веществ, следует их отделить перед фиксацией кислорода. Взвешенные вещества в кислой среде могут адсорбировать элементарный иод и, тем самым, снизить результат определения. Кроме того, они могут мешать визуальному определению точки перехода окраски при титровании. Если нет опасения в снижении концентрации кислорода в результате микробных процессов, пробу осветляют гидроксидом алюминия.

Стекланную бутылку емкостью 1 дм³ с притертой пробкой наполняют почти доверху пробой с помощью специальной насадки. Пипеткой прибавляют 10 см³ 10 %-го раствора сульфата алюминия и калия (10 г $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100 см³) и 2 см³ концентрированного раствора аммиака. Бутылку закрывают притертой пробкой так, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха, и содержимое перемешивают опрокидыванием бутылки в течении примерно 1 мин. Образовавшемуся осадку дают отстояться. Пробу не следует оставлять непосредственно на прямом солнечном свете или вблизи какого-либо источника тепла. По истечении 10 мин прозрачную пробу над осадком переводят сифоном в кислородную склянку. Во избежание обогащения пробы кислородом воздуха конец сифона помещают на дно кислородной склянки и оставляют последнюю медленно наполняться раствором до тех пор, пока не перетечет по крайней мере одна треть содержимого бутылки. Затем сифон вынимают, и кислород фиксируют, как описано в вариантах А или Б.

3. Пробы, содержащие плохо осаждающиеся взвешенные вещества, которые могут вызвать снижение концентрации кислорода из-за интенсивной жизнедеятельности микроорганизмов, необходимо осветлять при одновременном прибавлении токсичного вещества. Пробу отбирают, как и в предыдущем случае, в бутылку емкостью 1 дм³, снабженную притертой пробкой. Непосредственно после отбора к ней прибавляют 10 см³ раствора сульфаминовой кислоты и хлорида ртути (II) (32 г сульфаминовой кислоты NH_2SO_3H растворяют в 450 см³ дистиллированной воды, 54 г хлорида ртути (II) растворяют при нагревании в 450 см³ дистиллированной воды, оба раствора смешивают и доводят объем дистиллированной водой до 1 дм³), а также 10 см³ 10 %-ного раствора сульфата алюминия и калия. Реактивы можно внести в бутылку и до отбора пробы. После наполнения емкость закрывают притертой проб-

кой, не оставляя пузырьков воздуха, и содержимое хорошо перемешивают ее опрокидыванием. Затем прибавляют 5 см³ 2 н. раствора едкого натра (80 г NaOH растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм³), бутылку закрывают и содержимое перемешивают опрокидыванием примерно 1 мин. Далее операции продолжают согласно п. 2, а кислород определяют по варианту Б.

4. Пробы, содержащие хорошо осаждающиеся взвешенные вещества, которые могут снизить концентрацию растворенного кислорода из-за интенсивной жизнедеятельности микроорганизмов, подготавливают к определению прибавлением раствора сульфата меди (II), сульфаминовой кислоты и отстаиванием. Такую подготовку применяют, например, при анализе воды, содержащей активный ил. Пробу отбирают специальной насадкой в бутылку емкостью 1 дм³ с притертой пробкой. До отбора пробы или непосредственно после него в бутылку прибавляют 10 см³ раствора сульфата меди (II) и сульфаминовой кислоты (32 г сульфаминовой кислоты NH₂SO₃H растворяют в 450 см³ дистиллированной воды, 50 г CuSO₄·5H₂O растворяют также в 450 см³ дистиллированной воды, оба раствора смешивают, прибавляют 25 см³ уксусной кислоты и доводят объем до 1 дм³). Бутылку закрывают пробкой так, чтобы не было пузырьков воздуха, и содержимое перемешивают, переворачивая бутылку несколько раз. Время отстаивания зависит от свойств взвешенных веществ, однако оно должно быть по возможности непродолжительным. Пробу обрабатывают способом, описанным в п. 2.

Определение кислорода мешают также вещества, которые выделяют иод или реагируют с ним в кислой среде. Окисление йодида до иода, приводящее к положительной ошибке при определении, вызывают, например, свободный хлор, хлорамин, диоксид хлора, бихромат, перманганат, железо (III) и пероксиды. Восстановление иода в иодид, приводящее к отрицательной ошибке при определении, вызывают, например, сульфиты и сульфиды. Некоторые органические соединения приводят к отрицательной ошибке при определении кислорода вследствие того, что окисляются выделенным иодом или реагируют с ним (реакции присоединения и замещения). Некоторые минеральные вещества, например, железо (II), и некоторые органические соединения влияют на определение, поскольку в щелочной среде легко окисляются растворенным кислородом. Указанные влияния устраняют следующим образом.

5. Для проб, содержащих органические вещества, легко окисляемые в щелочной среде кислородом, а в кислой среде – йодом, наилучшей является методика определения по Терлю (Therlaut). Отличие этого определения от варианта Б состоит в том, что после фиксации кислорода осадок оставляют выпадать только до тех пор (достаточно 2-3 мин отстаивания), пока под горлышком кислородной склянки не образуется прозрачный слой; тотчас же прибавляют кислоту, содержимое кислородной склянки быстро переводят в колбу для титрования и немедленно титруют.

6. Если требуется повышенная точность определения в сравнении с вышеописанным, мешающее влияние органических и минеральных веществ учитывают проведением холостого опыта. Пробу, предназначенную для холостого опыта, отбирают одновременно с анализируемой водой. В пробе для определения кислорода последний фиксируют прибавлением 2 см³ раствора сульфата марганца (II) и 2 см³ раствора гидроксида калия с добавлением иодида и азида. В кислородную склянку при проведении холостого опыта прибавляют только 2 см³ раствора гидроксида калия с добавлением иодида и азида. Затем анализируемую пробу и раствор холостого опыта обрабатывают в соответствии с вариантом Б, причем соблюдают указанные условия и в отношении времени. В случае выделения в холостой пробе иода после подкисления и прибавления раствора иодида, его титруют тиосульфатом. Расход тиосульфата пересчитывают на кислород и выражают в миллиграммах на 1 дм³, так же, как и при определении кислорода (из объема кислородной склянки вычитают 2 см³). Результат холостого опыта вычитают из результата определения.

Если после подкисления в холостой пробе иод не выделяется, в колбу для титрования прибавляют 25 см³ 0,01 н. раствора иода и оставляют в покое столько же времени, сколько и анализируемую пробу. Избыток иода титруют раствором тиосульфата. Одновременно опре-

деляют количество прибавленного иода титрованием 25 см^3 раствора иода, прибавленного к 100 см^3 дистиллированной воды, подкисленной 5 см^3 кислоты (для растворения). Разность между результатами обоих титрований показывает количество иода, восстановленного веществами, мешающими определению. Эту разность пересчитывают на мг кислорода в 1 дм^3 и учитывают при расчете результатов определения.

7. Для удаления мешающего влияния восстановителей к пробе прибавляют гипохлорит. Кислородные склянки наполняют исследуемой водой так, чтобы последняя переполнила склянку. Затем на каждые 100 см^3 содержимого склянки прибавляют $0,5 \text{ см}^3$ серной кислоты (1:4) и $0,5 \text{ см}^3$ раствора гипохлорита натрия. Склянки закрывают так, чтобы не было пузырьков воздуха, затем их оставляют на 30 мин (желательно в темном месте). По истечении указанного времени прибавляют в каждую склянку по 1 см^3 раствора роданида калия (на каждые 100 см^3 содержимого склянки), для того чтобы устранить избыток гипохлорита натрия. Смесь перемешивают в закрытых склянках (без пузырьков воздуха) и оставляют на 10 мин отстаиваться. Для предварительного окисления поверхностных вод обычно достаточно прибавить $0,5 \text{ см}^3$ разбавленного раствора гипохлорита. В случае наличия большого количества восстанавливающих веществ рекомендуется провести предварительное определение расхода окислителя. Для этой цели прибавляют в кислородные склянки $0,5 \text{ см}^3$ раствора серной кислоты (1:4) и $0,5 \text{ см}^3$ раствора гипохлорита натрия. Склянки закрывают пробками, взбалтывают и оставляют на 30 мин отстаиваться. После этого склянки открывают, прибавляют на каждые 100 см^3 содержимого $0,1 \text{ г}$ иодида калия, 3 см^3 фосфорной кислоты (1:4), склянки снова закрывают, а содержимое перемешивают. Образовавшийся иод указывает на избыток гипохлорита натрия.

8. Железо (III) в кислой среде выделяет иод из его раствора. Эта реакция обратима и протекает медленно. Количество выделенного иода зависит от концентрации веществ в растворе, условий и к времени протекания реакции. Присутствие железа (III) приводит к положительной ошибке при определении и мешает обесцвечиванию крахмального индикатора (синяя окраска возобновляется). При концентрации железа (III) ниже 1 мг/дм^3 мешающим влиянием его можно пренебречь, при более высоких концентрациях (до 200 мг/дм^3) его мешающее влияние устраняют прибавлением 1 см^3 40 %-го раствора фторида калия ($40 \text{ г KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде и доводят до 100 см^3) перед растворением осадка гидроксидов марганца кислотой. Точное определение выделенного иода проводят непосредственно после подкисления пробы быстрым титрованием до первого обесцвечивания крахмального индикатора.

Мешающее влияние железа (III) можно устранить использованием фосфорной кислоты. Вместо серной или соляной кислоты применяют для растворения гидроксидов марганца 5 см^3 (вариант А) или 10 см^3 25 %-ой H_3PO_4 (вариант Б).

9. Железо (III), присутствующее в пробе, при фиксации кислорода выделяет в виде гидроксида железа (II), который реагирует с растворенным кислородом быстрее, чем гидроксид марганца (II). После окисления раствора избыток железа (II) реагирует с выделенным иодом и приводит к отрицательной ошибке при определении. Понижение результата эквивалентно концентрации железа (II). В присутствии железа (II) вводится поправка вычитанием эквивалентных концентраций железа (II) $\div 0,14 \text{ мг O}_2$ на 1 мг Fe (II) . Этот метод используют для проб, в которых эквивалентная концентрация Fe (II) более низкая, чем концентрация присутствующего растворенного кислорода (например, $7,5 \text{ мг O}_2$ в 1 дм^3 можно определить в присутствии 50 мг Fe (II) в 1 дм^3).

10. Нитриты в кислой среде, действуя как катализаторы, способствуют окислению иодидов до иода кислородом воздуха, что приводит к повышенному расходу тиосульфата и мешает окончанию титрования, так как окраска индикатора через некоторое время восстанавливается. Это мешающее влияние устраняют в обоих вариантах анализа (А и Б) тем, что в растворы гидроксида калия вводят азид натрия.

Для устранения мешающего влияния нитритов можно также использовать сульфаминовую кислоту или мочевины. В этом случае осаждают гидроксид марганца 70 %-ым раствором KOH, растворяют осадок в кислоте, добавляют 0,15 см³ 40 %-го раствора сульфаминовой кислоты или мочевины и, после добавления KJ, продолжают анализ, как указано в методике определения.

Аппаратура и реактивы. Кислородные склянки емкостью 100-300 см³ с косо срезанной притертой пробкой, калиброванные с точностью до 0,1 см³. Проверка емкости или калибровка производится взвешиванием. Объем кислородной склянки определяют вычитанием веса пустой склянки с пробкой из веса склянки, наполненной дистиллированной водой при 20° С и закрытой пробкой. Перед взвешиванием необходимо тщательно высушить склянку, особенно ее горло.

Для определения также необходимы: бутылки для отбора проб емкостью 1 дм³, снабженные притертыми пробками; насадка для отбора проб; пипетки для прибавления фиксирующих растворов; цилиндрические пипетки без оттянутого носика; сифон; серная кислота ч.д.а. разбавленная (1:4).

Сульфат марганца (III), раствор. Растворяют 400 г MnSO₄·2H₂O (480 г MnSO₄·4H₂O или 364 г MnSO₄·H₂O) в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм³. Фильтруют через бумажный фильтр.

Гидроксид калия с азидом, раствор. Растворяют 700 г KOH в 700 см³ дистиллированной воды. 10 г азид натрия NaN₃ растворяют в 40 см³ дистиллированной воды. Оба раствора смешивают и доводят объем водой до 1 дм³. Если раствор не прозрачен, ему дают отстояться и затем сфонируют.

Гидроксид калия+йодид+азид натрия, раствор. Растворяют 700 г KOH и 150 г KJ в 700 см³ дистиллированной воды. 10 г NaN₃ растворяют в 40 см³ дистиллированной воды. Оба раствора смешивают и доводят объем водой до 1 дм³. Если раствор не прозрачен, ему дают отстояться и сфонируют.

Качество реактива проверяют следующим образом: 2 см³ раствора помещают в колбу, содержащую 100 см³ дистиллированной воды и 10 см³ разбавленной (1:4) серной кислоты. После прибавления 5 см³ раствора крахмала окраска не должна появиться.

Йодид калия, 15 %-ый раствор. Растворяют 15 г KJ ч.д.а. в дистиллированной воде, прибавляют 1 см³ 1 н. раствора NaOH и доводят до 100 см³. Для проверки раствора 2 см³ его помещают в колбу, содержащую 100 см³ дистиллированной воды и 5 см³ разбавленной (1:4) серной кислоты. После прибавления 5 см³ раствора крахмала не должна появиться окраска.

Тиосульфат натрия, 0,025 н. раствор. Растворяют 6,2 г Na₂S₂O₃·5H₂O и 0,2 г Na₂CO₃ ч.д.а. в дистиллированной воде и доводят до 1 дм³. Для установки титра в колбу Эрленмёера, снабженную притертой пробкой, приливают примерно 100 см³ дистиллированной воды, прибавляют 10 см³ 15 %-го раствора йодида калия, 5 см³ разбавленной (1:4) серной кислоты и 10 см³ 0,05 н. раствора бихромата калия. После перемешивания раствор оставляют на 5 мин в темноте и затем титруют раствором тиосульфата с 1-2 см³ раствора крахмала в качестве индикатора. Титр проверяют не реже одного раза в неделю.

Можно применять растворы тиосульфата другой нормальности (от 0,01 до 0,05 н.). Их готовят аналогичным способом и устанавливают титр, как описано выше. Эти растворы можно приготовить также соответствующим разбавлением более концентрированного раствора, например 0,1 н.

Бихромат калия, 0,05 н. (0,02 н. и 0,01 н.) раствор. Растворяют 2,4518 г K₂Cr₂O₇ (0,9807 г при приготовлении 0,02 н. раствора и 0,4904 г при приготовлении 0,01 н. раствора), высушенного при 105° С, в дистиллированной воде и доводят объем при 20° С до 1 дм³.

Крахмал, 0,5 %-ый индикаторный раствор. Смешивают 5 г растворимого крахмала ч.д.а. с 50 см³ дистиллированной воды и приливают к 950 см³ кипящей дистиллированной воды. Раствор консервируют прибавлением небольшого количества йодида ртути или друго-

го консервирующего вещества (например, амилового спирта, хлороформа или салициловой кислоты).

Примечание. Вместо раствора сульфата марганца можно применять также раствор хлорида марганца ($425 \text{ г MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а. растворяют в дистиллированной воде и доводят объём до 1 дм^3). Для растворения осадка гидроксидов марганца применяют в этом случае соляную кислоту, разбавленную в отношении 1:1.

Вместо гидроксида калия можно применять гидроксид натрия (для приготовления раствора вместо 70 г KOH берут 50 г NaOH ; дальнейшее приготовление раствора остается без изменения).

Выполнение определения. Вариант А. В кислородную склянку, заполненную доверху пробой, прибавляют 2 см^3 раствора сульфата марганца следующим способом: наполненную пипетку погружают до самого дна кислородной склянки, затем открывают верхний конец и пипетку медленно вынимают. Другой пипеткой прибавляют к пробе 2 см^3 раствора гидроксида калия с азидом. Кончик пипетки при этом опускают только под уровень пробы в горле кислородной склянки. Склянку осторожно закрывают так, чтобы под пробкой не образовались пузырьки воздуха. Горло ополаскивают водой и содержимое хорошо перемешивают, переворачивая склянку до образования хлопьевидного, хорошо выпадающего осадка.

Осадку дают собраться на дне склянки, а прозрачный раствор над осадком сифонную (конец сифона погружают до половины высоты кислородной склянки). Раствор можно слить сифоном или присоединить сифон к водоструйному насосу и отсосать. Отсасывание должно продолжаться $15\text{--}20 \text{ с}$ (более быстрое отсасывание может увлечь осадок).

Сразу после отсасывания или сифонирования прозрачной жидкости над осадком в кислородную склянку по стенке приливают 5 см^3 разбавленной (1:4) серной кислоты. Раствор перемешивают, затем прибавляют 2 см^3 раствора иодида калия и содержимое вновь перемешивают. По истечении 5 мин выделившийся иод титруют непосредственно в кислородной склянке раствором тиосульфата до светло-желтой окраски. Прибавляют раствор крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания. Индикатор прибавляют в количестве $1\text{--}2 \text{ см}^3$, в зависимости от качества применяемого крахмала.

Вариант Б. Кислород фиксируют так же, как в варианте А. Приливают 2 см^3 раствора сульфата марганца и 2 см^3 раствора гидроксида калия с азидом или раствора гидроксида калия с нитридом калия и азидом.

После выпадения осадка гидроксидов марганца кислородную склянку открывают и пипеткой с широким концом, опущенным под уровень пробы, прибавляют 10 см^3 разбавленной (1:4) серной кислоты. Кислородную склянку вновь закрывают и, перевертывая, перемешивают ее содержимое. Затем содержимое кислородной склянки переливают в колбу для титрования и ополаскивают склянку дистиллированной водой, сливая ее в ту же колбу. Если для фиксации кислорода применялся раствор гидроксида калия без иодида, в колбу прибавляют еще 2 см^3 раствора иодида калия.

По истечении 5 мин под титруют раствором тиосульфата, как в прописанном определении по варианту А. При титровании используют весь объем кислородной склянки, а не aliquотную часть.

Расчет. Содержание растворенного кислорода (x) в мг/дм^3 вычисляют по формуле:

$$x = a \cdot k \cdot N \cdot 8 \cdot 1000 / V_1 - V_2,$$

где a – расход раствора тиосульфата в см^3 ; k – поправка для приведения концентрации раствора тиосульфата к точно используемой нормальности; N – нормальность раствора тиосульфата; 8 – эквивалент кислорода; V_1 – объем кислородной склянки в см^3 ; V_2 – общий объем реактивов, прибавленных в кислородную склянку при фиксации кислорода, а в некоторых случаях и при предварительной подготовке пробы, в см^3 .

Степень насыщения растворенным кислородом (y) в % рассчитывают по формуле:

$$y = c_1 \cdot 100 / c_2,$$

где c_1 – найденная концентрация кислорода в мг/дм³; c_2 – равновесная концентрация кислорода (см. табл. 1) для температуры воды, измеренной при отборе пробы, с возможной поправкой на атмосферное давление и содержание растворенных солей.

1.1.2. Сточные воды

Состав сточных вод, даже качественный, часто трудно предвидеть. В первую очередь это относится к сточным водам после химической или биохимической очистки, так как в процессе очистки в результате химических реакций образуются новые вещества. Поэтому, как правило, необходимо предварительно проверить пригодность даже достаточно хорошо отработанных методов определения отдельных компонентов и схем анализа. Для такой проверки можно воспользоваться методом добавок или провести предварительное исследование на модельных растворах.

Основное требование к методам анализа сточных вод – высокая селективность, в противном случае могут возникнуть систематические ошибки, искажающие результаты анализа. Меньшее значение имеет чувствительность метода, поскольку можно брать большие объемы анализируемой воды или прибегать к подходящему способу концентрирования определяемого компонента. Из-за непостоянства состава сточных вод сильно различающиеся результаты можно получить не только для «случайных» проб, отобранных в течение дня, но и для «среднесуточных». Поэтому вполне допустимо округление результатов анализа до двух значащих цифр.

1.1.2.1. Отбор проб и их консервирование

Сточные воды отличаются непостоянством состава, поэтому однократного взятия пробы недостаточно. Пробу либо отбирают за какой-то период (час, смену, сутки), либо проводят отбор серийных проб по заранее разработанной в зависимости от характера производства программе. Если количество спускаемой воды во времени более или менее постоянно, отбирают средние пробы. Их составляют из равных количеств воды, взятых через равные промежутки времени.

Если же спуск воды производится нерегулярно, то составляют среднепропорциональные пробы, то есть отбирают пробы, пропорциональные объемам спускаемой воды.

Обычно и средние, и среднепропорциональные пробы отбирают в течение суток, сливая отдельные порции в чистые бутылки. При спуске воды в водоемы отбирают не только сами стоки, но и воду из водоема выше и ниже места спуска стока.

Если воду анализируют позже чем через 12 часов после отбора, ее надо консервировать для стабилизации состава. Универсального консерванта нет, поэтому пробу отбирают в несколько бутылок и добавляют в них разные вещества. С помощью серной кислоты (2 см³ серной кислоты 1:3 на 1 дм³ воды) консервируют пробы для определения связанного азота, пиридина, окисляемости. Хлороформ прибавляют в пробу для определения взвешенных веществ и сухого остатка, а щелочь (5 г NaOH на 1 дм³ воды) – для определения фенолов.

1.1.2.2. Определение основных характеристик сточных вод

Концентрация ионов водорода. Определяют величину pH потенциометрически с помощью стеклянного индикаторного электрода.

Грубодисперсные примеси. Отделяют на взвешенном мембранном фильтре, высушивают при 60°С и взвешивают.

Сухой остаток. Профильтрованную воду выпаривают, полученный остаток высушивают при 103-104°С и взвешивают. Масса сухого остатка примерно соответствует суммарному содержанию органических и неорганических веществ.

Щелочность. Суммарное содержание оснований (сильные, анилин, пиридин, CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , HSO_3^- , SO_3^{2-} , S^{2-} , SH^-) определяют титрованием стандартным раствором соляной кислоты в присутствии индикатора метилового желтого (интервал перехода окраски pH 4,0-2,9) или потенциометрически.

Кислотность. Суммарное содержание кислот (сильные, CH_3COOH , H_2SO_3 , H_2S , H_2CO_3 , органические) определяют титрованием стандартным раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора фенолфталеина или потенциометрически.

1.1.2.3. Окисляемость

В зависимости от степени загрязнения вода содержит вещества, окисляющиеся сильными окислителями (например, перманганатом, бихроматом и др.). Количество кислорода, эквивалентное расходу окислителя на окисление загрязнений, называется окисляемостью. В зависимости от применяемого окислителя различают окисляемость перманганатную, бихроматную и др. Результаты, полученные разными методами, могут быть различными для одной и той же пробы вследствие неодинаковой степени окисления, которая зависит от свойств окислителя, его концентрации, температуры, pH и др. Наиболее полное окисление достигается бихроматом.

Можно определить общую окисляемость (величину, которая пропорциональна содержанию всех органических и минеральных веществ, окисляющихся в условиях анализа) и «окисляемость с поправкой» (величину, которая пропорциональна концентрации только органических веществ).

Для определения перманганатной окисляемости питьевых и поверхностных вод в пределах до 100 мг кислорода в 1 дм³ используется метод Кубеля. Для определения общей окисляемости сточных вод применяется метод окисляемости бихроматом.

Для определения малых значений окисляемости в природных и сточных водах используется способ окисления органических веществ обычным стандартным методом, то есть бихроматом калия, но вместо объемного окончания применяется фотометрический метод определения трехвалентного хрома с комплексоном III (после предварительного отделения его от бихромат-ионов осаждением оксидом магния). Метод дает возможность определять окисляемость, равную 2-4 мг О/дм³. Относительное стандартное отклонение $\pm 3\%$, для малых значений – ХПК $\pm 6\%$.

Для массового контроля используют некоторые краткие модификации определения окисляемости. Эти методы не унифицированы и при их применении получаемые результаты следует проверять арбитражным методом определения окисляемости.

Пробы консервируют добавлением 2 см³ разбавленной (1:2) H_2SO_4 на 100 см³ пробы. Пробы питьевых вод консервируют, если они не обрабатываются в течение 48 ч. Пробы поверхностных вод консервируют, если их не предполагают обрабатывать в течение суток. Пробы сточных и сильно загрязненных поверхностных вод консервируют в том случае, если они не будут обработаны в тот же день.

Результаты определения окисляемости выражают в миллиграммах кислорода, эквивалентного расходу окислителя на 1 дм³ пробы. При записи результатов анализа следует указать примененный метод.

1.1.2.3.1. Определение методом Кубеля

Метод основан на окислении веществ, присутствующих в пробе воды, 0,01 н. раствором перманганата калия в сернокислой среде при кипячении.

Без разбавления можно определять окисляемость до 10 мг кислорода в 1 дм³. Наивысшее допустимое разбавление проб – десятикратное. Это означает, что метод можно использовать только для проб, окисляемость которых ниже 100 мг кислорода в 1 дм³.

Мешающее влияние. При определении окисляемости, дающей приблизительное представление о содержании в пробе окисляемых органических веществ, необходимо устранить мешающее влияние неорганических соединений, которые могут быть окислены при определении. К таким соединениям относятся хлориды, сульфиды, нитриты, железо (II).

Железо (II), сероводород, сульфиды и нитриты следует определять отдельно, и результат, пересчитанный на окисляемость (мг О в 1 дм³), вычтись из найденной величины окисляемости пробы: 1 мг H₂S=0,47 мг О; 1 мг NO₂=0,35 мг О; 1 мг Fe=0,14 мг О.

Аппаратура и реактивы. Колбы плоскодонные для кипячения емкостью от 250 до 300 дм³, предназначенные только для определения окисляемости. Новые колбы следует обрабатывать горячим раствором перманганата. Стеклообразные шарники или обожженная пемза.

Серная кислота, разбавленный раствор. Прибавляют один объем 96 %-ой H₂SO₄ ч.д.а. при перемешивании к двум объемам дистиллированной воды. К полученному раствору при температуре около 40° С добавляют 0,01 н. раствор перманганата до слабо-розовой окраски.

Щавелевая кислота, 0,1 н. основной раствор. Растворяют 6,3030 г (COOH)₂·2H₂O ч.д.а. в разбавленной (1:15) серной кислоте и серной кислотой доводят объем при температуре 20°С до 1 дм³. Раствор можно сохранять в склянке из темного стекла около полугода.

Щавелевая кислота, 0,01 н. раствор. Доводят 100 см³ 0,1 н. основного раствора щавелевой кислоты до 1 дм³ разбавленной (1:15) серной кислотой.

Перманганат калия, приблизительно 0,1 н. основной раствор. Растворяют 3,2 г KMnO₄ в 1 дм³ дистиллированной воды. Сохраняют в темной склянке. Изредка перемешивают. Раствор можно применять не раньше, чем через две-три недели.

Перманганат калия, 0,01 н. раствор. В мерную колбу емкостью 1 дм³ отбирают 110 см³ отстоявшегося основного раствора перманганата калия и доводят объем до метки дистиллированной водой. После нескольких дней отстаивания концентрацию раствора корректируют так, чтобы поправка к титру была равна 1,00. Для этого в колбу для определения окисляемости отбирают 100 см³ дистиллированной воды, которая не должна содержать органических веществ (можно использовать пробу после определения окисляемости), прибавляют 10 см³ 0,01 н. раствора щавелевой кислоты и 5 см³ разбавленной серной кислоты (кислоту не прибавляют, когда используют оттитрованную пробу после определения окисляемости). Смесь нагревают до кипения и горячую титруют раствором перманганата калия до слабо-розовой окраски. Затем в зависимости от результата титрования концентрацию раствора перманганата корректируют затем так, чтобы поправка была равна 1,00. Если поправка отличается от 1,00 больше чем на ±0,05, нужно, соответственно, повысить концентрацию или разбавить раствор. Титр раствора перманганата следует контролировать по крайней мере один раз в неделю.

Вода для разбавления. Для разбавления проб применяют дистиллированную или бидистиллированную воду, не содержащую окисляющихся веществ.

Выполнение определения. В колбу для кипячения помещают несколько стеклянных шариков и 100 см³ пробы (после двухчасового отстаивания) или меньшее ее количество, доведенное до 100 см³ дистиллированной водой для разбавления. Приливают 5 см³ разбавленной серной кислоты и 20 см³ 0,01 н. раствора перманганата калия. Смесь нагревают так, чтобы она закипела через 5 мин, далее кипятят точно 10 мин. К горячему раствору прибавляют 20 см³ 0,01 н. раствора щавелевой кислоты, и обесцвеченную смесь титруют горячим (лучше всего при 80-90° С) 0,01 н. раствором перманганата калия до розового окрашивания. Температура смеси при титровании не должна падать ниже 80° С. Израсходованное количество раствора перманганата калия отсчитывают с точностью до 0,05 см³.

Если раствор при кипячении обесцветится или побуреет, определенное повторяют с разбавленной пробой. Определение повторяют и тогда, когда раствора перманганата расходуются более 60 % от добавленного количества, то есть расход на титрование превышает 12 см³. При титровании разбавленных проб не должно быть израсходовано меньше 20 % от добавленного количества перманганата, то есть около 4 см³.

Для холостой пробы отбирают 100 см³ воды и обрабатывают ее так же, как и анализируемую пробу. Расход 0,01 н. раствора перманганата не должен превышать 0,2 см³.

Расчет. Окисляемость по Кубелю (х) в мг кислорода на дм³ воды рассчитывают по формуле:

$$x = (a-b) k \cdot 0.01 \cdot 8 \cdot 1000 / V,$$

где а – количество 0,01 н. раствора перманганата, израсходованного на титрование пробы, в см³; b – количество 0,01 н. раствора перманганата, израсходованного на титрование холостой пробы, в см³; k – поправочный коэффициент для приведения нормальности раствора перманганата точно к 0,01 н.; 8 – эквивалент кислорода; V – объем пробы, взятой для определения, в см³. Если поправка к титру перманганата находится в пределах от 0,995 до 1,005, при вычислении результатов ее можно не учитывать.

1.1.2.3.2. Определение с бихроматом

Бихромат окисляет при кипячении в сернокислой среде большинство органических и некоторые минеральные вещества, присутствующие в воде. Для повышения полноты окисления органических веществ прибавляют в качестве катализатора сульфат серебра. Для исключения влияния хлоридов прибавляют сульфат ртути (II). Избыток бихромата определяют титрованием.

Общая окисляемость представляет собой кислородный эквивалент всех органических и минеральных (кроме хлоридов) веществ, окисляющихся в условиях определения.

Окисляемость с поправкой представляет собой кислородный эквивалент окисляющихся органических веществ и является характеристикой их содержания. Эту величину находят вычитанием из величины общей окисляемости кислородных эквивалентов нитритов, сульфидов, сульфидов, железа (II) и др., присутствующих в пробе.

Мешающее влияние. Мешающее влияние хлоридов при концентрациях ниже 1 г/дм³ устраняют способом, описанным в методике определения. Если концентрация хлоридов больше 1 г/дм³, следует прибавить ртуть (II) в количестве, превышающем в 15 раз содержание хлоридов. Одновременно вводят 5 см³ концентрированной серной кислоты для лучшего растворения сульфата ртути (II). Мешающее влияние сульфидов можно устранить, прибавив бихромат и небольшое количество серной кислоты к пробе перед определением и оставив смесь на несколько минут в холодном месте.

Аппаратура и реактивы. Колбы круглодонные со шлифами для кипячения (емкостью 250 см³) с пришлифованным обратным холодильником. Серная кислота ч.д.а. концентрированная (96 %-ая). Сульфат ртути (II) ч.д.а. Сульфат серебра ч.д.а. кристаллический.

Бихромат калия, 0,25 н. основной раствор. Растворяют 12,258 г K₂Cr₂O₇ ч.д.а. высушенного в течение 2 ч при 105° С, в дистиллированной воде и разбавляют при 20° С до 1 дм³.

Соль Мора (сульфат железа (II) и аммония), 0,25 н. раствор. Растворяют 98 г Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O ч.д.а. в дистиллированной воде, прибавляют 20 см³ концентрированной серной кислоты и после охлаждения разбавляют до 1 дм³ дистиллированной водой. Титр раствора должен устанавливаться для каждой серии определения следующим образом; разбавляют 25 см³ 0,25 н. раствора бихромата дистиллированной водой приблизительно до 250 см³, прибавляют 20 см³ концентрированной серной кислоты и после охлаждения титруют раствором соли Мора при добавлении 2-3 капель раствора ферроина или пяти капель раствора N-фенилантрахиновой кислоты.

Ферроин, индикатор. Растворяют 1,485 г моногидрата 1,10-фенатролина и 0,695 г FeSO₄·7H₂O ч.д.а. в дистиллированной воде и доводят до 100 см³.

N-фенилантрахиновая кислота, индикатор. Растворяют 0,25 г реактива в 12 см³ 0,1 н. раствора гидроксида натрия и разбавляют дистиллированной водой до 250 см³.

Выполнение определения. Сильно загрязненные воды разбавляют перед определением так, чтобы расход бихромата составлял не более 50 % от приготовленного его количества. Пробы перед разбавлением перемешивают.

20 см³ пробы или меньший ее объем, доведенный дистиллированной водой до 20 см³, по: ещуют в колбу со шлифом для кипячения. Прибавляют 0,4 г сульфата двухвалентной ртути, 0,4 г сульфата серебра, 10 см³ 0,25 н. раствора бихромата и стеклянные шарики или кусок пемзы. Смесь перемешивают и осторожно приливают 30 см³ концентрированной серной кислоты. После присоединения обратного холодильника смесь равномерно кипятят 2 ч. После охлаждения отсоединяют холодильник, прибавляют в колбу 100 см³ дистиллированной воды и смесь вновь охлаждают. Затем добавляют 2-3 капли индикатора. Избыток непрореагировавшего бихромата титруют титрованным раствором соли Мора до изменения окраски индикатора.

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

Расчет. Окисляемость бихроматную (x) в мг O / дм³ рассчитывают по формуле:

$$x = (a-b) \cdot k \cdot 0,25 \cdot 8 \cdot 1000 / V,$$

где a – количество титрованного раствора соли Мора, израсходованного на холостой опыт, в см³; b – количество титрованного раствора соли Мора, израсходованного на титрование пробы, в см³; k – поправка для приведения концентраций раствора соли Мора к точно 0,25 н.; 8 – эквивалент кислорода; V – количество пробы, взятой для определения, в см³.

1.1.2.3.3. Определение бихроматом в диапазоне концентраций от 5 до 50 мг O/дм³

Метод основан на том же принципе, что и основной метод определения окисления бихроматом и предназначен для определения окисляемости в пределах от 5 до 50 мг O/дм³. Вследствие низкой концентрации окислителя некоторые органические вещества не разлагаются до того состояния, как в основном методе, и результаты могут быть пониженными максимумно до 10 %.

Условия и ход определения такие же, как в стандартном методе: используется тот же окислитель K₂Cr₂O₇, та же концентрация H₂SO₄, те же добавки Ag₂SO₄ и HgSO₄, температура и время кипячения. Метод отличается только тем, что вместо 0,25 н. раствора бихромата используют 0,025 н. его раствор и 0,025 н. раствор соли Мора.

Воспроизводимость результатов более низкая, чем в основном методе (с 0,25 н. растворами). Для обеспечения достаточной воспроизводимости следует соблюдать максимальную чистоту посуды, реагентов и дистиллированной воды, одинаковые условия прибавления концентрированной серной кислоты к пробе и перемешивания смеси, постоянные условия при нагревании колбы, проведение холостого опыта в двух параллельных определениях.

1.2. Почвы [7-8]

1.2.1. Отбор проб и пробоподготовка

При определении содержания вещества в почве необходимо решить, какие образцы следует отбирать, в каком количестве, в какое время и в каком месте. Если считается, что данный участок земли хорошо известен, то при отборе образцов почв в разных его местах следует учесть возможные изменения типа почвы в пределах участка. Необходимо также брать пробы на разной глубине, чтобы определить содержание веществ в почве в зависимости от глубины.

Точечные пробы отбирают методом конверта, по диагонали или другим способом, так, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для генетических горизонтов. Объединенную пробу готовят из точечных проб. При определении в почве поверхностно-распределяющихся веществ (нефть, нефтепродукты, тяжелые металлы) точечные пробы отбирают поспойно на глубине 0,5 и 20 см массой до 0,2 кг. При анализе загрязнения почвы

легколетучими или химически нестойкими веществами точечные пробы отбирают по всей глубине почвенного профиля и помещают в стеклянные ёмкости, закрывающиеся герметично крышками. Пробы анализируют в день их отбора. При невозможности быстрого анализа пробы хранят в определенных условиях, описанных в методиках.

Подготовка почв для анализа. Образцы почв должны доставляться с мест обследования в лабораторию для анализа в воздушно-сухом состоянии. Если образцы почв прибыли с объектов наблюдения недостаточно сухими, их расстилают на столах и просушивают до воздушно-сухого состояния.

Для получения средней пробы образец почвы раскладывают равномерным слоем в виде прямоугольника и делят на четыре части по диагоналям. Две противоположные части берут для анализа, а две другие откладывают на хранение. Отобранную среднюю пробу почвы взвешивают и затем пропускают через сито с диаметром отверстия в 1 мм. Почву, которая не пройдет через сито, переносят в фарфоровую ступку и растирают деревянным пестиком или пестиком с резиновым наконечником. Растираются только почвенные комочки. Остающиеся камни, крупный и мелкий хрящ собирают вместе, взвешивают и рассчитывают процентное содержание хряща в данном образце.

Просеянную через сито почву тщательно перемешивают и складывают в коробку, на которую наклеивается этикетка с указанием номера разреза, глубины взятия образца, фамилии взявшего пробу, года и места взятия образца. Такая же этикетка кладется в коробку с почвой.

Далее проводят общее исследование почв на содержание тех компонентов, которые в различных количествах присутствуют в почве и не являются токсикантами, однако их содержание определяет саму основу почвы – ее плодородие. В качестве примера приводится методика определения гигроскопической воды, pH и воднорастворимых веществ в почве.

1.2.2. Определение воднорастворимых веществ, гигроскопической воды и pH водной вытяжки почвы

Определение гигроскопической воды. В тарированном бюксе взвешивают с точностью до 0,001 г 5 г воздушно-сухой почвы и сушат в термостате при температуре 105° С в течение 6 часов. Бюкс с высушенной почвой взвешивают. Потеря в массе бюкса выражает количество воды во взятой навеске почвы.

Анализ водной вытяжки является одним из основных приемов при химическом исследовании засоленных почв, а также при изучении динамики некоторых питательных элементов почвы. Существует много различных вариантов приготовления водных вытяжек. Наиболее распространенная методика получения водной вытяжки следующая: отношение массы почвы к массе воды равно 1:5, взбалтывание 3 мин и фильтрование. При полном анализе водной вытяжки обычно определяют: плотный остаток, щелочность нормальных карбонатов и бикарбонатов, Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , R_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , нитриты, нитраты, органическое вещество, pH.

Чаще в водной вытяжке определяют лишь плотный остаток, щелочность нормальных карбонатов и бикарбонатов, Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Выполнение определения. 100 г почвы помещают в банку с притертой пробкой и заливают 500 см³ воды, лишенной углекислоты. Банку закрывают пробкой и, переворачивая, встряхивают в течение 3 мин, после чего фильтруют. При сильно засоленных почвах достаточно брать 50 г почвы и 250 см³ воды.

Фильтрование водных вытяжек часто представляет большие затруднения. Если почва богата растворимыми солями и не имеет щелочной реакции, фильтрование идет быстро, вытяжка получается без опалесценции. Когда почва бедна растворимыми солями или имеет щелочную реакцию, минеральные коллоидные частицы почвы легко могут проходить через фильтр, засорять его и замедлять фильтрование. Поэтому водную вытяжку лучше фильтро-

вать через складчатый фильтр из плотной бумаги. На фильтр наливают вытяжку вместе с почвой, чтобы задержать прохождение через фильтр коллоидных частиц. Первые порции вытяжки (25-50 см³) рекомендуется вообще отбрасывать. Следующие порции вытяжки приходится перефильтровывать несколько раз, пока фильтрат водной вытяжки не будет прозрачным.

Если при перефильтровывании не удастся получить прозрачную вытяжку, рекомендуется употреблять двойной фильтр. Воронку желательно брать такую, чтобы на ней поместилась вся водная суспензия. Обыкновенно для этого требуется воронка диаметром 15 см. Когда вытяжка полностью отфильтруется, можно приступить к анализу. Определяют рН водной вытяжки потенциометрическим методом (индикаторный электрод – стеклянный, электрод сравнения – хлорсеребряный).

Перед проведением анализа водной вытяжки следует сделать качественную пробу на содержание в ней Cl^- , SO_4^{2-} и Ca^{2+} . Это даст возможность правильно выбрать объем вытяжки для анализа отдельных компонентов. Если реакция на Cl^- , SO_4^{2-} и Ca^{2+} дает слабую муть, надо брать объем вытяжки для анализа возможно больший, например, для определения щелочности и хлора – по 50 см³, для SO_4^{2-} – 50-100 см³, а для определения кальция и магния – не меньше 100 см³.

Трудно выбрать объем вытяжки для анализа, когда в ней солей настолько много, что качественная проба дает обильные осадки. В таких случаях для определения хлора приходится брать 1-5 см³, для SO_4^{2-} – 10 см³, а для определения Ca^{2+} и Mg^{2+} и плотного остатка – только 10-25 см³.

При очень концентрированных растворах водной вытяжки или грунтовой воды удобно приготовить разведенный раствор 1:10 или 1:20 и производить анализ этой разведенной вытяжки. При расчете необходимо принять во внимание сделанное разведение.

Определение общей суммы воднорастворимых веществ. 25-50 см³ водной вытяжки выпаривают в тарированном сушильном стаканчике или в платиновой чашке на водяной бане. Тщательно обтерев снаружи стаканчик фильтровальной бумагой, сушат его в течение 3 часов в термостате при температуре 105°, после чего охлаждают на эксикаторе, взвешивают стаканчик с осадком и рассчитывают количество сухого плотного остатка, приходящегося на 100 г высушенной почвы.

Определение щелочности водной вытяжки (от нормальных карбонатов). К 25-50 см³ водной вытяжки в конической колбочке емкостью 100 см³ прибавляют 1-2 капли раствора фенолфталеина. Окрашивание жидкости в розовый цвет означает, что в ней присутствуют нормальные карбонаты; в этих случаях жидкость титруют 0,02 н. раствором серной кислоты до исчезновения окраски. Титрование надо производить по возможности скорее после взятия пробы, чтобы избежать добавочного насыщения вытяжки углекислотой воздуха. Предположим, что на титрование 50 см³ водной вытяжки затрачено 2 см³ 0,02 н. раствора серной кислоты. При титровании по фенолфталеину карбонатная форма щелочности переводится в бикарбонатную. Таким образом, при данном способе анализа оттитровывается половина количества карбонатов; следовательно, на все количество нормальных карбонатов (50 см³ водной вытяжки) затратится не 2, а 4 см³ 0,02 н. раствора серной кислоты. 1 см³ 0,02 н. раствора серной кислоты соответствует 0,0006 г CO_3^{2-} ; таким образом, количество нормальных карбонатов (в г на 100 г высушенной почвы) будет равно:
$$\frac{4 \cdot 0,00060 \cdot 100}{10} \cdot \alpha,$$
 так как 50 см³ вытяжки соответствуют 10 г почвы (α – переводной коэффициент на высушенную почву).

Определение общей щелочности водной вытяжки. После прибавления фенолфталеина, если в почве не оказалось нормальных карбонатов или они были оттитрованы до бикарбонатов, в ту же колбочку с водной вытяжкой прибавляют 2 капли раствора метилоранжа и продолжают титровать той же кислотой до появления едва заметной розовой окраски. Титрование необходимо вести при наличии другой колбочки такого же размера с таким же количеством вытяжки и метилоранжа. Обе колбочки должны стоять рядом на листе белой бумаги. При титровании надо сравнивать окраски жидкостей в обеих колбочках и, как только отте-

нок в колбочке, к которой приливалась кислота, изменится по сравнению с оттенком контрольной колбочки (слегка порозовеет), заканчивают титрование.

Все количество кислоты, пошедшей на титрование в присутствии фенолфталеина и метилоранжа, будет соответствовать общей щелочности взятого для анализа количества водной вытяжки; эти данные выражают в концентрациях HCO_3^- .

Пример расчета. Всего на титрование 50 см^3 водной вытяжки израсходовано 5 см^3 0,02 н. раствора серной кислоты. 1 см^3 этой кислоты соответствует $0,00122 \text{ г HCO}_3^-$. Общая щелочность y в таком случае составит (в г на 100 г высушенной почвы):

$$y = 0,00122 \cdot 5 \cdot 100 \cdot \alpha / 10 .$$

Следует обязательно делать контрольное определение щелочности дистиллированной воды и вносить соответствующую поправку.

Определение воднорастворимого хлорид-иона. При определении хлорид-иона титрованием AgNO_3 требуется нейтральная реакция. Поэтому хлорид-ион определяется в той вытяжке, в которой было произведено титрование общей щелочности. Если из-за большого содержания хлора в водной вытяжке объем, взятый для определения щелочности, слишком велик, то берут меньший объем и нейтрализуют взятую вытяжку $0,02 \text{ н.}$ раствором H_2SO_4 в присутствии метилоранжа до розоватого окрашивания. Затем прибавляют к титруемому раствору 1 см^3 10 %-го раствора хромовокислого калия и титруют $0,02 \text{ н.}$ раствором AgNO_3 до появления красноватой окраски. Для контроля при титровании берут колбочку с таким же количеством водной вытяжки и 1 см^3 10 %-го раствора K_2CrO_4 для сравнения окраски жидкостей в обеих колбочках.

Умножая количество см^3 израсходованного раствора AgNO_3 на $0,00071$, получают содержание хлорид-ионов во взятом для анализа количестве водной вытяжки. Затем пересчитывают содержание хлорид-ионов на 100 г высушенной почвы.

Определение воднорастворимой серной кислоты. Если взятый для определения серной кислоты объем водной вытяжки слишком велик, то его упаривают примерно до 50 см^3 . Вытяжку подкисляют 10 %-ым раствором соляной кислоты, доводят до кипения, и в кипящем состоянии осаждают сульфаты кипящим 10 %-ым раствором хлорида бария; кипятят несколько минут и оставляют в теплом месте на 12-18 часов. Проконтролировав полноту осаждения, раствор фильтруют через плотный беззольный фильтр (синяя лента), осадок промывают горячей водой, подкисленной тем же раствором соляной кислоты, до исчезновения в промывных водах реакции на барий (проба с серной кислотой и кипячением). Далее осадок с фильтром переносят во взвешенный тигель, просушивают и озолотят фильтр на электрической плитке. После озолотения прокалывают осадок в муфеле при температуре $\sim 600^\circ \text{C}$ до постоянной массы. Масса полученного сернистого бария, помноженная на $0,411$, даст количество сульфат-иона в граммах во взятом для анализа количестве водной вытяжки. Полученный результат пересчитывают на 100 г высушенной почвы.

Определение воднорастворимого кальция. Перед определением кальция необходимо провести пробу на присутствие в водной вытяжке полуторных окислов. Если водную вытяжку готовят из кислых почв, присутствие в вытяжке полуторных окислов вполне вероятно. В таких случаях к $50-100 \text{ см}^3$ водной вытяжки прибавляют 1-2 капли раствора метилового красного и, если раствор имеет красный цвет, выделяют полуторные окислы 10%-ым раствором аммиака. Фильтр промывают несколько раз 1 %-ым горячим раствором азотнокислого аммония с 1-2 каплями 10 %-го аммиака до желтой окраски с метиловым красным.

Если водную вытяжку готовят из карбонатных почв, то при существующей в этих почвах щелочной реакции трудно ожидать наличия полуторных окислов. Но пробу на содержание R_2O_3 необходимо сделать ввиду растворимости оксида алюминия в щелочной среде, для чего вытяжку подкисляют 10 %-ым раствором HCl и в присутствии метилового красного прибавляют 10 %-ый раствор аммиака до щелочной реакции.

После выделения полуторных окислов щелочную водную вытяжку подкисляют 10 %-ым раствором уксусной кислоты до розового окрашивания по метиловому красному, при-

бавляют 2-3 г сухого хлорида аммония и осаждают кальций насыщенным раствором щавелевокислого аммония, прибавляя горячий раствор каплями в кипящую анализируемую водную вытяжку. После 4-часового отстаивания в теплом месте раствор пропускают через фильтр диаметром 7-9 см (синяя лента). Осадок щавелевокислого кальция промывают теплой водой с несколькими каплями 10 %-го раствора аммиака до отрицательной реакции на щавелевую кислоту (проба с AgNO_3 без подкисления азотной кислотой). Затем щавелевокислый кальций растворяют в 5 %-ом растворе горячей серной кислоты и титруют 0,05 н. раствором KMnO_4 . 1 см³ 0,05 н. раствора перманганата соответствует 0,001 г кальция. Полученный результат пересчитывают на 100 г высушенной почвы.

Определение воднорастворимого магния. После выделения кальция и промывания осадка от хлорид-ионов собирается не менее 150-200 см³ фильтрата. Его упаривают до 100 см³. Затем уксуснокислый раствор нейтрализуют 10 %-ым раствором аммиака, подкисляют 10 %-ым раствором соляной кислоты, прибавляют 5-10 см³ 10 %-го раствора фосфорнокислого натрия и доводят до кипения. После этого нейтрализуют раствор до щелочной реакции 10 %-ым раствором аммиака, а затем прибавляют 15-20 см³ концентрированного раствора аммиака и оставляют на 18-36 часов. Если ожидается выделения большого количества магния, раствор перед его осаждением не следует сильно концентрировать. Аммиак также рекомендуется прибавлять осторожно, небольшими порциями, чтобы избежать выпадения гидроксида магния. Если магний выпал в этой форме, осадок следует растворить в концентрированной соляной кислоте при нагревании, затем пересадить магний вновь, то есть избыток соляной кислоты нейтрализовать аммиаком, подкислить соляной кислотой, прибавить 5-10 см³ фосфорнокислого натрия, осторожно довести до щелочной реакции 10 %-ым раствором аммиака, а потом так же осторожно прибавить 15-20 см³ концентрированного раствора аммиака.

Если раствор при осаждении магния становится мутным от прибавления аммиака, или в растворе появляются хлопья, характерные для полуторных окислов, то это показывает, что полуторные окислы не были полностью выделены. В таких случаях магний осаждают нельзя, и для его определения надо взять новую порцию вытяжки, удалить полуторные окислы, осадить кальций, выделить его и затем осадить магний. Бывают случаи, когда магний выпадает в виде кристаллического осадка фосфоринокислого аммоний-магния и гидроксида магния одновременно. В таких случаях лучше отфильтровать полученный осадок магния, затем растворить его в горячем 10 %-ом растворе соляной кислоты и вновь осадить магний фосфорнокислым натрием.

Массу осадка $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, полученного после прокаливания соли магния, умножают на 0,218, получают массу магния во взятом для определения количестве водной вытяжки. Полученные данные пересчитывают на 100 г высушенной почвы.

Комплексометрический метод определения кальция и магния в вытяжке. К определенному объему водной вытяжки, подогретой до 60-70° С, в случае необходимости разведенной водой до 50-100 см³, прибавляют 5 см³ аммиачного буферного раствора, 10-15 мг индикатора эриохрома черного Т и титруют 0,01 н. раствором трилона Б до перехода вишнево-красной окраски в голубую.

Расчет суммы концентраций (х) кальция и магния (в мг-экв на 100 г высушенной почвы) производят по формуле:

$$x = \frac{V \cdot 0,01 \cdot K \cdot 100}{g} \cdot \alpha,$$

где V – количество трилона Б, пошедшее на титрование, см³; 0,01 – нормальность раствора трилона; g – навеска почвы, соответствующая количеству вытяжки, взятой на титрование; K – поправка к титру трилона Б; α – переводной коэффициент на высушенную почву.

Определение кальция в водной вытяжке. Определенный объем водной вытяжки помещают в коническую колбу емкостью 250 см³, при необходимости разбавляют водой до 50-100 см³, прибавляют 2 см³ 2 н. раствора едкого натра, вносят на кончике ножа мурексид и титруют 0,01 н. раствором трилона Б до перехода ярко-пурпуровой окраски анализируемого раствора в лиловую. Титрование рекомендуется вести со свидетелем. Расчет содержания кальция (в мг-экв) ведут по формуле $\frac{V \cdot 0,01 \cdot K \cdot 100}{g} \cdot \alpha$, с теми же значениями членов урав-

нения, как и при определении суммы кальция и магния.

Содержание магния в водной вытяжке рассчитывают по разности между суммой кальция и магния и содержанием кальция (в мг-экв на 100 г высушенной почвы).

В случае необходимости влияние меди устраняют прибавлением 2 %-го раствора Na₂S; мешающее влияние марганца устраняют внесением солянокислого гидросиламина.

1.3. Донные отложения [9]

Донные отложения добывают грунтовой трубкой и отбирают пробу с достаточной для анализа массой (20-25 г) из верхней части керна. При невозможности работы с трубкой или в отсутствие таковой грунт поднимают дночерпателем, осторожно переносят содержимое, стараясь не нарушить стратификацию, в плоскую посуду и отбирают пробу из центральной самой верхней части образца. При невозможности произвести обработку пробы на месте, ее помещают в чистую склянку (банку) и консервируют концентрированной HCl из расчета 5 см³ на 100 см³ грунта. В таком виде пробу можно сохранять около месяца. Вместе с тем, более желательно проводить предварительную обработку грунта сразу после его отбора.

1.4. Воздух [10-11]

Отбор пробы является весьма ответственным этапом анализа.

Аналитику, приступающему к отбору пробы, должно быть известно: 1) в каком агрегатном состоянии находится определяемое вещество в воздухе; 2) какие вещества сопутствуют ему; 3) кратковременно или непрерывно поступление основного токсического вещества в воздух.

Отбор проб воздуха для определения содержания в нем очень малых концентраций вещества производится большей частью аспирационным способом, основанным на протягивании известного объема воздуха через ту или иную поглотительную среду. Вещества в газо- и парообразном состоянии улавливают из воздуха жидкими поглотительными средами, в которых определяемое вещество или растворяется, или химически связывается. При этом должна быть обеспечена достаточная эффективность поглощения, которая тем больше, чем длительнее и теснее контакт между поглощаемым веществом и поглотительной средой. Это достигается максимальным распылением газового пузырька и удлинением пути прохождения его через раствор.

Длительность контакта выражается в скорости протягивания воздуха, которая не должна быть произвольной. Скорость устанавливается заранее экспериментально и рекомендует-ся для каждого метода отдельно.

Скорость аспирации анализируемого воздуха через жидкие поглотительные среды ограничена и не превышает 50 дм³/ч. Возможность проскока улавливаемой примеси из воздуха может быть учтена присоединением к основному поглотительному прибору контрольного, который в таких случаях анализируется отдельно.

Аспирация анализируемого воздуха через поглотительные среды производится чаще всего водяными аспираторами разной емкости, измеряющими одновременно объем протянутого воздуха. Реже применяются электрические аспирационные приборы-электроаспираторы.

Конструкция поглотительных приборов играет значительную роль в эффективности поглощения парогазовых смесей и высокодисперсных аэросистем жидкими поглотительными средами. Поглотительные приборы со стеклянными пористыми пластинками обладают наибольшей поглощающей способностью.

Эффективность поглощения парогазовой смеси в значительной мере зависит от применяемой поглотительной среды. Особенно высокой поглощающей способностью обладают твердые зерненные сорбенты с большей активной поверхностью – силикагель, алюмогель, активный уголь и др. Эти сорбенты получают все большее применение в практике санитарно-химического анализа воздушной среды. Весьма быстрым и эффективным является отбор проб путем протягивания воздуха через псевдосжиженный слой сорбента, благодаря активному перемешиванию последнего с газопаровой фазой. Небольшое сопротивление псевдосжиженного слоя позволяет доводить скорость протягивания воздуха до 15-20 дм³/мин. Для отбора проб протягиванием исследуемого воздуха через псевдосжиженный слой сконструированы специальные поглотительные приборы.

Для улавливания из воздуха высокодисперсных аэрозолей – дымов, туманов и пыли применяются различные фильтрующие волокнистые материалы, из которых наибольшей задерживающей способностью обладают фильтры из перхлорвиниловой ткани (ФПП-15) и бумажные безольные фильтры (синяя или белая лента). Фильтры в виде диска закладывают в металлический или плексигласовый патрон. Скорость протягивания через них воздуха практически неограничена и определяется мощностью аспирационного прибора.

Для протягивания воздуха через фильтрующие материалы применяют электроаспирационные приборы различной конструкции, обладающие достаточной мощностью и обеспечивающие необходимую скорость протягивания воздуха.

Кроме аспирационного способа отбора проб в тех случаях, когда метод анализа позволяет ограничиться небольшим объемом воздуха, пробы отбираются в бутылки емкостью 2-3 дм³ или газовые пипетки. Заполнение их исследуемым воздухом может осуществляться несколькими способами: 1) выливанием жидкости (воды или солевого раствора), которой перед отбором пробы заполняют доверху бутылку или газовую пипетку; 2) способом обмена, заключающимся в продувании через сосуд 10-кратного объема исследуемого воздуха; 3) вакуумным способом. В ряде случаев удобно производить отбор проб в резиновые камеры, в которые исследуемый воздух накачивается при помощи ручного насоса.

Руководствуясь задачей исследования и чувствительностью выбранного метода определения токсичной примеси в воздухе, применяют тот или иной способ отбора пробы.

При определении микроэлементов в твердых частицах, содержащихся в воздухе, обычно используют фильтрацию. При анализе атмосферных аэрозолей прокачивают воздух через фильтры «Ватман», «Миллипор», «Тайо», стекловолокнистые и графитовые материалы, фильтрующие ткани с различным размером пор. Иногда отбираемая проба составляет значительный объем. В ряде случаев концентрирование является стадией анализа.

Микроэлементы, находящиеся в воздухе в газообразной или парообразной форме, концентрируют с использованием адсорбции. Так, для концентрирования ртути и ее соединений из воздуха пригодны различные способы: твердые частицы выделяют на мелкопористых фильтрах; хлориды ртути – на 3 %-ом SE-30, нанесенном на обработанный хлористым водородом хромосорб; соли метил-ртути(II) – на хромосорбе, обработанном раствором щелочи; пары ртути выделяют на покрытых серебром стеклянных шариках, диметилртуть – на покрытых серебром и платиной стеклянных шариках. Распространена и сорбция ртути из воздуха на золотой проволоке или платине, или на носителе с нанесенным слоем золота. Последний способ используется при атомно-флуоресцентном определении ртути в воздухе.

Эффективность адсорбционного концентрирования повышается, если применяют поглотитель с пористой пластиной, обеспечивающей большую поверхность контакта фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пробоотбор и пробоподготовка при мониторинге объектов окружающей среды является первым и важнейшим звеном исследования наличия тех или иных токсикантов в природных средах. Несоблюдение пусть даже незначительных условий пробоотбора и пробоподготовки может привести не только к единичным ошибочным результатам. Здесь следует опасаться накопления ошибочно полученного статистического материала за какой-то определенный промежуток времени. Часть анализов, таких как рН, биологическое и химическое поглощение кислорода и ряд других лучше проводить на месте отбора проб, а не в стационарной лаборатории.

Следует особо подчеркнуть, что несмотря на обилие приемов и рекомендаций, методы пробоподготовки, приведенные в данной главе, являются надежными, ими пользуются во всех химических и экологических лабораториях.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ I

1. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988.
2. Концентрирование следов органических соединений /Под ред. Н.М. Кузьмина. М.: Наука, 1990.
3. ГОСТ 24481-80. Вода питьевая. Отбор проб.
4. ГОСТ 2761-84. Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила отбора.
5. ГОСТ 17.1.5.5.04.81. Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод.
6. Моросанова С.А., Прохорова Г.В., Семеновская Е.Н. Методы анализа природных и промышленных объектов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988.
7. Агрохимические методы исследования почв /Под ред. А.В. Соколова, Д.Л. Аскинази. М.: Наука, 1965.
8. Арникушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970.
9. Методические указания по определению загрязняющих веществ в морских донных отложениях /Под ред. С.Г. Орадковского. М.: Гидрометеоздат, 1979.
10. Руководство по контролю загрязнения атмосферы: РД 52.04.186-89. М.: Госкомитет СССР по метеорологии, 1991.
11. ГОСТ 17.2.4.02-81 Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ. М.: Изд-во стандартов, 1981.

ГЛАВА II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

2.1. Определение токсичных элементов в воде, почве и донных отложениях

2.1.1. Бериллий

2.1.1.1. Определение бериллия в воде

2.1.1.1.1. Атомно-абсорбционный метод [1]

Принцип метода. Определение основано на селективном поглощении УФ-излучения при длине волны 234,9 нм атомами бериллия при непламенной атомизации в графитовой кювете.

Нижний предел обнаружения $0,0001 \text{ мг/дм}^3$, точность измерения $\pm 10 \%$; измеряемые концентрации от $0,0002$ до $0,04 \text{ мг/дм}^3$.

Предельно допустимая концентрация в воде $0,0002 \text{ мг/дм}^3$, класс опасности 1.

Аппаратура и реактивы. Атомно-абсорбционный спектрофотометр. Графитовая кювета с пультом управления, снабженная водяным охлаждением и подачей газа. Азотная кислота (х.ч.), пл. $1,4 \text{ г/см}^3$. Сульфат бериллия ($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Исходный стандартный раствор, содержащий $1,0 \text{ мг/см}^3$ бериллия, готовят растворением $1,9654 \text{ г}$ сульфата бериллия в бидистиллированной воде в мерной колбе емкостью 100 см^3 . Добавляют $0,1 \text{ см}^3$ азотной кислоты пл. $1,4 \text{ г/см}^3$ и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Раствор устойчив в течение года.

Рабочие стандартные растворы, содержащие $0,01$; $0,005$; $0,0025$; $0,001$; $0,0005$; $0,0002 \text{ мг/см}^3$ бериллия готовят из стандартного раствора соответствующим разбавлением его дистиллированной водой.

Выполнение определения. Включают атомно-абсорбционный спектрофотометр с графитовой кюветой, устанавливают щель, длину волны, юстируют прибор (лампу), включают пульт управления кюветой, регулируют подачу воды для охлаждения по прилагаемой к прибору инструкции. Спектрофотометр выводят на следующий режим: расход газа-носителя (азот) – $1,5 \text{ дм}^3/\text{мин}$; ширина щели – $0,1 \text{ мм}$; температура 1-й фазы (сушка 30 с) – 110°C , 2-й фазы (озоление 50 с) – 250°C , 3-й фазы (атомизация 15 с) – 2500°C ; дожиг 4 с – 2700°C .

Открывают крышку кюветы и в трубку вводят 50 мкл стандартного раствора, содержащего $0,01 \text{ мг/см}^3$ бериллия. Для ориентировочного определения концентрации бериллия в исследуемой воде и правильности работы прибора вводят по 50 мкл стандартных растворов бериллия других концентраций в пробу с интервалом не менее $2-3 \text{ мин}$. Вводят также и бидистиллированную воду для установления фона. По пику исследуемой пробы по сравнению с пиками стандартов ориентировочно оценивают концентрацию бериллия. Если концентрация велика (зашкаливание самописца), пробу разбавляют бидистиллированной водой.

В три пробирки наливают по 5 см^3 пробы. В первую пробирку добавляют 5 см^3 бидистиллированной воды, во вторую – $2,5 \text{ см}^3$ воды и $2,5 \text{ см}^3$ стандартного раствора, концентрация бериллия в котором ориентировочно близка к концентрации бериллия в пробе, в третью пробирку добавляют 5 см^3 стандартного раствора той же концентрации. Поочередно вводят в прибор по 50 мкл растворов из каждой пробирки, анализируя каждый раствор не менее 3 раз, за окончательный результат принимают среднее значение. По полученным результатам строят график, откладывая на ось ординат высоту пика (за вычетом фона), а по оси абсцисс – концентрацию бериллия (мг/см^3). По оси абсцисс в обе стороны от оси ординат откладывают отрезки, соответствующие концентрациям внесенных добавок. Точки на графике, соответствующие содержанию бериллия в первой, второй и третьей пробирках, соединяют прямой, которую продолжают до пересечения с осью абсцисс. Отрезок оси абсцисс, слева от оси

ординат, соответствует концентрации бериллия в первой пробирке. Удвоив эту концентрацию, находят концентрацию бериллия в пробе.

2.1.1.1.2. Химико-атомно-эмиссионный метод [2]

Принцип метода. Метод основан на экстракции бериллия в присутствии трихлорацетат-ионов диантипирилметаном в дихлорэтано в виде комплекса внедрения и дальнейшем атомно-эмиссионном определении.

Аппаратура и реактивы. Спектрограф ИСП-30; фотопластинки (тип П, чувствительность-13 ед. ГОСТ); источник возбуждения – генератор ДГ-2; термостат; хлороформ (фармакопейный); дихлорэтан ч.д.а.; диантипирилметан (ДАМ) ч.д.а. (ТУ 6-09-3855-77); нитрат бериллия, ч.д.а.; хлорид меди х.ч.; кислота серная х.ч.; трихлоруксусная кислота, ч.д.а.; сульфат железа х.ч.

Выполнение определения. Анализируемый раствор (10 см³), содержащий не менее 0,012 мкг бериллия, и элементы основы, включая железо (III) (в пересчете на металл – 0,1 г), количественно переносят в делительную воронку, создают кислотность 0,05 М по H₂SO₄, 0,5 М концентрацию трихлорацетат-ионов при общем объеме водной фазы 20–1000 см³ и экстрагируют элементы основы последовательно 20 и 10 см³ 0,1 М раствора ДАМ в хлороформе. Органическую фазу отделяют, а водную промывают чистым растворителем (7–10 см³) и экстрагируют бериллий 10 и 5 см³ 0,05 М раствора ДАМ в дихлорэтано. Экстракт с бериллием количественно переносят в тигель, вводят графитовый порошок (0,05 г), элемент сравнения (50 мкгВа) и содержимое тигеля упаривают в термостате при 85–100° С. После озольнения и прокалывания в муфеле (500° С) вводят 0,05 г CuCl₂, перемешивают, набивают смесь в кратеры двух графитовых электродов и регистрируют спектры на фотопластинках с использованием спектрографа ИСП-30. Источником возбуждения служит дуга переменного тока (генератор ДГ-2). Условия регистрации: ширина щели 0,01 мм, ток 8 А, межэлектродный промежуток 3 мм, экспозиция 40 с. В полученных спектрах измеряют почернение наиболее чувствительной линии бериллия с длиной волны 234,86 нм по отношению к прилегающему фону. Бериллий определяют по градуировочному графику, который строится в координатах ΔS-IgC, где ΔS – интенсивность почернения, C – концентрация бериллия. Градуировочный график описывается уравнением:

$$\Delta S = 0,56 \cdot \text{Ig}C_{\text{Be}} + 2,44$$

Для построения градуировочного графика в серию делительных воронок вносят 0,00; 0,05; 0,10; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8; 1,00 см³ 10⁻³ М раствора нитрата бериллия, 2 см³ 1 М раствора сульфата железа, далее проводят все операции по методике, описанной выше.

2.1.1.1.3. Флуориметрический метод [14]

Принцип метода. Определение основано на реакции бериллия с морном с образованием соединения, флуоресцирующего при 465 нм.

Определению бериллия мешают ионы, образующие в щелочной среде нерастворимые гидроксиды. Их влияние устраняют с помощью трилона Б, а влияние кремния устраняют в ходе определения бериллия.

Нижний предел обнаружения 0,005 мг/дм³, точность измерения ±25 %, измеряемые концентрации 0,005–1 мг/дм³.

Аппаратура и реактивы. Спектрофотометр с приставкой для флуориметрии и лампой накалывания с вольфрамовой нитью и монохроматором; потенциометр; кюветы из кварцевого стекла; колонка стеклянная диаметром 1,5 см, высотой 15 см с крапом и пористой пластинкой (вместо пористой пластинки можно использовать стеклянную вату).

Серная кислота пл. 1,84 г/см³ и 0,05 М раствор; хлороводородная кислота, пл. 1,19 г/см³ и разбавленная (1:1); хлорид олова ч; гидроксид натрия 40, 10 и 8 %-ый раствор; пероксид

водорода, 30 %-ый раствор; пентаметоксиловый красный, 0,1 %-ый раствор в этаноле; морин, (0,02 г растворяют в 100 см³ ацетона); этанол 96 %; уксусная кислота 1 М раствор; ацетат натрия 1 М раствор (растворяют 136 г CH₃COONa·3H₂O в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1000 см³).

Ацетатный буферный раствор с pH 5,5. Разбавляют 176 см³ 1 М раствора ацетата натрия дистиллированной водой до 950 см³ и прибавляют 24 см³ 1 М раствора уксусной кислоты. С помощью стеклянного электрода контролируют pH раствора. При необходимости доводят pH до 5,5, добавляя раствор ацетата натрия или уксусную кислоту, затем доводят объем дистиллированной водой до 1000 см³.

Трилон Б 0,2 М раствор. Растворяют 74,42 г трилона Б в воде в мерной колбе емкостью 1000 см³.

Стабнат натрия (стабилизирующий раствор). Растворяют 1,6 г SnCl₂·2H₂O в небольшом количестве воды. Слегка мутный раствор вливают по каплям при постоянном перемешивании в 30 см³ охлажденного 8 %-го раствора NaOH. Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 50 см³ и доводят объем до метки водой.

Сульфат хицина. 0,0075 г сульфата хицина растворяют в мерной колбе емкостью 1000 см³ в 0,05 М растворе серной кислоты.

Силикагель S3, фракция 0,15-0,3 мм. Силикагель при нагревании промывают HCl разбавленной (1:1) отдельными порциями до отрицательной реакции на Fe³⁺, а затем водой не менее 10 раз, и заливают ацетатным буферным раствором с pH 5,5. После тщательного перемешивания смеси контролируют pH раствора над силикагелем, доводя его до 5,5 путем добавления разбавленных растворов гидроксида натрия или уксусной кислоты. Обработанным силикагелем заполняют колонку до высоты 8 см и снова приливают 50 см³ буферного раствора. После использования силикагель регенерируют, промывая его 10 см³ HCl пл. 1,19 г/см³ в течение 5 мин, затем 20-10 см³ воды и обрабатывают ацетатным буферным раствором как описано выше.

Сульфат бериллия (BeSO₄·4H₂O) х.ч.

Исходный стандартный раствор, содержащий 0,01 мг/см³ бериллия. Растворяют 0,1964 г сульфата бериллия в мерной колбе емкостью 1000 см³ в дистиллированной воде.

Рабочий стандартный раствор, содержащий 0,001 мг/см³ бериллия готовят соответствующим разбавлением основного стандартного раствора водой.

Градуировочный график. В мерные колбы емкостью 200 см³ вносят 0, 1,00, 2,00, 4,00, 10,0, 15,0, 20,0 см³ рабочего стандартного раствора бериллия и разбавляют водой до метки. Содержание бериллия в растворах; 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,05, 0,075, 0,10 мг/дм³.

К 100 см³ каждого стандарта приливают 25 см³ 1 М раствора ацетата натрия и 30 см³ 0,2 М раствора трилона Б, и продолжают обработку, как при анализе пробы. По полученным средним данным строят график зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации бериллия (мг/дм³).

Выполнение определения. Пробу воды, содержащую не менее 1 мкг бериллия упаривают в стакане на песочной бане до минимального объема, прибавляют несколько капель 30 %-го раствора пероксида водорода и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток смачивают концентрированной хлороводородной кислотой и через 10 мин растворяют в 100 см³ горячей воды. После тщательного перемешивания раствор фильтруют через бумажный фильтр (синяя лента) в мерную колбу емкостью 200 см³. Осадок кремниевой кислоты на фильтре промывают несколькими порциями горячей воды. Промывные воды присоединяют к фильтрату. После охлаждения раствор в мерной колбе доводят до метки водой и перемешивают.

Переносят 100 см³ фильтрата в стакан емкостью 200 см³, приливают 25 см³ 1 М раствора ацетата натрия и 30 см³ 0,2 М раствора трилона Б. Раствор пропускают через колонку с силикагелем со скоростью 2-3 см³/мин. Стакан ополаскивают небольшими порциями воды, которую также пропускают через колонку. Колонку промывают 150 см³ воды и элюат отбра-

сывают. Затем стакан ополаскивают 5 см³ разбавленной хлороводородной кислотой (1:1). Последнюю пропускают через колонку, а элюат собирают в мерную колбу емкостью 100 см³. Далее колонку промывают водой, и эту воду сливают в колбу с элюатом, чтобы общий объем его составлял примерно 80 см³. К элюату добавляют несколько капель пентаметоксилового красного. Содержимое нейтрализуют 40 %-ым раствором гидроксида натрия до изменения окраски и подщелачивают 4 см³ 10 %-го раствора NaOH. К щелочному раствору приливают 2 см³ раствора станината натрия и, после перемешивания, 2 см³ раствора морина. Доводят объем дистиллированной водой до метки, перемешивают и флуориметрируют при $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм и $\lambda_{\text{фл}}=465$ нм относительно раствора сульфата хинина. Содержание бериллия находят по градуировочному графику.

Расчет. Концентрацию бериллия в воде (с, мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$c = a \cdot 200 / V,$$

где а – содержание бериллия, найденное по градуировочному графику, мг/дм³; V – объем воды, взятой для упаривания, см³.

2.1.2. Молибден, хром

2.1.2.1. Определение молибдена в почве

2.1.2.1.1. Фотометрический метод [4]

Принцип метода. Метод основан на получении молибден-роданидного комплекса, окрашенного в оранжево-желтый цвет, образующегося в кислой среде в присутствии роданида калия и восстановителя (хлорида олова). Определение проводится на ФЭК или спектрофотометре после экстрагирования полученного комплекса органическим растворителем (этиловый эфир, изоамиловый спирт, бутиловый спирт и др.).

Аппаратура и реактивы. Фотоколориметр. Хлороводородная кислота, 22 %-ый раствор, 6 н, пл. 1,1 г/см³. Смесь 550 см³ концентрированной HCl и 450 см³ воды перегоняют в дистилляционном стеклянном аппарате. Собирают 500 см³ перегнанной HCl.

Хлорное железо. Навеску 24,2 хлорного железа FeCl₃·6H₂O растворяют в воде, подкисляют 10 см³ 22 %-го раствора HCl и доводят до 1000 см³ водой.

Хлорид олова, 10 %-ый раствор. 10 г соли (х. ч.) растворяют при нагревании в 20 см³ 22 %-го раствора HCl, затем на кончике ножа прибавляют металлическое олово, прикрывают стеклом и нагревают 10-15 мин, затем доводят объем раствора до 100 см³ водой. Каждый раз раствор должен быть свежеприготовленным.

Исходный стандартный раствор, содержащий 1,0 мг/см³ молибдена. Для приготовления используют чистый молибденоокислый аммоний после его перекристаллизации. 5-6 г молибдата аммония прокалывают в муфеле при 450-480° С в течение 60 мин, взвешивают 1,5 г полученного MoO₃, растворяют в 10 см³ 1 М NaOH, прибавляют 10 см³ 22%-го раствора HCl и доводят объем бидистиллятом до 1000 см³.

Рабочий стандартный раствор с содержанием 0,001 мг/см³ молибдена получают соответствующим разбавлением стандартного раствора.

Градуировочный график. Отбирают в ряд мерных колб емкостью 50 см³ 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0 см³ рабочего стандартного раствора молибдена. В каждую колбу приливают по 1 см³ 22 %-го раствора HCl, по 3 см³ хлорного железа, содержащего 5 мг/см³ Fe³⁺. Хорошо перемешивают, приливают по 15 см³ 4 %-го раствора фторида натрия и по 5 см³ 30 %-го раствора нитрата натрия, перемешивают и доводят водой до метки. Дальнейшие операции такие же, как и при определении молибдена в испытуемых растворах. По оптическим плотностям растворов, измеренных при 440-460 нм, строят градуировочный график.

Методика определения. Навеску тонко растертой почвы (2,5- 3,0 г) помещают в термостойкую широкогорлую колбу или стакан емкостью 100 см³, ставят в холодную муфельную печь и прокаливают при температуре 500-550° С не менее 3 часов. После прокаливания в охлажденную колбу или стакан с почвой вносят по 5 см³ концентрированной серной и азотной кислот, 2 см³ H₂O₂ и осторожно нагревают на электроплитке с закрытой спиралью до появления белых паров SO₃, прибавляют еще 3-4 раза азотную кислоту и H₂O₂, выпаривая каждый раз до появления паров SO₃, в конце обработки прибавляют еще 0,5 см³ H₂SO₄ и 3 см³ HNO₃ и выпаривают досуха. Вносят 5 см³ 22 %-го раствора HCl, 2 см³ 35-40 %-го раствора HClO₄ и выпаривают досуха (для удаления хрома в виде паров хромилхлорида и для дополнительного разрушения органических веществ). Дважды добавляют по 5 см³ воды и после каждого приливания выпаривают досуха для удаления образовавшейся нитрозилсерной кислоты. К сухому остатку прибавляют 5 см³ 22 %-го раствора HCl для перевода солей в хлориды и выпаривают досуха. Прибавляют 10 см³ той же кислоты и 10 см³ горячей воды, нагревают и осторожно фильтруют (декантацией) через фильтр «белая лента»; к остатку прибавляют 5-6 раз по 1,5 см³ HCl и 5 см³ горячей воды, каждый раз нагревают, фильтруют и под конец весь остаток переносят на фильтр, промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой (98:2) до отсутствия реакции на железо с роданидом калия. Фильтрат упаривают в той же колбе до объема около 50 см³, переносят в мерную колбу емкостью 50 см³, доводят водой до метки и в алиquotных частях фильтрата определяют молибден.

Аликвотную часть фильтрата после разложения почвы, соответствующую 1,5 г почвы, переносят в мерную колбу емкостью 50 см³, прибавляют 15 см³ 4 %-го раствора фторида натрия (для связывания в комплекс титана, железа и алюминия) и 5 см³ 20 %-го раствора нитрата натрия (для предотвращения восстановления Mo (VI) до более низкой валентности, чем Mo⁵⁺) и доводят водой до метки. Содержимое колбы переносят в делительную воронку емкостью 100 см³, ополаскивают стенки колбы 2-3 см³ воды, которую выливают туда же. Прибавляют 4 см³ 20 %-го раствора роданида калия, перемешивают, прибавляют 3-4 см³ 10 %-го раствора хлорида олова и перемешивают. После полного исчезновения буровато-красной окраски роданида железа приливают 12,5 см³ изоамилового или бутилового спирта. Энергично встряхивают 1 мин, дают жидкостям расслоиться и сливают нижний водный слой, оставляя около 1 см³ его вместе с экстрактом. Экстракт при этом может опять приобрести розовый оттенок от частичного окисления железа в присутствии кислорода воздуха. Поэтому его следует промыть раствором хлорида олова (2 см³ 10%-го раствора хлорида олова + 18 см³ воды). После встряхивания и расслоения жидкости водный слой сливают, а экстракт переносят в кювету фотометра толщиной 3 см. Прибавляют туда же 1 см³ этилового спирта для освобождения от мелких капелек воды, 1-2 капли раствора соли олова и осторожно перемешивают тонкой стеклянной палочкой. После того, как экстракт станет совершенно прозрачным, измеряют оптическую плотность при 440-460 нм. Раствор сравнения – изоамиловый или бутиловый спирт.

2.1.2.2. Определение молибдена в воде

2.1.2.2.1. Фотометрический метод [3]

Принцип метода. Шестивалентный молибден реагирует в кислой среде с дитиолом (4-метил-1,2-димеркаптобензолом) с образованием желто-зеленого комплекса, который можно экстрагировать хлороформом. Интенсивность окраски измеряют при длине волны 660-670 нм. При низком содержании молибдена его соосаждают с осадком MnO(OH)₂. При более высоких концентрациях такую обработку пробы не производят.

Нижний предел обнаружения 2,5 мкг в анализируемом объеме раствора, точность измерения ± 4 %; измеряемые концентрации 0,01-5,0 мг/дм³.

Предельно допустимая концентрация молибдена Mo (VI) в воде 0,5 мг/дм³.

Аппаратура и реактивы. Фотометр любой марки. Серная кислота х.ч., пл. 1,84 г/см³ и разбавленная (1:1); хлороводородная кислота х.ч., разбавленная (1:1); перманганат калия, 3 %-ый раствор; щавелевая кислота, 1,5 %-ый раствор; иодид калия, 0,1 М раствор; тиосульфат натрия, 0,1 М раствор; соль Мора, 10 мг Fe²⁺ в 1 см³ (7 г соли Мора растворяют в 100 см³ 0,05 М раствора серной кислоты); хлороформ перегнанный.

Дитиол: ампулу, содержащую дитиол, нагревают в воде с температурой 40° С, кончик ампулы отламывают щипцами и в стакане емкостью 400 см³ отвешивают 1 г дитиола, затем прибавляют 300 см³ разбавленного раствора гидроксида натрия (1 г/100 см³) с температурой 40° С и раствор быстро охлаждают. Раствор дитиола стабилизируют добавкой 3 см³ концентрированной тиогликолевой кислоты, хорошо перемешивают и разливают по 25-30 см³ в мерные колбы со шлифом емкостью 50 см³. Растворы хранят в холодильнике в темноте. Они устойчивы в течение месяца. Отверстие ампулы с оставшимся дитиолом заливают сургучом и хранят в холодильнике.

Исходный стандартный раствор молибдата аммония, содержащий 0,10 мг молибдена в 1 см³; 0,1843 г (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до 1000 см³. Применяют свежеприготовленный раствор.

Рабочий раствор 1, содержащий 0,01 мг молибдена в 1 см³; 10,0 см³ основного раствора разбавляют 1 М H₂SO₄ до 100 см³.

Рабочий раствор 2, содержащий 0,001 мг молибдена в 1 см³; 10,0 см³ рабочего раствора 1 разбавляют 1 М раствором серной кислоты до 100 см³.

Градуировочный график. В мерные колбы емкостью 100 см³ отбирают по 0,0; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 см³ рабочего раствора 2 и доводят объемы растворов до метки бидистиллятом. Растворы содержат, соответственно, 0,00, 0,01, 0,03, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20 мг/дм³ молибдена. Далее проводят все операции, описанные для выполнения определения, измеряют оптические плотности растворов и строят градуировочный график.

Выполнение определения. А) Соосаждение с MnO(OH)₂. Пробу воды из стеклянной бутылки переливают в мерную колбу емкостью 200 см³. Бутылку ополаскивают сначала 10 см³ разбавленной (1:1) серной кислоты, а затем несколько раз бидистиллятом. Если проба содержит значительное количество ионов кальция, на дне бутылки могут выделяться нерастворимые сульфаты. В таком случае бутылку ополаскивают 5 см³ горячей разбавленной (1:1) HCl и трижды водой. К пробе в мерной колбе прибавляют, по мере необходимости, 0,5-0,7 см³ раствора перманганата калия и раствор нагревают на песочной бане при 60-80° С, тщательно перемешивая его, до выделения и свертывания осадка.

Раствор над осадком должен оставаться всегда окрашенным избытком перманганата. Если раствор обесцвечивается, следует прибавлять по каплям раствор перманганата до устойчивой окраски.

Содержимое колбы тщательно перемешивают, после охлаждения осадок фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента». Колбу и осадок на фильтре промывают несколько раз бидистиллятом. Непосредственно после промывания находящейся на фильтре осадок смывают с фильтра обратно в колбу острой струей воды из промывалки (всего около 100-150 см³). К раствору в колбе добавляют 0,1 объема концентрированной серной кислоты (10-15 см³), нагревают и, при помешивании, приливают раствор щавелевой кислоты до полного растворения осадка. После охлаждения к раствору в колбе вносят 2 см³ 0,1 М раствора иодида калия, тщательно перемешивают и оставляют стоять 20 мин. Затем восстанавливают выделившийся иод 2 см³ 0,1 М раствора тиосульфата натрия (раствор слабо мутнеет от выделенной серы). Спустя 2 мин добавляют в соответствии с объемом раствора 2-3 см³ раствора сульфата железа (II) и аммония. Горло колбы ополаскивают небольшим количеством воды, приливают 3 см³ раствора дитиола, и содержимое колбы энергично встряхивают. Раствор оставляют стоять 30 мин в темноте, затем добавляют 10 см³ хлороформа.

Встряхивают смесь в течение 4-5 мин, при этом экстрагируется комплекс молибдена с дитиолом. После расслоения фаз осторожно сливают из колбы большую часть водного слоя

и остаток переносят в делительную воронку на 100 см³. Хлороформный слой отделяют в небольшую сухую колбу с притертой пробкой, из которой фильтруют хлороформный раствор через сухой фильтр "синяя лента" в кювету. Окраска раствора устойчива приблизительно сутки. Одновременно готовят таким же способом холостую пробу, по сравнению с которой измеряют оптическую плотность при 660-670 нм.

Б) Прямое определение. В мерные колбы емкостью 250 см³ вносят 100 см³ пробы или ее аликвотную часть с содержанием от 1 до 20 мг молибдена в 1000 см³ и объем доводят бидистиллятом до 100 см³. Затем приливают 10 см³ концентрированной серной кислоты, прибавляют 0,75 см³ раствора перманганата калия, тщательно перемешивают и оставляют на 30 мин. Далее раствор обесцвечивают щавелевой кислотой, прибавляя ее по каплям. Горло колбы ополаскивают небольшим количеством воды, 2 см³ 0,1 М раствора иодида калия, перемешивают и через 20 мин восстанавливают выделившийся иод 2 см³ раствора сульфата железа (II) и аммония. Остаток раствора на горле смывают водой и после прибавления 3 см³ раствора дитиола содержащее колбы энергично встряхивают. Раствор оставляют стоять 3 мин, затем добавляют 10 см³ хлороформа и экстрагируют, встряхивая содержимое колбы в течение 4-5 мин. После расслоения фаз осторожно удаляют большую часть верхнего водного слоя и остаток переливают в сухую колбу с притертой пробкой. Перед измерением фильтруют хлороформный экстракт через бумажный фильтр «синяя лента» в кювету. Измеряют оптическую плотность при 660-670 нм по сравнению с хлороформным экстрактом холостой пробы, приготовленным одновременно.

Расчет. Содержание молибдена (x) в мг/дм³ рассчитывают по формуле

$$x = c \cdot 100 / V,$$

где c – концентрация молибдена, найденная по градуировочному графику, мг/дм³; V – объем пробы, взятой для определения, см³.

2.1.2.2.2. Сорбционно-фотометрический метод [5]

Принцип метода. Определение молибдена в морской воде основано на сочетании концентрирования его на волокнистом сорбенте, элюировании раствором NaOH и фотометрировании трехкомпонентного соединения молибдена (VI) с бромпирагаллоловым красным (БПК) и бромидом цетилтриметиламмония (ЦТА).

Аппаратура и реактивы. Фотометр любой марки; pH-метр; хлороводородная кислота, ч.д.а., 1 М раствор; гидроксид калия, х.ч., 0,1 М и 0,01 М растворы; молибдат натрия, х.ч., 0,01 М раствор; полиэтиленполиамидное волокно; бромпирагаллоловый красный, ч.д.а.; бромид цетилтриметиламмония.

Выполнение определения. Через колонку, заполненную 0,2 г сорбента, пропускают 0,01 М HCl до тех пор, пока вытекающий раствор не будет иметь pH 2. 250 см³ подготовленной к анализу воды помещают в стакан емкостью 500 см³, подкисляют HCl до pH ≈ 2 и кипятят 5 мин. После охлаждения пробу пропускают через подготовленную колонку со скоростью 5 см³/мин. Промывают колонку 5 см³ 0,01 М HCl. Десорбируют молибден, пропуская 10 см³ 0,1 М NaOH со скоростью 2 см³/мин, элюат собирают в мерную колбу емкостью 25 см³.

Колонку промывают 5 см³ 0,01 М NaOH, присоединяя промывной раствор к основному. Элюат нейтрализуют 12 М HCl, добавляют еще 2 см³ 12 М HCl, 1 см³ 2·10⁻⁴ М раствора бромпирагаллолового красного и 3 см³ 1·10⁻³ М раствора бромида цетилтриметиламмония. Раствор разбавляют до метки дистиллированной водой и примерно через 15 мин фотометрируют при 610 нм в кювете толщиной 1 см³.

Содержание молибдена находят по градуировочному графику, для построения которого готовят серию стандартных растворов молибдена на основе модельного раствора морской воды, и каждый из растворов (V = 250 см³) пропускают через колонку с сорбентом. Далее

поступают согласно приведенной выше методике. При построении градуировочного графика вносят поправку на холостой опыт.

2.1.2.3. Определение хрома в почве

2.1.2.3.1. Полярографический метод [6]

Принцип метода. Определение основано на способности хрома (VI) восстанавливаться на ртутном капельном электроде. Нижний предел обнаружения 0,5 мкг хрома, относительная ошибка $\pm 25\%$, измеряемые концентрации 0,05-1 мг/кг почвы.

Определению не мешают все катионы, образующие со щелочью нерастворимые в воде гидроксиды. Мешает определению Mn (VII), если его концентрация превышает концентрацию хрома в 20 раз.

Предельно допустимая концентрация хрома (VI) – 0,05 мг/кг почвы, подвижной формы – 6 мг/кг.

Аппаратура и реактивы. Полярограф постоянного тока LP-7, LP-60, ПЭ-12 и др; полярографическая ячейка (анод – насыщенный каломельный электрод); печь муфельная с температурой нагрева не ниже 1000° С; фильтры «белая лента»; ступка с пестиком яшмовая; тигли платиновые; чашки фарфоровые, ГОСТ 9147-73; стеклянная посуда, ГОСТ 1770-74, 20292-74; воронки стеклянные, ГОСТ 8613-75; гидроксид калия, х.ч., насыщенный раствор; карбонат калия, ч.д.а.; хлороводородная кислота, пл.1,19 г/см³, 1 %-ый раствор и разбавленная (1:1); бихромат калия.

Газообразные аргон и азот, ос.ч., ГОСТ 10157-79, в баллонах с редукторами.

Исходный стандартный раствор, содержащий 100 мкг/см³ хрома. Растворяют 0,2826 г перекристаллизованного и высушенного при 150° С бихромата калия в воде в мерной колбе емкостью 1000 см³.

Рабочий стандартный раствор, содержащий 10 мкг/см³ хрома, готовят соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора водой.

Градуировочный график. В пробирки вносят 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,6, 0,80, 1,0 см³ рабочего стандартного раствора хрома, что соответствует 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 8,0, 10,0 мкг хрома. Стандартные образцы помещают в полярографическую ячейку и полярографируют в условиях анализа пробы. Измеряют высоту волны, имеющей $E_{1/2} = (-1,1) \div (-1,15)$ В, по полученным средним данным из пяти определений строят график зависимости высоты волны от концентрации хрома в растворе (мкг/см³).

Методика определения. Помещают в платиновый тигель 10 г воздушно-сухой почвы, растертой в яшмовой ступке до состояния пудры, прибавляют 50 г карбоната калия и тщательно перемешивают с почвой. Тигель помещают в холодную муфельную печь и нагревают постепенно до 800-1000° С до образования сплава. Затем сплав выщелачивают, приливая 200 см³ разбавленной HCl (1:1). После растворения сплава содержимое тигля выпаривают до сухого остатка. Эту операцию повторяют дважды. Для осаждения кремниевой кислоты к сухому остатку добавляют по каплям концентрированную HCl до равномерного смачивания осадка и оставляют на 3-5 мин. Добавляют 500 см³ горячей дистиллированной воды, постепенно переводя раствор в фарфоровую чашку, закрывают стеклом, ставят на водяную баню на 10-20 мин до полного растворения солей, затем раствор фильтруют. Осадок в чашке промывают 2-3 раза горячей 1 %-ой HCl. Фильтрат выпаривают до объема 3-4 см³ и переносят в мерную пробирку, и доводят объем до 5 см³. К раствору прибавляют 5 см³ насыщенного раствора KOH. Аморфный осадок отфильтровывают. Помещают в полярографическую ячейку 5 см³ фильтрата и продувают инертным газом 15 мин. Через 3 мин снимают полярограмму в интервале потенциалов (0,4)-(-1,6) В при чувствительности полярографа (марки LP-7) 0,2-1,0, компенсации емкости тока 0,1-0,7, показателя демпфирования 2 или 3, скорости наложения потен-

циалов 100-400 мВ/мин. Измеряют высоту волны, имеющей $E_{1/2} = -1,1$ В. Содержание хрома в пробе находят по градуировочному графику.

2.1.2.3.2. Атомно-абсорбционный метод [7]

Принцип метода. Определение основано на минерализации образца и измерении атомного поглощения хрома при использовании лампы с полым катодом и силе тока 15 мА при длине волны 357,9 нм.

Нижний предел обнаружения $0,2$ мкг/см³, относительная ошибка $\pm 25\%$, измеряемые концентрации 10-1000 мг/кг почвы (общее содержание хрома). Определению не мешают другие тяжелые металлы.

Аппаратура и реактивы. Спектрофотометр атомно-абсорбционный; ступка агатовая или яшмовая; сита капроновые с диаметром ячеек 1 мм; печь муфельная с термопарой и регулятором температуры; тигли кварцевые емкостью 50 см³; колбы конические широкогорлые емкостью 100-250 см³, ГОСТ 10394-72; воронки стеклянные диаметром 3-5 см с коротким носиком; колбы мерные емкостью 50 или 100 см³, ГОСТ 1770-74; плитка электрическая с закрытой спиралью; фильтры бумажные безольные «синяя лента», МРТУ 6-09-2411-65; пероксид водорода, 30 %-ый раствор; ацетилен в баллоне с редуктором; хлороводородная кислота, х.ч., разбавленная (1:1); азотная кислота, х.ч., разбавленная (1:1) и 35 %-ый раствор; серная кислота, х.ч., разбавленная (1:3) и (1:5).

Исходный стандартный раствор, содержащий 100 мкг/см³ хрома. Растворяют 0,2827 г бихромата калия в колбе емкостью 1000 см³ в бидистиллированной воде.

Рабочие стандартные растворы, содержащие 0,5, 1,0, 5,0, 10,0 и 20,0 мкг/см³ хрома. Готовят в день анализа разбавлением исходного стандартного раствора бидистиллированной водой.

Градуировочный график. В пробирки вносят по 10 см³ рабочих стандартных растворов, содержащих 0,5, 1,0, 5,0, 10,0, 20,0 мкг/см³ хрома и анализируют в условиях анализа пробы. По полученным результатам строят градуировочный график в координатах «показания прибора (ед.) – концентрация хрома (мкг/см³)»; график строят в день анализа пробы.

Выполнение определения. Помещают в кварцевый тигель 1-3 г почвы (в зависимости от ожидаемого содержания хрома), ставят в холодную муфельную печь, нагревают постепенно до 500-550 °С и выдерживают 2-3 часа при этой температуре. Более высокой температуры следует избегать, так как при этом возможна потеря тяжелых металлов. После охлаждения тигля почву переносят в широкогорлую колбу емкостью 100 см³. Тигель ополаскивают из расчета 1,5-2,0 см³ концентрированной азотной кислоты на 1 г навески почвы. Колбу, не встряхивая, медленно нагревают на плитке и содержащее выпаривают досуха (под тягой). Затем, дав колбе остыть, еще раз приливают концентрированную азотную кислоту из расчета 1,5-2,0 см³ на 1 г почвы и добавляют 0,5 см³ 30 %-го раствора H₂O₂. Затем по стенке колбы добавляют из расчета на 1 г почвы концентрированную серную кислоту: для глинистых почв – 0,8 см³, для суглинистых – 0,6 см³, для супесчаных – 0,5 см³, для песчаных – 0,4 см³. Содержимое колбы не следует встряхивать.

Колбу закрывают маленькой воронкой с коротким носиком и медленно нагревают до появления белых паров SO₂ и затем, постепенно увеличивая нагрев, содержащее выпаривают досуха. Если сухой охлажденный остаток совершенно белый или слегка желтоватый (в образце много железа), то приступают к растворению образовавшихся солей. Если остаток коричневого цвета или имеет отдельные пятна, что свидетельствует о неполном разложении глинистых минералов, то обработку кислотами повторяют. Для этого добавляют по 0,5-1,0 см³ концентрированной HCl, 0,5-1,0 см³ 30 %-го раствора H₂O₂ и концентрированную H₂SO₄: для глинистых почв – 0,4 см³, для суглинистых – 0,3 см³, для супесчаных и песчаных – 0,2 см³. Содержимое колбы выпаривают досуха, как и при первичной обработке. Для растворения образовавшихся солей из расчета на 1 г почвы добавляют 1 см³ концентрированной HCl, на-

гревают, выпаривают часть кислоты, добавляют 5-10 см³ бидистиллированной воды из расчета на 1 г почвы и нагревают до кипения. Содержимое колбы отстаивают 1-2 мин, и раствор осторожно, без взмучивания осадка, сливают на смоченный складчатый фильтр. Остаток в колбе снова нагревают с 5-10 см³ воды, подкисленной разбавленной HCl (1:1) и фильтруют, декантируя. Обработку хлороводородной кислотой продолжают до полного обесцвечивания воды. Однократная обработка хлороводородной кислотой для полного растворения солей часто бывает недостаточной. Поэтому к остатку в колбе снова добавляют 0,2-0,3 см³ концентрированной HCl, подогревают, добавляют 3-5 см³ бидистиллированной воды, доводят до кипения, дают отстояться и сливают раствор на фильтр. Такую процедуру повторяют до тех пор, пока раствор после очередного добавления хлороводородной кислоты и подогревания не станет полностью бесцветным. Затем колбу и фильтр 2-3 раза промывают горячей водой (подкисленной) и объем раствора доводят до 50 см³. При высоком содержании микроэлементов объем раствора доводят до 100 см³.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр готовят к работе в соответствии с инструкцией, и анализируют пробу в следующих условиях: длина волны аналитической линии 357,9 нм; давление горючего газа (ацетилена) 75810 Па; газа-окислителя (воздуха) – 151620 Па, тип пламени – окислительный.

Для анализа в пробирку вносят 10 см³ пробы, опускают в жидкость свободный конец распылителя спектрофотометра и измеряют интенсивность атомной абсорбции. Содержание хрома в пробе находят по градуировочному графику.

2.1.2.4. Определение хрома в воде водоемов

2.1.2.4.1. Фотометрический метод [8]

Принцип метода. Определение основано на образовании окрашенного комплексного соединения шестивалентного хрома при взаимодействии хрома (III) с дифенилкарбазидом в присутствии железоаммонийных квасцов и платины.

Нижний предел обнаружения 0,05 мкг/см³, точность измерения ± 20 %, измеряемые концентрации 0,05-2,5 мкг/см³. Определению не мешают железо, органические соединения, высокая цветность воды.

Предельно допустимая концентрация в воде Cr⁶⁺ 0,1 мг/дм³, Cr³⁺ 0,5 мг/дм³.

Аппаратура и реактивы. Фотоколориметр с зеленым светофильтром; печь муфельная с термопарой; баня водяная; чашки выпарительные, ГОСТ 9147-73; посуда лабораторная стеклянная, ГОСТ 1770-74 и 20292-74; азотная кислота, пл. 1,4 г/см³; серная кислота, пл. 1,84 г/см³, разбавленная (1:1); H₂O₂; фосфат натрия однозамещенный, ч., насыщенный и профильтрованный раствор; HCl, пл. 1,19 г/см³; ацетон; дифенилкарбазид, ч.д.а., 0,5 %-ый раствор в ацетоне, свежеприготовленный; гидроксид хрома Cr(OH)₃·2H₂O; платиновая проволока.

Квасцы железоаммонийные, ч., 4,5 %-ый раствор. Растворяют 4,5 г квасцов в 60-70 см³ воды, прибавляют по каплям HCl до получения прозрачного раствора, избегая избытка, далее объем раствора доводят до 100 см³ водой.

Исходный стандартный раствор, содержащий 1 мг/см³ хрома (III). Растворяют 0,2673 г гидроксида хрома в 2 см³ HCl в мерной колбе емкостью 100 см³, объем доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Рабочий стандартный раствор, содержащий 1,0 мкг/см³ хрома (III) готовят соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора водой.

Градуировочный график. В выпарительные чашки вносят 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 см³ рабочего раствора, содержащего 1 мкг/см³ хрома (III), что соответствует 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мкг хрома (III), и доводят объем до 10 см³ дистиллированной водой. Затем приливают по 0,5 см³ азотной кислоты и далее обрабатывают растворы в условиях анализа проб. Измеряют оптиче-

ские плотности окрашенных растворов при 550 нм и по полученным средним результатам из пяти определений строят график зависимости оптической плотности от содержания хрома.

Выполнение определения. Помещают 25 см³ воды в выпарительную чашку и нагревают на водяной бане до получения сухого остатка. Остаток обрабатывают 1 см³ азотной кислоты и выпаривают досуха. Затем чашку с остатком ставят в муфельную печь и постепенно нагревают до 500° С. После прекращения окисления органических веществ и выделения паров кислоты чашку ставят вглубь печи и сжигают пробу при 500° С, не превышая температуру. Затем пробу охлаждают, и белый остаток растворяют в 10 см³ дистиллированной воды, подкисленной 0,5 см³ азотной кислоты, добавляют 3 см раствора железоммонийных квасцов, нейтрализуют 10 %-ым раствором гидроксида натрия до pH 7-8, добавляют дважды по 10 капель 25 %-го раствора NaOH, 5 капель H₂O₂ и 10 мм платиновой проволоки. Пробу нагревают, выпаривают до влажного остатка и, после охлаждения, прибавляют 15 см³ дистиллированной воды, перемешивают и центрифугируют. Переносят в пробирку 10 см³ раствора, добавляют 1 см³ серной кислоты (1:1), 1 см³ насыщенного раствора фосфата натрия и 1 см³ 0,5 %-го раствора дифенилкарбазида. Содержимое пробирки перемешивают и измеряют оптическую плотность при 550 нм. Содержание хрома в пробе находят по градуировочному графику.

2.1.2.5. Определение хрома в сточных водах

2.1.2.5.1. Фотометрический метод [9]

Принцип метода. Определение основано на образовании окрашенного комплексного соединения шестивалентного хрома с дифенилкарбазидом.

Аппаратура и реактивы. Фотометр; баня водяная; дифенилкарбазида, 0,1 %-ый спиртовой раствор; персульфат аммония, свежеприготовленный 0,2 %-ый раствор; гидроксид натрия, 0,1 М раствор; серная кислота, 1 М раствор.

Выполнение определения. Определение шестивалентного хрома. Отбирают такой объем профильтрованной сточной воды, чтобы в нем содержалось 1,0-50,0 мкг хрома (VI), переносят в мерную колбу емкостью 100 см³, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Затем отбирают три порции по 20 см³, одну из них нейтрализуют 0,1 М раствором гидроксида натрия по фенолфталеину до слабо-розового окрашивания, другую нейтрализуют таким же объемом раствора щелочи, но без прибавления индикатора, приливают 0,5 см³ серной кислоты, 0,4 см³ раствора дифенилкарбазида и через 10-15 мин измеряют оптическую плотность раствора по отношению к третьей порции той же воды, к которой прибавляют все реактивы, кроме дифенилкарбазида. Измерение производят в кюветах с толщиной слоя 5 см³ при 540 нм.

Определение суммарного содержания шестивалентного и трехвалентного хрома. Отбирают такой объем профильтрованной сточной воды, чтобы в нем содержалось 1,0-50,0 мкг хрома в обеих его формах, шестивалентной и трехвалентной, разбавляют до 50 см³, нейтрализуют (необходимое для нейтрализации количество щелочи находят титрованием другой порции пробы такого же объема, как и взятой для анализа), прибавляют 2-3 капли 1 М H₂SO₄, 10 см³ раствора персульфата аммония и кипятят 20-25 мин. Весь хром (III) при этом окисляется до шестивалентного, избыток персульфата разлагается. Последнее очень важно, так как даже следы неразложившегося персульфата аммония мешают последующему фотометрическому определению хрома с дифенилкарбазидом.

После охлаждения раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 см³, разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают и далее продельвают операции, как и при определении шестивалентного хрома, отбирая три порции раствора по 20 см³.

Определив суммарное содержание обеих форм хрома и содержание шестивалентного хрома, по разности находят содержание трехвалентного хрома.

2.1.2.5.2. Сорбционно-спектроскопический метод [10]

Принцип метода. Определение основано на сорбционном концентрировании хрома из воды сорбентом на основе полиакрилонитрила (ПАН), модифицированного полиэтиленполиамином (ПЭА), и последующем анализе концентрата методами атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС), рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) или с электротермической атомизацией пробы после десорбции ионов.

Аппаратура и реактивы. Атомно-абсорбционный спектрометр; атомно-эмиссионный спектрометр; источник возбуждения – дуга переменного тока; рентгенофлуоресцентный спектрометр; pH-метр любой системы; стеклянная колонка 15×1 см; агатовая ступка; этанол, 96 %-ый; полистирол, порошок; NaOH, х.ч., 0,1 М раствор; HCl, х.ч., 0,1 М раствор; буферный раствор с pH 3,56, приготовленный из стандарт-титра.

Сорбент очищается от примесей последовательной обработкой 0,1 М HCl и 0,1 М раствором NaOH.

Растворы Cr (VI) (10^{-2} – 10^{-4} М) готовят из бихромата калия или натрия.

Выполнение определения. 500 см³ исследуемой воды фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Навеску сорбента ПАН-ПЭА (0,1 г) обрабатывают при встряхивании в течение 15–20 мин 10 см³ буферного раствора с pH 3,56, приготовленного из стандарт-титра, отжимают от избытка раствора и помещают в стеклянную колонку 15×1 см с высотой слоя сорбента 1 см. Через колонку пропускают отфильтрованную пробу воды со скоростью потока 5 см³/мин. Сорбент извлекают из колонки, сушат на воздухе и хранят в бумажном конверте до анализа. Концентрат анализируют одним из методов (АЭС, РФА или ААС).

АЭС. Концентрат помещают в агатовую ступку, смачивают несколькими каплями этанола и поджигают. Обугленный остаток тщательно растирают пестиком, затем количественно переносят в кратер угольного электрода диаметром 3 мм, глубиной 5 мм. Возбуждают спектр в дуге переменного тока при токе 14 А и экспозиции 120 с. Содержание элементов определяют по градуировочным графикам. Образцы сравнения готовят пропитыванием волокна ПАН-ПЭА растворами известного состава, содержащего все определяемые элементы, его высушиванием, обугливанием и растиранием остатка.

РФА. Концентрат (измельченное волокно или обугленный остаток) перемешивают в агатовой ступке с 0,9 г порошка полистирола и прессуют в виде таблетки диаметром 3 мм. Таблетки используют в качестве излучателя. Для построения градуировочного графика готовят образцы сравнения на основе волокна, которые проводят через те же стадии подготовки, что и анализируемые пробы.

ААС. Концентрат помещают в коническую колбу емкостью 100 см³, приливают 10 см³ 0,1 М раствора NaOH и встряхивают на вибросмесителе в течение 30 мин. Сорбент отделяют, а раствор анализируют, используя электротермическую атомизацию пробы.

2.1.3. Медь, никель, цинк

2.1.3.1. Определение меди, никеля и цинка в почве

2.1.3.1.1. Атомно-абсорбционный метод [11]

Принцип метода. Определение основано на извлечении металлов и их соединений из почвы и измерения атомного поглощения на атомно-абсорбционном спектрофотометре с использованием ламп с полым катодом и силы тока 15, 30, 30 мА, соответственно, при длинах волн 324,7 нм для меди, 213,9 нм для никеля и 232 нм для цинка.

Нижний предел обнаружения меди 0,08 мкг/см³, никеля – 1,0 мкг/см³, цинка – 0,05 мкг/см³ раствора пробы. Измеряемые концентрации меди 2–25 мг/кг, никеля – 3,36–42 мг/кг, цинка – 18,4–25 мг/кг почвы. Определению не мешают другие металлы.

Предельно допустимая концентрация меди 3,0 мг/кг, никеля – 4,0 мг/кг, цинка – 23,0 мг/кг почвы.

Аппаратура и реактивы. Спектрофотометр атомно-абсорбционный с набором ламп для меди, никеля и цинка; сита капроновые с диаметром ячеек 1 мм; аппарат для встряхивания, ТУ 64-1-2451-78; колбы конические емкостью 100 см³; баня водяная; фильтры бумажные «синяя лента»; HCl, пл. 1,19 г/см³, разбавленная (1:1); CH₃COOH; HNO₃, х.ч., пл. 1,4 г/см³, 35 %-ый раствор; H₂SO₄, х.ч., пл. 1,84 г/см³, разбавленная (1:3) и (1:5); аммиак водный, 25 %-ый раствор; ацетат аммония, ч.д.а., 1 М раствор; цинк металлический; сульфат меди CuSO₄·5H₂O; нигель (проволока); ацетилен в баллоне с редуктором.

Ацетатно-аммиачный буферный раствор с pH 4,8. В мерной колбе емкостью 1000 см³ разбавляют 108 см³ 96 %-ой уксусной кислоты бидистиллированной водой до 800-900 см³, приливают 75 см³ 25 %-го водного раствора аммиака, перемешивают, измеряют pH и, если необходимо, доводят pH до 4,8 растворами аммиака или уксусной кислоты. Объем раствора в колбе доводят до 1000 см³ водой.

Ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4,6. Растворяют 115,6 г ацетата аммония в 1500 см³ воды и 171,4 см³ уксусной кислоты в 3000 см³ воды. Затем растворы смешивают.

Исходный стандартный раствор, содержащий 100 мкг/см³ цинка. В мерной колбе емкостью 1000 см³ растворяют 0,1 г металлического цинка в 2 см³ HCl (1:1). Объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой.

Исходный стандартный раствор, содержащий 100 мкг/см³ никеля. Растворяют около 0,1 г никелевой проволоки в 15 см³ 35 %-ой HNO₃ добавляют 5 см³ H₂SO₄ разбавленной (1:3) и выпаривают до появления белых паров. Остаток растворяют в бидистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1000 см³ и доводят объем раствора до метки водой.

Исходный стандартный раствор, содержащий 100 мкг/см³ меди. В мерной колбе емкостью 1000 см³ в небольшом количестве бидистиллированной воды растворяют 0,393 г сульфата меди, добавляют 1 см³ H₂SO₄ разбавленной (1:5) и доводят объем раствора до метки водой.

Рабочие стандартные растворы меди, цинка и никеля, содержащие 1,0, 0,5 и 0,25 мкг/см³, готовят в день анализа пробы разбавлением исходных стандартных растворов солей меди, никеля и цинка бидистиллированной водой.

Градуировочный график. График зависимости показаний прибора от концентрации металлов в пробе строят в день анализа проб для каждого металла. Для построения градуировочного графика анализируют стандартные растворы, содержащие 1,0, 0,5, 0,25 мкг/см³ металла в условиях анализа пробы. По полученным средним данным показаний прибора из пяти определений строят градуировочный график.

Выполнение определения. Образцы почвы доводят до воздушно-сухого состояния, размывают крупные комья, отбирают пробу массой ≈ 200 г методом квартования и просеивают через капроновое сито.

При определении меди и цинка 5 г воздушно-сухой почвы помещают в колбу емкостью 100 см³ и приливают 50 см³ буферного раствора с pH 4,8. Суспензию взбалтывают 1 час и оставляют на 24 часа. Затем пробу фильтруют через фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают, а последующие используют для анализа.

При определении никеля в пробе 5 г почвы помещают в колбу емкостью 100 см³, добавляя 50 см³ буферного раствора с pH 4,6 и выдерживают на водяной бане 20 мин при 90° С. Суспензию взбалтывают и фильтруют через «синюю ленту». Первые фракции фильтрата отбрасывают, а последующие используют для анализа.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр включают в соответствии с инструкцией и выводят на следующий режим: горючий газ – ацетилен, давление – 101080 Па, газ-окислитель – воздух, давление 101080 Па, длина волны для меди – 324,7 нм, цинка – 213,9 нм, никеля – 232 нм. Вносят в пробирку 10 см³ пробы, опускают свободный конец распылителя спектрофотометра

в пробу, измеряют оптическую плотность раствора и по градуировочному графику находят содержание металлов в пробе.

2.1.3.1.2. Фотометрический метод определения подвижного цинка [12]

Принцип метода. Метод основан на извлечении из почв подвижного цинка 0,1 М раствором хлористого калия. Он пригоден для почв, имеющих кислую реакцию. Соотношение почвы и раствора – 1:10, время встряхивания – 1 час. Конечное определение цинка – фотометрическое в форме комплекса с дитизионом.

Аппаратура и реактивы. Фотометр любой марки; дитизон.

Хлорид калия, 1 М раствор. 75 г хлорида калия растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до 1000 см³. Раствор переносят в делительную воронку, приливают 5-10 см³ раствора дитизона в ССl₄, встряхивают 3-5 мин, дают фазам разделиться и отбрасывают нижний дитизиновый слой. Экстракцию следов цинка дитизионом продолжают до тех пор, пока раствор дитизона не перестанет изменять свою окраску. После обработки дитизионом раствор хлористого калия очищают от растворившегося в нем дитизона, обрабатывая его четыреххлористым углеродом. Обработку четыреххлористым углеродом продолжают до тех пор, пока весь дитизон не будет извлечен и раствор ССl₄ будет оставаться бесцветным.

Ацетат натрия, 5 %-ый раствор. 5 г уксуснокислого натрия растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до 100 см³. Приливают 3-5 см³ раствора дитизона в ССl₄, встряхивают в делительной воронке и отбрасывают органическую фазу. Промывают раствор уксуснокислого натрия небольшими порциями ССl₄ и тщательно встряхивают, пока ССl₄ не будет оставаться бесцветным.

Тиосульфат натрия, 50 %-ый раствор. Растворяют 250 г тиосульфата натрия в воде, доводят объем до 500 см³. Переносят раствор в делительную воронку емкостью 1000-1500 см³, приливают 10 см³ раствора дитизона в ССl₄ и тщательно встряхивают. Отбрасывают органическую фазу. Обработку дитизионом повторяют до тех пор, пока раствор не перестанет изменять свою окраску. Остатки дитизона удаляют из раствора тиосульфата промыванием его ССl₄.

Стандартный раствор цинка. 0,2 г чистого металлического цинка помещают в мерную колбу емкостью 1000 см³ и растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды, содержащей 1 см³ серной кислоты (пл. 1,84). После того, как весь цинк растворится, раствор содержит в 1 см³ 200 мкг цинка. Для приготовления рабочего раствора с содержанием цинка 1 мкг/см³ отбирают пипеткой 5 см³ приготовленного раствора (200 мкг/см³), переносят в мерную колбу емкостью 1000 см³ и доводят бидистиллированной водой до метки.

Выполнение определения. 2,5 г почвы помещают в кварцевую колбочку емкостью 50 см³, приливают 25 см³ 1,0 М КСl, встряхивают в течение часа и фильтруют через кварцевую воронку с «белой лентой». Отбирают пипеткой 5 см³ вытяжки и переносят в делительную воронку емкостью 50 см³, приливают 2 капли индикатора метилоранжа, нейтрализуют 5 %-ым раствором уксуснокислого натрия до перехода окраски индикатора в желтую, добавляют еще 0,2 см³ 5 %-го раствора уксуснокислого натрия и 2 см³ 50 %-го раствора тиосульфата натрия. Цинк извлекают дважды 0,02 %-ым раствором дитизона в ССl₄ (2 и 1 см³ раствора в ССl₄). После приливания из бюретки раствора дитизона делительную воронку встряхивают 3 мин, дают фазам разделиться и сливают нижний дитизиновый слой в чистую капельную воронку. К собранным в делительную воронку дитизонатам цинка приливают 25 см³ 0,01 М раствора аммиака и встряхивают 1-2 мин. Окрашенную дитизионом цинка фазу переносят в сухую мерную колбу емкостью 25 см³ и доливают до метки четыреххлористым углеродом. Измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 1 см³ при 530-540 нм относительно четыреххлористого углерода. Содержание цинка в пробе находят по градуировочному графику.

Градуировочный график. В делительные воронки вносят 0, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 см³ раствора цинка, содержащего 1 мкг/см³ Zn, и доливают бидистиллированной водой до 5 см³. Далее проводят все операции, описанные для испытуемых растворов. По полученным данным строят градуировочный график.

2.1.3.2. Определение меди в воде

2.1.3.2.1. Фотометрическое определение меди с диэтилдитиокарбаматом натрия [12]

Принцип метода. Определение основано на образовании желто-коричневого комплексного соединения при взаимодействии меди (II) с диэтилдитиокарбаматом натрия.

Аппаратура и реактивы. Фотокорпориметр любой марки; диэтилдитиокарбамат натрия (Na-ДДТК), 0,1 %-ый раствор (добавляя аммиак, доводят pH раствора до 8,5); динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) 0,1 М, 3,7 %-ый раствор; тартрат калия-натрия, 20 %-ый раствор, очищенный от следов меди экстракцией с диэтилдитиокарбаматом натрия; четыреххлористый углерод.

Стандартный раствор, содержащий 1 мг/см³ меди. Навеску сульфата меди CuSO₄·5H₂O 3,9280 г растворяют в воде, предварительно добавив 1 см³ концентрированной H₂SO₄, и доводят объем до 1000 см³ водой в мерной колбе. Рабочий раствор с содержанием 0,01 мг/см³ меди получают разбавлением стандартного раствора водой.

Выполнение определения. К исследуемому раствору объемом не более 25 см³ прибавляют 1-5 см³ раствора тартрата калия-натрия, 1-5 см³ раствора трилона Б, нейтрализуют раствор аммиаком до pH 8,5 и приливают 5 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия. Из полученного раствора медь экстрагируют двумя порциями четыреххлористого углерода в делительной воронке, встряхивая каждый раз в течение 1 мин. Полученные экстракты помещают в мерную колбу емкостью 50 см³ (или меньше, в зависимости от количества меди), доливают до метки четыреххлористым углеродом, перемешивают и фотометрируют при 430-440 нм, используя четыреххлористый углерод в качестве раствора сравнения. Содержание меди в пробе находят по градуировочному графику.

Градуировочный график. В стаканы вносят 0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 см³ рабочего стандартного раствора меди, что соответствует 0, 5,0, 10,0, 15,0, 20,0 мкг меди, добавляют по 25 см³ дистиллированной воды и обрабатывают в условиях анализа пробы. Измеряют оптическую плотность окрашенных растворов при 430-440 нм и по полученным данным строят градуировочный график.

2.1.3.2.2. Фотометрическое определение меди с дикупралом [3]

Принцип метода. Ионы меди реагируют в спиртовой, нейтральной или кислой средах с тетраэтилтиурамдисульфидом (дикупралом), образуя комплекс, окрашенный в желтый или коричневый цвет. Комплекс устойчив несколько дней. Раствор имеет максимальную интенсивность окраски через 10 мин после сливания растворов. Данный способ позволяет определять медь в концентрациях от 0,01 до 1 мг/дм³.

Аппаратура и реактивы. Фотометр любой системы; тетраэтилтиурамдисульфид (дикупрал), 0,3 %-ый спиртовой раствор (0,3 г тетраэтилтиурамдисульфида растворяют в 100 см³ 96 %-го этилового спирта). Трилон Б, 0,1 М раствор. Растворяют 37,2 г трилона Б в дистиллированной воде и доводят объем до 1000 см³ водой.

Этиловый спирт, 96 %-ый; HCl, ч.д.а.; сульфат меди, х.ч.

Исходный стандартный раствор, содержащий 0,2 мг/см³ меди. Растворяют 0,2 г медной фольги или медной проволоки в 10 см³ разбавленной (1:1) азотной кислоты. После рас-

творения приливают 1 см³ концентрированной H₂SO₄ и выпаривают до появления паров серной кислоты. Объем раствора доводят водой до 1000 см³ при 20°С.

Рабочий раствор 1. Разбавляют 250 см³ исходного стандартного раствора меди водой до объема 1000 см³ (1 см³ раствора содержит 0,05 мг меди). Применяют только свежеприготовленный раствор.

Рабочий раствор 2. Разбавляют 20,0 см³ рабочего раствора 1 водой до 1000 см³. Применяют только свежеприготовленный раствор. 1 см³ раствора содержит 0,001 мг меди.

Градуировочный график. В мерные колбы емкостью 100 см³ вносят 0, 0,5, 1,0, 2,5, 5,0, 10,0, 20,0, 30,0, 40,0, 50,0 см³ рабочего стандартного раствора 2. Эти стандартные растворы обрабатывают в условиях анализа пробы. Оптическую плотность окрашенных растворов измеряют при 430-440 нм и строят график в координатах «оптическая плотность – концентрация меди».

Выполнение определения. В мерную колбу емкостью 100 см³ помещают 50 см³ первоначальной пробы (предварительно разбавленной или сконцентрированной выпариванием), приливают 5 см³ HCl, 2 см³ раствора трилона Б и, после перемешивания, прибавляют 3 см³ раствора дикупрала, далее объем раствора доводят до метки этиловым спиртом. Содержимое колбы перемешивают и через 15 мин измеряют оптическую плотность окрашенного раствора при 430-440 нм. Из полученной величины вычитают значение оптической плотности при холстом опыте и по градуировочному графику находят содержание меди.

Расчет. Содержание меди X (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$X = c \cdot 100 / V,$$

где *c* – концентрация меди, найденная по градуировочному графику, в мг/дм³; 100 – объем, до которого разбавлена проба, см³; *V* – объем пробы, взятой для определения, см³.

2.1.3.3. Определение никеля в воде

2.1.3.3.1. Фотометрический метод [13]

Принцип метода. Определение основано на образовании комплексного соединения, окрашенного в розовый цвет, при взаимодействии никеля с диметилглиоксимом.

Нижний предел обнаружения 0,05 мг/дм³, точность измерения ±25 %, измеряемые концентрации 0,055-0,22 мг/дм³. Определению не мешают медь, железо и хром (VI) при содержании до 1 мг/дм³.

Предельно допустимая концентрация никеля в воде 0,1 мг/дм³, кл. опасности 3.

Аппаратура и реактивы. Фотоэлектроколориметр любой системы; посуда стеклянная лабораторная, ГОСТ 1770-74, 25336-82; азотная кислота, пл. 1,4 г/см³, разбавленная (1:1); лимонная кислота (C₆H₈O₇·H₂O), х.ч., 10 %-ый раствор; иод, 0,1 М раствор; аммиак, 25 %-ый водный раствор; гидроксид калия, 5 %-ый раствор; диметилглиоксим, 5 %-ый раствор в 5 %-ом растворе гидроксида калия; сульфат никеля.

Стандартный раствор, содержащий 0,01 мг/см³ никеля. Растворяют 0,0478 г сульфата никеля в воде в мерной колбе емкостью 1000 см³.

Градуировочный график. В стаканы вносят 0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 см³ стандартного раствора никеля, что соответствует содержанию 0, 5,0, 10,0, 15,0, 20,0 мкг никеля, дистиллированную воду до 90 см³ и обрабатывают в условиях анализа пробы. Измеряют оптическую плотность окрашенных растворов при 490 нм в кювете с толщиной слоя 5 см. По средним результатам трех-пяти определений строят график зависимости оптической плотности от содержания никеля (мкг).

Выполнение определения. В стакан помещают 90 см³ воды, прибавляют 1 см³ азотной кислоты (1:1) и нагревают до кипения. После охлаждения прибавляют 2,5 см³ 10 %-го раствора лимонной кислоты и нейтрализуют аммиаком до pH 3, приливают 1 см³ 0,1 М раствора

иода и нагревают на водяной бане 3 мин при 45° С. После охлаждения добавляют по каплям раствор аммиака до исчезновения окраски и 1 см³ 5 %-го раствора диметилглиоксима. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и фильтруют. Измеряют оптическую плотность окрашенного раствора при 490 нм (раствор сравнения – вода).

Одновременно с анализом исследуемого раствора готовят холостую пробу из дистиллированной воды и обрабатывают ее в условиях анализа пробы. Оптическую плотность холостой пробы вычитают из оптической плотности анализируемой пробы воды. Содержание никеля в исследуемом образце находят по градуировочному графику.

2.1.3.3.2. Полярографический метод [3]

Принцип метода. На ртутном капельном электроде ионы никеля восстанавливаются до металла. Полярографический потенциал полуволны, соответствующий переходу двух электронов в среде 1 М растворов NH₄OH и NH₄Cl, равен -1,09 В по отношению к насыщенному каломельному электроду.

Для определения никеля разработаны два варианта анализа: вариант А следует применять при концентрациях никеля от 0,1 мг/дм³ и выше; вариант Б – при концентрациях никеля в пределах 0,01-0,2 мг/дм³.

Аппаратура и реактивы. Полярограф; полярографические ячейки с донной ртутью в качестве сравнительного электрода; желатин, 0,5 %-ый раствор; серная кислота, ч.д.а.; азотная кислота, ч.д.а.; сульфит натрия, свежеприготовленный раствор (насыщенный). Цианид калия, ч.д.а., 1 М раствор. Растворяют 6,5 г цианида калия в 0,1 М растворе гидроксида калия.

Индифферентный электролит (фон). Растворяют 267 г NH₄Cl ч.д.а. в 300 см³ концентрированного раствора аммиака ч.д.а. и доводят объем дистиллированной водой до 1000 см³.

Исходный стандартный раствор никеля. Растворяют 1,000 г никелевой проволоки в 15 см³ примерно 35 %-ой азотной кислоты, добавляют 5 см³ разбавленной (1:3) серной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Остаток растворяют в 3-5 см³ воды с добавлением 1 капли 35 %-ой азотной кислоты и доводят объем водой до 1000 см³ при 20° С. В 1 см³ раствора содержится 1 мг никеля.

Рабочий стандартный раствор 1. Разбавляют 25,0 см³ исходного стандартного раствора никеля дистиллированной водой до 1000 см³. Применяют только свежеприготовленный раствор. 1 см³ раствора содержит 0,025 мг никеля.

Рабочий стандартный раствор 2. Разбавляют 100 см³ раствора 1 до 500 см³ дистиллированной водой. Применяют только свежеприготовленный раствор. 1 см³ раствора содержит 0,005 мг никеля.

Градуировочный график. В мерные колбы емкостью 50 см³ помещают 0, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 8,0, 10,0, 15,0, 20,0, 25,0 см³ рабочего стандартного раствора 2. Далее содержимое колб обрабатывают по варианту А. Полярографирование проводят при трех разных чувствительностях. Наибольшую чувствительность выбирают так, чтобы стандартный раствор с концентрацией 5 мг/дм³ давал волну такой высоты, при которой полностью используется ширина диаграммной ленты. Две другие чувствительности находят аналогичным способом для концентраций 10 и 25 мг/дм³. Строят три градуировочных графика в координатах «высота волны – концентрация никеля».

Выполнение определения. Вариант А. В мерную колбу емкостью 50 см³ помещают 25 см³ пробы (с концентрацией никеля 1-25 мг/дм³) или соответственно разбавленной пробы (если концентрация никеля превышает 25 мг/дм³). Пробы, содержащие 0,1-1 мг никеля в 1000 см³, концентрируют выпариванием досуха 250 см³ пробы на водяной бане с 1 см³ концентрированной HCl. Остаток после выпаривания смачивают HCl и, после растворения в дистиллированной воде, количественно переводят в мерную колбу емкостью 50 см³. Пробу в колбе, если необходимо, нейтрализуют раствором аммиака по метиловому оранжевому,

добавляют 10 см³ фона, 1 см³ раствора желатина и 1 см³ раствора сульфита натрия. Затем доливают дистиллированную воду до метки и содержимое колбы хорошо перемешивают. Часть раствора переливают в полярографическую ячейку и регистрируют кривую при подходящей чувствительности в интервале от -0,9 до -1,4 В по отношению к потенциалу ртутного слоя. Содержание никеля находят по градуировочному графику.

Вариант Б. Проба содержит 0,01-0,25 мг/дм³ никеля. В фарфоровой или стеклянной чашке выпаривают досуха 250 см³ пробы вместе с 1 см³ концентрированной HCl. Остаток после выпаривания смачивают HCl и снова выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 5,0 см³ раствора, полученного непосредственно перед применением. Для приготовления этого раствора смешивают 10 см³ фона, 1 см³ раствора желатина, 1 см³ насыщенного раствора сульфита натрия и 38 см³ дистиллированной воды. Содержимое чашки перемешивают до растворения, переливают в сухую полярографическую ячейку и регистрируют кривую при подходящей чувствительности в области от -0,9 до -1,4 В по сравнению с потенциалом донной ртути. Содержание никеля находят по градуировочному графику.

2.1.3.4. Определение цинка в воде

2.1.3.4.1. Фотометрический метод [12]

Принцип метода. При действии на водный раствор (рН 4-11), содержащий ионы цинка раствора дитизона H₂Dz в четыреххлористом углероде, образуется растворимый в CCl₄ дитизонат цинка Zn(HDz)₂, причем слой органического растворителя изменяет свою окраску с зеленой на розовую. Экстракция цинка в органическую фазу протекает довольно медленно. В качестве маскирующего реагента чаще всего применяется тиосульфат, образующий прочные комплексы с медью, серебром, ртутью, висмутом, свинцом, кадмием, чем и препятствует реакции ионов этих металлов с дитизоном. Тиосульфат маскирует также сравнительно небольшие количества ионов никеля и кобальта.

Предельно допустимая концентрация цинка в воде водоемов 1,0 мг/дм³, класс опасности 3. **Аппаратура и реактивы.** Фотометр; HCl, пл. 1,19 г/см³, 1 М раствор и разбавленный 1:1; H₂SO₄, х.ч., пл. 1,84 г/см³, 1 М раствор; аммиак водный, 25 %-ый раствор и разбавленный 1:50; четыреххлористый углерод.

Дитизон, 0,01 %-ый раствор в четыреххлористом углероде. Растворяют 50 мг реагента (считая на «активный» неокисленный дитизон) в 100 см³ четыреххлористого углерода. От фильтровывают раствор через бумажный фильтр в делительную воронку емкостью 500 см³ и резкстригируют 100 см³ разбавленного раствора аммиака (1:50). Коричневый слой четыреххлористого углерода, содержащий продукт окисления дитизона, отбрасывают, а оранжевый аммиачный раствор дитизона подкисляют 1 М HCl и встряхивают с 200 см³ четыреххлористого углерода до обесцвечивания водного раствора. Полученный зеленый раствор дитизон в четыреххлористом углероде разбавляют растворителем до 500 см³ и хранят в склянке из темного стекла. Рабочие растворы (например, 0,001 %-ый) получают по мере необходимости путем соответствующего разбавления основного 0,01 %-го раствора.

Ацетатный буферный раствор с рН 4,7. Растворяют в воде 40 г ацетата натрия и 30 ледяной уксусной кислоты, доливают раствор водой до объема 250 см³. Очищают раствор от следов металла встряхиванием с несколькими порциями раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Хранят раствор в сосуде из полиэтилена.

Тиосульфат натрия, 10 %-ый раствор. Раствор очищают от следов металла путем встряхивания с раствором дитизона в четыреххлористом углероде. Хранят раствор в полиэтиленовом сосуде.

Раствор для промывания получают, смешивая 10 см³ раствора тиосульфата натрия и 10 см³ ацетатного буферного раствора и разбавляя полученный раствор водой до объема 100 см³. Приготавливают его непосредственно перед употреблением.

Стандартный раствор, содержащий 1 мг/см³ цинка. Растворяют 1,000 г металлического цинка соответствующей чистоты в 15 см³ HCl (1:1) и доводят водой в мерной колбе до 1000 см³.

Рабочий раствор, содержащий 0,01 мг/см³ цинка, получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.

Выполнение определения. Слабокислый анализируемый раствор (рН 2-3) объемом не более 25 см³, содержащий не более 20 мкг цинка, вносят в делительную воронку, добавляют 5 см³ ацетатного буферного раствора, 5 см³ раствора тиосульфата и встряхивают с несколькими порциями раствора дитизона в четыреххлористом углероде (1 см³ 0,002 %-го раствора дитизона соответствует 2,6 мкг цинка) до тех пор, пока зеленый слой четыреххлористого углерода не перестанет изменять свою окраску. Каждое встряхивание с дитизином должно продолжаться не менее 2 мин (рекомендуется механическое встряхивание). Объединенные экстракты промывают двумя порциями по 5 см³ раствора для промывания. Слой четыреххлористого углерода отмывают от свободного дитизона разбавленным раствором аммиака (1 капля концентрированного раствора аммиака на 25 см³ воды). Розовый раствор дитизона доливают четыреххлористым углеродом в мерной колбе емкостью 50 см³ (или меньше, в зависимости от степени окрашивания) и перемешивают. Если раствор мутнеет из-за образования эмульсии, его фильтруют через бумажный фильтр, промывают сначала разбавленным раствором дитизона, а затем четыреххлористым углеродом. Прозрачный раствор фотометрируют при 540 нм, используя растворитель в качестве раствора сравнения. Содержание цинка в пробе находят по градуировочному графику.

Градуировочный график. В стаканы вносят 0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 см³ рабочего стандартного раствора цинка, добавляют 25 см³ дистиллированной воды и обрабатывают пробу в условиях анализа. Оптическую плотность растворов измеряют при 540 нм и по полученным данным строят градуировочный график.

2.1.4. Ртуть

2.1.4.1. Определение ртути в почве

2.1.4.1.1. Фотометрический метод [6]

Принцип метода. Определение основано на извлечении ртути из почвы с использованием трубки Пемфильда и последующим фотометрическим анализом соединения ртути с дитизином.

Нижний предел обнаружения составляет 1 мкг/кг почвы, измеряемые концентрации 1-20 мкг/кг почвы.

Предельно допустимая концентрация ртути 2,2 мкг/кг почвы.

Аппаратура и реактивы. Фотометр; трубки Пемфильда; воронки делительные, ГОСТ 3616-74; воронки стеклянные с длинным концом (около 30 см), диаметром 0,5 см; посуда стеклянная мерная, ГОСТ 1770-74, 20292-80, 10394-72; газовая горелка; почвенный бур; диоксид свинца, ч.д.а.; азотная кислота, х.ч., пл, 1,4 г/см³ и 1 М раствор; перманганат калия, х.ч., 0,1 н. раствор; серная кислота, х.ч., пл, 1,84 г/см³ и 0,5 М раствор; трилон Б, 1 %-ый раствор; H₂O₂, 3 %-ый раствор; сульфит натрия, 20 %-ый раствор, хлороформ, оксид ртути; дитизон, 0,001 %-ый раствор в хлороформе (хранят при 5° С в темной склянке); 0,0005 %-ый раствор готовят из 0,001 %-го раствора дитизона разбавлением хлороформом в день анализа.

Исходный стандартный раствор, содержащий 100 мкг/см³ ртути. Растворяют 0,018 г желтого оксида ртути в мерной колбе емкостью 100 см³ в небольшом количестве 0,5 М серной кислоты. После растворения навески объем раствора доводят до метки 0,5 М H₂SO₄.

Рабочий стандартный раствор ртути, содержащий 1 мкг/см³, готовят из исходного стандартного раствора ртути соответствующим разбавлением 0,5 М H₂SO₄.

Выполнение определения. Почву высушивают до воздушно-сухого состояния. Смешивают 1 г почвы с 0,25 г диоксида свинца и через воронку с оттянутым концом вносят в нижний шарик трубки Пемфильда. Пробу нагревают сначала в копящем, а затем в окислительном пламени до красного каления. Трубка находится под углом 10-15°. Продолжительность отгонки ртути 5-6 мин. Затем шарик оплавляют, и в запаянный конец трубки наливают 1 см³ HNO₃ пл. 1,4 г/см³. Оставляют на несколько минут, затем сливают раствор в делительную воронку. Ополаскивают несколько раз трубку 18 см³ воды. К раствору добавляют по каплям 0,1 н. раствор KMnO₄ до появления розовой окраски, которую устраняют, добавляя 1 каплю 3 %-го раствора H₂O₂. Смесь перемешивают и добавляют 1 см³ 1 %-го раствора трилона Б и 4 см³ 20 %-го раствора сульфата натрия. После перемешивания к раствору добавляют 4 см³ 0,0005 %-го раствора дитизона в хлороформе. Смесь встряхивают 1 мин, хлороформный экстракт переносят в кювету и измеряют оптическую плотность при 490 нм.

Содержание ртути в пробе находят по градуировочному графику.

Одновременно с определением ртути определяют влажность, которая учитывается при пересчете результатов на сухую почву.

Градуировочный график. В делительные воронки вносят 0, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 см³ рабочего стандартного раствора ртути, что соответствует 0, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 5,0 мкг ртути. Объем раствора доводят до 18 см³ 1 М HNO₃. К раствору добавляют по каплям 0,1 н. раствор перманганата калия до появления розовой окраски, затем стандарты обрабатывают в условиях анализа пробы. Хлороформный экстракт с дитизонатом ртути переносят в кювету и измеряют оптическую плотность при 490 нм. По полученным средним данным из пяти определенных строят график зависимости оптической плотности от содержания ртути (мкг).

2.1.4.2. Определение ртути в воде

2.1.4.2.1. Атомно-абсорбционный метод [13]

Принцип метода. Определение основано на окислении соединений ртути до Hg²⁺ с последующим восстановлением до металлической ртути и на измерении атомной абсорбции резонансного излучения атомов ртути при 253,7 нм.

Предельно допустимая концентрация ртути в воде водоемов составляет 0,0005 мг/дм³.

Аппаратура и реактивы. Атомно-абсорбционный анализатор; пипетки, мерные колбы, цилиндры, ГОСТ 20292-74, 1770-74, отмытые горячей HNO₃ пл. 1,4 г/см³; поглотительные сосуды с пористой пластинкой, ТУ 25-111-084-75; электроаспиратор с расходомером; HNO₃, пл. 1,4 г/см³; HCl, х.ч., пл. 1,19 г/см³; нитрат ртути, х.ч. Бихромат калия, х.ч., раствор (4 г бихромата калия растворяют в 100 см³ дистиллированной воды).

Стандартный раствор, содержащий 1 мг/см³ ртути. Растворяют 1,708 г азотнокислой ртути в 50 см³ HNO₃ пл. 1,4 г/см³ в мерной колбе емкостью 1000 см³. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Выполнение определения. Помещают 100 см³ воды в коническую колбу и при необходимости подкисляют HNO₃ пл. 1,4 г/см³ до pH 1-2. Затем вносят 5 см³ HNO₃, 3 см³ HCl и 1 см³ раствора K₂Cr₂O₇, кипятят 5 мин, следя за тем, чтобы сохранялась желтая окраска раствора, свидетельствующая об избытке K₂Cr₂O₇. При исчезновении окраски добавляют еще 0,5 см³ раствора K₂Cr₂O₇. Одновременно готовят контрольную пробу, для чего в коническую колбу вносят 100 см³ дистиллированной воды и такие же количества реактивов, как при обработке пробы, и кипятят 5 мин.

Прибор включают в соответствии с инструкцией. Растворы проб последовательно, начиная с контрольной пробы, вносят с помощью предварительно промытой разбавляющим раствором и водой воронки в реактор анализатора и проводят измерения в соответствии с инструкцией. За результат измерения принимают среднее арифметическое из показаний анализатора для двух параллельных проб. Концентрацию ртути рассчитывают по формуле:

$$c = (a - b) \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 1000 / 100 \cdot 1000 = (a - b) \cdot 10^{-5},$$

где a – среднее арифметическое из показаний анализатора при измерении пробы; b – среднее арифметическое из показаний анализатора при измерении холостой пробы; $1/1000$ – цена деления шкалы анализатора.

2.1.4.2.2. Фотометрический метод [12]

Принцип метода. Определение основано на образовании комплексного соединения, окрашенного в оранжево-желтый цвет, при взаимодействии ртути (II) в кислой среде с дитизионом.

Аппаратура и реактивы. Фотометр; четыреххлористый углерод; дитизон, 0,001%-ный раствор в четыреххлористом углероде; уксусная кислота, 2 М раствор.

Иодид калия, раствор. Растворяют 15 г иодида калия и 5 г кислого фталата калия и доливают водой до 250 см³. Добавляют по каплям 0,1 н. раствор тиосульфата для удаления свободного иода. Очищают раствор от следов металлов встряхиванием с раствором дитизона в четыреххлористом углероде.

Стандартный раствор, содержащий 1 мг/см³ ртути. Растворяют 3,3360 г нитрата ртути (II) в воде с добавлением 1 см³ концентрированной азотной кислоты и разбавляют раствор водой в мерной колбе до 1000 см³. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.

Выполнение определения. Анализируемый раствор, содержащий не более 50 мкг ртути и не содержащий золота, платины и палладия, подкисляют HCl приблизительно до 2 н. концентрации HCl и экстрагируют в делительной воронке ртуть небольшими порциями раствора дитизона (1 см³ 0,001 %-го раствора дитизона соответствует 3,9 мкг ртути). Последняя порция дитизона не должна изменять свой зеленый цвет или может приобрести фиолетовую окраску от начинающего образовываться дитизоната меди.

Из объединенного экстракта удаляют свободный дитизон, встряхивая его с разбавленным раствором аммиака (2 капли концентрированного раствора аммиака в 25 см³ воды), после чего встряхивают экстракт с разбавленной уксусной кислотой. Разбавляют желто-оранжевый раствор дитизоната ртути четыреххлористым углеродом в мерной колбе емкостью 50 см³ (или меньше) и перемешивают. Фотометрируют раствор при 485 нм (синезеленый фильтр). В качестве раствора сравнения используют четыреххлористый углерод.

Примечание. Для устранения влияния возможных примесей меди на определение ртути измеряют поглощение экстракта при 630 нм (максимум поглощения дитизона), затем встряхивают экстракт с раствором иодида калия, забуференным при pH ≈ 4. При этом дитизонат ртути разлагается с выделением эквивалентного количества дитизона; снова измеряют поглощение экстракта при 630 нм. Разность в величинах поглощения соответствует содержанию ртути.

2.1.5. Кадмий

2.1.5.1. Определение кадмия в воде

2.1.5.1.1. Атомно-абсорбционный метод [14]

Принцип метода. Определение основано на селективном поглощении ультрафиолетового излучения при 228,8 нм атомами кадмия при непламенной атомизации в графитовой кювете. Нижний предел обнаружения 0,001 мг/дм³, относительная ошибка определения ±20%. Измеряемые концентрации 0,002-0,1 мг/дм³. Не мешают определению уксусная кислота до 350 мг/дм³, ацетальдегид до 250 мг/дм³, кальций до 10 мг/дм³, магний и железо до 10 мг/дм³, хлорид натрия до 50 мг/дм³.

Предельно допустимая концентрация кадмия в воде 0,01 мг/дм³, класс опасности 2.

Аппаратура и реактивы. Атомно-абсорбционный спектрофотометр; графитовая кювета с пультом управления (атомизатор); микрошприц МШ-10 вместимостью 10 мкл; бокс с инфракрасной лампой; посуда стеклянная лабораторная, ГОСТ 1770-74, 20292-74; HNO₃ х.ч., пл. 1,4 г/см³; HCl, х.ч., пл. 1,19 г/см³; кадмий металлический гранулированный, ч.д.а.; бензол для криоскопии; полистирол, 0,5 %-ый раствор в бензоле; газообразный аргон, ГОСТ 10157-62.

Исходный стандартный раствор, содержащий 1 мг/см³ кадмия. Растворяют 1,000 г кадмия в смеси 50 см³ HCl и 5 см³ HNO₃, охлаждают и доводят объем водой до 1000 см³.

Рабочие растворы, содержащие 0,002, 0,004, 0,006, 0,008, 0,01 мг/дм³ кадмия. Готовят перед анализом разбавлением водой основного стандартного раствора кадмия, прибавляя 0,5 см³ HNO₃ пл. 1,4 г/см³ на каждые 100 см³ разбавленного раствора.

Выполнение определения. Если вода мутная или с осадком, то ее фильтруют через «сн-ную ленту». При содержании кадмия от 0,002 до 0,01 мг/дм³ отбирают для анализа 25 см³ воды, а при содержании кадмия от 0,01 до 0,05 мг/дм³ отбирают 5 см³ воды, прибавляют 0,1 см³ HNO₃ пл. 1,4 г/см³ и разбавляют дистиллированной водой до 25 см³. В ряд стаканов вносят по 25 см³ рабочих стандартных растворов, содержащих 0, 0,002, 0,004, 0,006, 0,008, 0,01 мг/дм³ кадмия. Микрошприцем отбирают по 3 мкл пробы стандартных растворов и наносят на предварительно подготовленные электроды. Каждый раствор наносят на 5 электродов, находящихся в одной обойме.

Анализ проводят в следующем режиме: атомизатор – графитовая кювета; оптическая схема – однолучевая, с учетом неатомного поглощения; источник света – лампа с полым катодом ЛСП – I Cd, ток лампы – 10 мА; источник света корректора неатомного поглощения – дейтериевая лампа – ДДС-30; аналитическая линия – 228,8 нм; щель монохроматора – 0,2 мм; постоянная времени усилителя – 0,2 с; температура кюветы – 2000°С; напряжение на электроде – 8 В.

Измеряют атомное поглощение стандартных растворов и анализируемых проб. Пики поглощения регистрируются на бумажной ленте самописца. Измеряют высоты пиков поглощения по отношению к нулевому уровню в делениях шкалы (U). Из пяти результатов для каждого раствора находят среднюю величину (U_{ср}). Из всех средних величин вычитают средний результат холостого опыта (U_{опр}), т.е. стандартного раствора, не содержащего кадмий:

$$U_{ср} - U_{опр} = \Delta U.$$

По данным, полученным для стандартных растворов, строят градуировочный график: по оси абсцисс откладывают концентрацию кадмия (мг/дм³), а по оси ординат – ΔU.

Концентрацию кадмия в анализируемой пробе при содержании 0,002-0,01 мг/дм³ находят непосредственно по градуировочному графику, а при содержании 0,01-0,05 мг/дм³ результат, полученный по градуировочному графику, умножают на 5.

2.1.5.1.2. Фотометрический метод [12]

Принцип метода. Определение основано на образовании окрашенного в розовый цвет комплексного соединения при взаимодействии кадмия с дитизином.

Аппаратура и реактивы. Фотометр; четыреххлористый углерод; дитизон, 0,01 %-ый раствор в четыреххлористом углероде; гидроксиламин хлоридат, 20 %-ый раствор; диметилглиоксим, 1 %-ый раствор в этиловом спирте; гидроксид натрия, 40 %-ый раствор (хранится в полиэтиленовом сосуде). Тартрат натрия-калия, 20 %-ый раствор (рН раствора в воде доводят аммиаком до значения ≈8,5, затем раствор очищают дитизином. Для этого добавляют раствор аммиака и встряхивают смесь в делительной воронке с небольшими порциями дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока слой четыреххлористого углерода не перестанет окрашиваться в розовый цвет. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде).

Выполнение определения. Анализируемый раствор, содержащий не более 40 мкг кадмия, слегка подкисляют (рН около 2) и встряхивают с небольшими порциями дитизона в че-

тыреххлористом углероде до тех пор, пока окраска слоя растворителя перестанет изменяться. После этого органический слой сливают, а к водному раствору добавляют раствор тартрата (в количестве, соответствующем содержанию металлов в растворе), 0,5 см³ раствора диметилглиоксима и аммиак до нейтральной реакции. Через 1 мин приливают 1 см³ раствора гидроксилamina и раствор NaOH в таком количестве, чтобы концентрация его в анализируемом растворе была не ниже 5 %. Затем экстрагируют кадмий несколькими порциями раствора дитизона в четыреххлористом углероде (1 см³ 0,002 %-го раствора дитизона соответствует 4,4 мкг кадмия). Экстракцию ведут до тех пор, пока в слое четыреххлористого углерода еще будет появляться розовое окрашивание [Cd(HDz)₂]. Объединенные экстракты промывают 0,5 %-ым раствором NaOH и водой, розовый раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 см³ или меньше, в зависимости от количества кадмия, доливают до метки растворителем и фотометрируют при 520 нм, используя четыреххлористый углерод в качестве раствора сравнения.

Примечание. При определении кадмия в растворе, содержащем цинк, экстракцию проводят в две стадии и в анализируемый раствор добавляют цианид калия. После внесения в анализируемый раствор тартрата, гидроксилamina и диметилглиоксима добавляют раствор NaOH до концентрации примерно 10 % и цианид калия до концентрации 0,2 %. Из полученного экстракта вновь извлекают кадмий 0,02 М HCl. К новому водному экстракту добавляют немного тартрата, гидроксилamina, раствор едкого натра до концентрации 10 % и цианид калия до концентрации 0,05 %. Полученный экстракт промывают разбавленным раствором NaOH и фотометрируют.

2.1.5.2. Определение кадмия в почве

2.1.5.2.1. Атомно-абсорбционный метод [15]

Принцип метода. Пробу почвы нагревают со смесью концентрированной азотной кислоты и пероксида водорода. Затем раствор отфильтровывают от осадка и после разбавления водой до определенного объема анализируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Этим методом можно определить до 0,02 мкг кадмия в 1 г сухой почвы.

Аппаратура и реактивы. Атомно-абсорбционный спектрофотометр; сушильный шкаф электроплитка с закрытой спиралью и регулятором температуры; водоструйный насос; колонки ионообменные (длина рабочей части 60 см, внутренний диаметр 40 мм); посуда стеклянная, ГОСТ 1770-74, 20292-74, 10394-72; чашки Петри с диаметром 50 мм; стекла часовые с диаметром 50 мм; ступа фарфоровая с пестиком; фильтры стеклянные ПС-3; сита капроновые с размером ячейки 0,5 и 1,5 мм; набор сит для просеивания смол; промывалка пластмассовая; пробки резиновые размером 32; лопаточки пластмассовые; кадмий металлический H₂O₂, 30 %-ый раствор; HNO₃, х.ч., пл. 1,4 г/см³; HCl, х.ч., пл. 1,19 г/см³; NaOH; роданид калия; индикаторная бумага универсальная, pH 1-10.

Стандартный раствор хлорида кадмия, содержащий 1 мг/см³ кадмия, готовят раствором 1,000 г металлического кадмия в минимальном объеме разбавленной HCl (1:1) с последующим разбавлением 1 %-ой хлороводородной кислотой в мерной колбе емкостью 1000 см³ и доведением объема раствора водой до метки.

Рабочий стандартный раствор хлорида кадмия. В мерную колбу емкостью 100 см³ вносят 0,1 см³ исходного стандартного раствора хлорида кадмия, приливают 0,5 см³ концентрированной HNO₃ и разбавляют дистиллированной водой до метки. 1 см³ этого раствора содержит 1 мкг кадмия. Раствор устойчив до шести месяцев.

Градуировочный график. В мерные колбы емкостью 100 см³ отбирают по 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0 см³ рабочего стандартного раствора, приливают по 0,5 см³ концентрированной HNO₃ и разбавляют дистиллированной водой до метки. 1 см³ этих растворов содержит 0,001, 0,002, 0,004, 0,006, 0,008, 0,010, 0,020 мкг кадмия. Эти растворы необходимо готовить в день употребления.

Для построения градуировочных графиков вводят по 20 мкл стандартных растворов в графитовую кювету атомно-абсорбционного спектрофотометра. Кадмий определяют не менее трех раз для каждой концентрации, рассчитывают среднюю величину абсорбции и строят график в координатах «абсорбция – содержание металла» (мкг/0,5 г сухого грунта). Графики строят не реже одного раза в месяц и проверяют перед анализом серии проб на определяемый металл.

Выполнение определения. Отбирают 0,5 г почвы в химический стакан, добавляют 0,5 см³ дистиллированной воды, затем 10 см³ концентрированной HNO₃, закрывают часовым стеклом, ставят на плитку и нагревают при 100° С два часа. После остывания добавляют 3 см³ H₂O₂. Стаканчик с часовым стеклом опять нагревают на плитке при 100° С один час при периодическом перемешивании. Остывшую смесь пропускают через стеклянный фильтр с помощью водоструйного насоса в колбу Бунзена, при этом пробу количественно переносят на фильтр и трижды его ополаскивают водой. Объединенный фильтрат переносят в мерную колбу емкостью 100 см³ и доводят объем дистиллированной водой до метки. Полученный раствор анализируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре с графитовой кюветой. Металл определяют не менее трех раз (вводят в графитовую кювету по 20 мкл раствора), рассчитывают среднюю величину абсорбции и по градуировочному графику определяют содержание кадмия в почве (мкг/0,5 г сухой массы) вместе с фоном реактивов. Последний вычитают и находят действительное содержание кадмия в 0,5 г почвы.

Содержание кадмия в реактивах (фон реактивов) находят так же, как при определении их в пробе почвы. Однако в этом случае в стаканчик не вносят почву. Фон реактивов определяют не менее 4 раз и берут средние величины. Эту работу проводят перед анализом серии проб или при замене какого-либо реактива.

2.1.6. Свинец

2.1.6.1. Определение свинца в почве полярографическим методом [6]

Принцип метода. Определение основано на способности ионов свинца восстанавливаться на ртутном каплюющем электроде.

Нижний предел обнаружения 0,5 мкг, относительная ошибка определения ±25 %, измеряемые концентрации 10,0-100 мг/кг почвы.

Мешают определению свинца ионы кадмия и меди в концентрациях, превышающих концентрацию свинца в 100 раз.

Предельно допустимая концентрация свинца 20,0 мг/кг почвы.

Аппаратура и реактивы. Полярограф осциллографический ПО-5122; печь муфельная; баня песочная; агатовая или яшмовая ступка с пестиком; тигли фарфоровые или кварцевые; посуда мерная стеклянная, ГОСТ 1770-74, 20292-74, 10394-72; фильтры беззольные; свинец металлический, ч.д.а.; HCl, х.ч., пл. 1,19 г/см³ и 20 %-ый раствор; HNO₃, х.ч., пл. 1,4 г/см³ и разбавленная (3:2); газообразный азот или аргон, ос.ч., в баллонах с редуктором; H₂SO₄, х.ч., пл. 1,84 г/см³.

Исходный стандартный раствор, содержащий 100 мкг/см³ свинца. Растворяют 0,1 г свинца в колбе емкостью 250 см³ в 20 см³ HNO₃ (3:2). Раствор упаривают до 3-5 см³, приливают 15 см³ HCl, пл. 1,19 г/см³, перемешивают и упаривают до 3-5 см³. Эту операцию повторяют 3 раза, после чего приливают 20 см³ 20 %-го раствора HCl и нагревают до образования прозрачного раствора хлорида свинца. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 1000 см³, доводят объем до метки 20 %-ым раствором HCl и перемешивают.

Рабочий стандартный раствор, содержащий 10 мкг/см³ свинца, готовят соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора дистиллированной водой.

Градуировочный график. В пробирки вносят 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,85, 1,0, 1,5, 2,0 см³ рабочего стандартного раствора свинца, что соответствует содержанию свинца 1,0; 2,0; 3,0; 4,0;

5,0; 6,0; 8,5; 10,0; 15,0; 20,0 мкг. Объем раствора доводят до 10 см^3 20 %-ым раствором HCl анализируют аналогично пробам. На полученной полярограмме измеряют высоты пикс ($E_{1/2} = -0,65 \text{ В}$) и по средним данным из пяти измерений строят график зависимости высот пика от содержания свинца. График проверяют в день анализа пробы.

Выполнение определения. Пробу почвы высушивают до воздушно-сухого состояния: расстилают в ступке, просеивают через алюминиевое или капроновое сито с размером ячеек 1-2 мм. Методом квартования отбирают среднюю пробу 0,2-0,3 кг. Затем вновь измельчают ступке, просеивают через сито с размером ячеек 0,25 мм. Отбирают 10-20 г почвы и растирают в ступке до состояния пудры. Помещают 1 г почвы в тигель, смачивают 10-15 каплям концентрированной серной кислоты и оставляют на 15-20 часов. Затем тигель с пробой нагревают на песочной бане до удаления паров SO_2 и прокаливают в муфельной печи 1 час при $400-500 \text{ }^\circ\text{C}$. Пробу охлаждают в эксикаторе, растворяют в 2-3 приема в 10 см^3 20 %-го раствора HCl при нагревании и фильтруют в мерную колбу емкостью 100 см^3 . Объем фильтрата доводят до метки 20 %-ым раствором HCl и тщательно перемешивают. Помещают в ячейку для полярографирования 5 см^3 фильтрата, пропускают инертный газ 10-15 мин и оставляя раствор на 3 мин. Затем снимают дифференциальную полярограмму в следующем режиме: начальное напряжение – 0,4 В; амплитуда развертки 0,9; диапазон тока – 0,2-0,5 мкА; скорость наложения потенциала – 0,5-1,0, задержка – 3,5-4,0 с. Измеряют высоту пика ($E_{1/2} = -0,65 \text{ В}$). Содержание свинца в пробе находят по градуировочному графику.

2.1.6.2. Определение свинца в воде фотометрическим методом [16]

Принцип метода. Сущность метода заключается в образовании дитизоната свинца, окрашенного в красный цвет и растворимого в четыреххлористом углероде. Дитизонат свинца экстрагируют при pH 8-9 в цианидной среде, в которой маскируется присутствие большинства металлов, реагирующих с дитизоном. В 100 см^3 пробы можно определить свинец при концентрациях 0,1-1,0 мкг/ см^3 .

Аппаратура и реактивы. Фотометр; кюветы с толщиной слоя 2-5 см; четыреххлористый углерод, ч.д.а. или очищенный перегонкой; фенолфталеин, 0,5 %-ый раствор; HCl ч.д.а.; нитрат свинца, ч.д.а.; аммиак, ч.д.а., 25 %-ый раствор; винная кислота, ч.д.а., 50 %-ый раствор; цианид калия или натрия, 10 %-ый раствор.

Дитизон, основной раствор. 0,5 г дитизона растворяют в 100 см^3 четыреххлористого углерода в делительной воронке, добавляют 200 см^3 дистиллированной воды и 5-10 см³ 25 %-го раствора аммиака и смесь тщательно перемешивают в течение 2 мин. После разделения слоев четыреххлористый углерод сливают. В делительную воронку прибавляют 20 см³ четыреххлористого углерода, смесь немного взбалтывают, дают постоять и снова сливая слой органического растворителя. Трубку воронки высушивают фильтровальной бумагой, воронку добавляют 200 см^3 четыреххлористого углерода и разбавленную HCl до ясно кислой реакции. Смесь встряхивают до тех пор, пока дитизон не перейдет в четыреххлористый углерод. Слой растворителя сливают в другую воронку и трижды промывают порциями по 50 см^3 дистиллированной воды. Затем раствор дитизона переливают в коричневую склянку осторожно наливают сверху 0,5 % сериооксида гидразина. Раствор хранят на холоде в темном помещении. Он устойчив в течение нескольких месяцев. Для получения рабочего раствора 50 см^3 основного раствора дитизона доводят четыреххлористым углеродом до 100 см^3 .

Тимоловый синий, 0,4 %-ый раствор. Растворяют 0,4 г натриевой соли тимолового синего в дистиллированной воде и разбавляют водой до 100 см^3 . Прибавляют разбавленный раствор гидроксид натрия до перехода окраски.

Промывной раствор ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{KCN} + \text{Na}_2\text{SO}_3$). К 175 см^3 25 %-го раствора аммиака прибавляют 15 см^3 10 %-го раствора цианида калия и $7,5 \text{ см}^3$ 10 %-го раствора сульфита натрия (раствор сульфита можно освободить от следов свинца экстрагированием дитизоном).

тем же способом, который указан для очистки тартрата натрия). Объем смеси доводят до 1000 см³ дистиллированной водой (осторожно, яд!).

Стандартный раствор свинца. Растворяют 0,200 г свинца при нагревании в 4 см³ разбавленной (1:1) HNO₃ и доливают до 1000 см³ дистиллированной водой; 1 см³ раствора содержит 0,200 мг Pb.

Рабочий стандартный раствор свинца. Разбавляют 10,0 см³ основного стандартного раствора до 1000 см³ дистиллированной водой. Применяют свежеприготовленный раствор; 1 см³ раствора содержит 0,00020 мг свинца.

Градуировочный график. В стаканы помещают 0, 2,5, 5,0, 10,0, 15,0, 20,0, 30,0, 40,0, 50,0 см³ стандартного рабочего раствора нитрата свинца и дистиллированной водой доводят объем каждого раствора до 100 см³. Растворы содержат свинец в концентрациях 0, 0,05, 0,10, ..., 1,0 мкг/см³. Стандартные растворы обрабатывают описанным ниже способом, включая операцию восстановления. Измеряют оптические плотности растворов, из значений оптической плотности каждого раствора вычитают величину, полученную для холостого определения, далее строят график в координатах «оптическая плотность – концентрация свинца».

Выполнение определения. В стакан наливают 100 см³ пробы, в случае необходимости предварительно разбавленной или упаренной, чтобы содержание свинца в ней было в пределах 0,01–0,1 мг. Пробу, выпаривают на водяной бане примерно до 30 см³ и добавляют несколько капель раствора фенолфталеина и раствор аммиака до появления красной окраски. Затем прибавляют 10 см³ раствора уксуснокислого гидразина и смесь нагревают при 90–95° С не менее 10 мин. Далее раствор количественно переносят в делительную воронку, прибавляют 10 см³ раствора тартрата натрия, пять капель тимолового синего и раствор аммиака до появления синей окраски индикатора. Приливают 10 см³ раствора цианида, прибавляют по каплям винную кислоту, доводя pH до значения, при котором окраска индикатора переходит из синей в зеленую. Экстрагируют встряхиванием с 10 см³ раствора дитизона в четыреххлористом углеороде.

При сливании экстракта в другую делительную воронку в нее не должно попасть ни малейшего количества водного раствора (в кране воронки должно оставаться немного хлороформного экстракта). Экстрагирование продолжают порциями по 5 см³ дитизона до тех пор, пока окраска хлороформного раствора не перестанет изменяться. После этого проводят экстракцию, внося в раствор еще 5 см³ чистого четыреххлористого углеорода. Все экстракты, собранные во второй воронке, промывают встряхиванием с 20 см³ промывного раствора до исчезновения зеленой окраски непрореагировавшего дитизона. Раствор дитизоната свинца сливают в мерную колбу емкостью 50 см³, а водный слой цианида взбалтывают с двумя порциями по 2 см³ четыреххлористого углеорода, которые сливают в ту же мерную колбу.

Затем раствор в колбе доливают четыреххлористым углеородом до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность. Одновременно вводят поправку на холостое определение с дистиллированной водой и таким же объемом раствора дитизона. Оптическую плотность холостой пробы вычитают из значения оптической плотности, полученной для исследуемой воды, и по градуировочному графику находят содержание свинца в пробе.

Расчет. Содержание свинца (X) в мг/дм³ рассчитывают по формуле

$$X = c \cdot 100 / V,$$

где c – концентрация свинца, найденная по градуировочному графику, мг/дм³; 100 – объем, до которого разбавлена проба, см³; V – объем пробы, взятой для анализа, см³.

2.1.7. Сорбционное концентрирование меди, свинца, кобальта, никеля и кадмия из морской воды и их электротермическое атомно-абсорбционное определение в суспензии сорбента [17]

Принцип метода. Определение основано на возникновении аналитических сигналов Co, Cu, Ni, Pb и Cd, которые усиливаются в связи с тем, что эти ионы сконцентрированы из большего объема раствора на сорбенте.

Аппаратура и реактивы. Атомно-абсорбционный спектрофотометр; графитовые кюветы с пиропокрытием; низкочастотный диспергатор; аппарат для встряхивания; центрифуга; посуда мерная стеклянная, ГОСТ 177074, 20292-74, 10394-72; сорбент «Полиоргс УП М»; HCl, х.ч., растворы 2 М и 2 %-ый; хлориды меди, никеля, кобальта; нитрат свинца; кадмий металлический; гидроксид натрия, х.ч., 0,1 М раствор.

Растворы Cu, Pb, Co, Ni (1 г/дм³) готовят из соответствующих солей, раствор Cd (1 г/дм³) из металлического кадмия. Растворы с меньшей концентрацией готовят разбавлением исходных растворов 2 %-ой HCl.

Выполнение определения. К 10 мл анализируемой воды с рН 6-8 прибавляют 0,02 г сорбента «Полиоргс VII» с размером частиц 20-30 мкм. Диспергируют в течение 2 мин на ультразвуковом низкочастотном диспергаторе при частоте 44 кГц. Сорбент отделяют центрифугированием в течение 5 мин при 6000 об/мин, промывают дважды по 10 см³ бидистиллята, вновь центрифугируют, пипеткой отбирают воду, оставляя сорбент в 1 см³ воды. Непосредственно перед определением суспензию энергично встряхивают.

Отбирают 20 мкл суспензии и вводят в графитовую кювету.

Определение проводят по программе, приведенной в табл. 2.1, в режиме мгновенного нагрева при остановке защитного газа.

Таблица 2.1

Условия определения Cu, Pb, Co, Ni и Cd в суспензии сорбента в электротермическом атомизаторе (температура атомизации 2400° С)

Элемент	Длина волны, нм	Температура, °С	Время атомизации, с
Cu	324,7	800	4
Pb	283,3	700	3
Co	240,7	800	3
Ni	232,0	800	3
Cd	228,8	550	2

Для проведения контрольного опыта 0,02 г сорбента помещают в 10 см³ раствора, оставшегося после концентрирования, и проводят операции определения через все стадии.

Содержание металлов в морской воде определяют методом добавок. Проводят одновременно концентрирование из двух проб анализируемой воды по описанной выше методике. Затем к суспензиям добавляют стандартные растворы металлов из расчета, чтобы концентрации их в суспензиях для Cu, Co, Pb, Ni составляли в одной пробе $c_1=0,01$ мкг/см³ и в другой – $c_2 = 0,03$ мкг/см³, и соответственно, для Cd $c_1=0,001$ мкг/см³ и $c_2=0,003$ мкг/см³. Объем конечной суспензии составляет 1 см³. Содержание металлов (с, мкг/дм³) в морской воде рассчитывают по формуле:

$$c = [c_2 (A_1 - A) - c_1 (A_2 - A)] \cdot 10^2 / (A_2 - A_1) ,$$

где A_1, A_2, A – величины аналитических сигналов (по площади пика) для проб 1, 2 и контрольного опыта, соответственно.

2.1.8. Мышьяк

2.1.8.1. Фотометрический метод определения мышьяка в воде [16]

Принцип метода. Мышьяковистый водород (арсин), образующийся при действии на соединения мышьяка водорода в момент выделения, реагирует с диэтилдитиокарбаминатом серебра в присутствии пиридина. Интенсивность красной окраски раствора зависит от количества мышьяка.

Аппаратура и реактивы. Фотометр; прибор для отгонки мышьяковистого водорода; иодид калия, 15 %-ый раствор; HCl, ч.д.а.; хлорид олова (II), 40 %-ый раствор в концентрированной HCl; цинк, ч.д.а., гранулированный или порошок. Бумага, пропитанная раствором ацетата свинца (полоски фильтровальной бумаги пропитывают 10 %-ым раствором ацетата свинца и высушивают).

Диэтилдитиокарбаминат серебра, поглотительный раствор в пиридине. Растворяют 2,25 г диэтилдитиокарбамината натрия (купрала) в 100 см³ дистиллированной воды и по частям сосаждают раствором нитрата серебра, приготовленным растворением 1,7 г нитрата серебра в 100 см³ дистиллированной воды. Осадок, который должен быть светло-желтым, обрабатывают дистиллированной водой, фильтруют и высушивают в эксикаторе при пониженном давлении. В 200 см³ свежеприготовленного пиридина растворяют 1 г приготовленной соли.

Основной стандартный раствор мышьяка. Растворяют 0,132 г оксида мышьяка (ч.д.а.) в 10 см³ 1 М раствора NaOH, прибавляют 0,5 М раствор H₂SO₄ и доводят дистиллированной водой до 1000 см³. В 1 см³ раствора содержится 0,100 мг мышьяка.

Рабочий стандартный раствор мышьяка. Разбавляют 10,0 см³ основного раствора дистиллированной водой до 1000 см³. Применяют свежеприготовленный раствор. В 1 см³ раствора содержится 0,001 мг мышьяка.

Градуировочный график. Приготовляют шкалу стандартов, содержащих 0, 2,0, 5,0, 10,0, 20,0, 30,0, 40,0 см³ рабочего стандартного раствора арсенида и доводят объемы дистиллированной водой до 50 см³. Полученные растворы соответствуют концентрациям 0, 0,04, 0,10, ..., 0,80 мг мышьяка в 1000 см³. Их обрабатывают описанным ниже способом. Из оптических плотностей вычитают оптическую плотность холостого опыта и строят график в координатах «оптическая плотность — концентрация мышьяка».

Выполнение определения. В начале работы проверяют применяемые реактивы на содержание в них мышьяка, проводя холостой опыт с дистиллированной водой.

В колбу прибора наливают 50 см³ первоначальной или предварительно сконцентрированной пробы так, чтобы она содержала в этом объеме от 0,002 до 0,040 мг мышьяка, подкисляют добавлением 15 см³ HCl. Можно подкислять и H₂SO₄, прибавляя 20 см³ разбавленной (1:7) H₂SO₄. Добавляют 6 см³ раствора иодида калия и 0,5 см³ раствора хлорида олова (II). Смесь перемешивают и оставляют на 15 мин.

В фильтрационную трубку помещают сухую бумажку, пропитанную ацетатом свинца, а в поглотительный сосуд наливают 15 см³ поглотительного раствора. Вводную трубку соединяют с фильтрационной и удлинителем. К пробе прибавляют 5 г гранулированного или 2-3 г порошкообразного цинка, сразу присоединяют удлинитель и конец вводной трубки погружают в поглотительный раствор. Притертые соединения скрепляют пружинами. Водород образуется в течение 60 мин. В случае замедленного образования водорода усиливают его выделение прибавлением 0,5 см³ раствора хлорида олова и 5-15 см³ концентрированной HCl.

После прекращения процесса образования водорода поглотительный раствор ивливают в фотометрическую кювету толщиной 1-3 см и определяют оптическую плотность при 560 нм. Затем вычитают значение оптической плотности холостого опыта с дистиллированной водой и по градуировочному графику находят содержание мышьяка.

Расчет. Содержание мышьяка (X) в мг/дм³ рассчитывают по формуле:

$$X = c \cdot 50 / V,$$

где *c* – концентрация мышьяка, найденная по градуировочному графику, мг/дм³.

2.2. Определение органических веществ в воде и почве

2.2.1. Определение углеводов

2.2.1.1. Определение нефтепродуктов в воде

2.2.1.1.1. Флуориметрический метод [18]

Принцип метода. Метод основан на способности углеводов C₉-C_x (X=10÷35) интенсивно флуоресцировать в области от 415 до 460 нм, причем при X=9÷16 полоса флуоресценции углеводов находится в области от 400 до 450 нм с максимумом в области 425-440 нм. За исключением тех случаев, когда тяжелые фракции углеводов адсорбированы донными отложениями или грунтом береговой полосы и растительным материалом, в общем суммарное содержание углеводов C₉+C₃₅ можно определить по интенсивности флуоресценции в области от 425 до 435 нм, при этом возбуждение свечения можно осуществлять полосой с максимумом в области от 370 до 390 нм.

Предельно допустимая концентрация нефти в воде 0,3 мг/дм³, многосернистой – 0,1 мг/дм³.

Аппаратура и реактивы. Флуориметр любой системы с возможностью измерения интенсивности флуоресценции в области от 400 до 600 нм; посуда лабораторная, ГОСТ 1770-74; 20292-74; нитрит натрия, х.ч., 10 %-ый водный свежеприготовленный раствор; H₂SO₄, пл. 1,84 г/см³; вода дистиллированная; дизельное топливо.

Градуировочный график. В делительные воронки, содержащие по 1000 см³ дистиллированной воды, добавляют по 5 см³ H₂SO₄, пл. 1,84 г/см³ и вносят 0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,40, 0,60, 0,80, 1,00, 2,00, 4,00, 8,00 см³ раствора дизельного топлива (в 1 см³ раствора содержится 1 мг дизельного топлива) в смеси четыреххлористого углерода и хлороформа, взятых в соотношении 1:1. Во все растворы вносят смесь хлороформа и четыреххлористого углерода (1:1) так, чтобы во всех случаях объем органической фазы составлял 10 см³, и по 0,4 см³ 10 %-го водного раствора нитрита натрия. Смеси встряхивают 10 мин, дают отстояться жидкостям, отделяют органическую фазу, перенося ее в центрифужные пробирки емкостью 10 см³, растворы в пробирках центрифугируют при 5000 об/мин около 10 минут и флуориметрируют при λ^{возб}=378 нм и λ^{фл}=430 нм. Градуировочный график – прямая при концентрациях нефтепродуктов от 0,04 до 10 мг в 1000 см³ воды.

Выполнение определения. Для анализа используют не менее трех литров воды (повторность – три определения). В делительную воронку вносят 1000 см³ воды, приливают 0,4 см³ 10 %-го раствора нитрата натрия, 5 см³ H₂SO₄, пл. 1,84 г/см³ и 10 см³ смеси хлороформа и четыреххлористого углерода (1:1). Смесь встряхивают, отделяют органическую фазу, центрифугируют 10 мин при 5000 об/мин и измеряют интенсивность флуоресценции при 430 нм. Содержание нефтепродуктов в пробе находят по градуировочному графику.

2.2.1.1.2. Колоночная хроматография с гравиметрическим окончанием [16]

Принцип метода. Этот метод не требует приготовления специального стандартного раствора. При значительном содержании летучих углеводов их сначала отгоняют из пробы анализируемой воды, улавливают в специальной ловушке и содержание находят по занимаемому ими объему. Этот первый этап проводят при анализе нефтесодержащих сточных вод. Сточные воды, прошедшие биохимическую очистку в аэротенках, обычно содержат

мало летучих углеводородов, поэтому их анализ можно начинать сразу со второго этапа – экстракции. Экстракцию проводят сначала хлороформом или четыреххлористым углеводородом, затем последний отгоняют и остаток растворяют в гексане (нерастворившиеся частицы остатка отделяют при последующей операции).

Если анализируемая вода свободна от взвешенных частиц, экстракцию можно производить сразу гексаном. Раствор нефтепродуктов в гексане пропускают через слой оксида алюминия, где сорбируются полярные соединения, далее отгоняют гексан и остаток взвешивают.

Аппаратура и реактивы. Весы аналитические; прибор для отгонки и определения летучих нефтепродуктов; хлороформ или четыреххлористый углерод, ч.д.а.; гексан, ч.д.а.; оксид алюминия марки «для хроматографии»; бюксы ёмкостью 5-10 см³; сульфат натрия безводный.

Колонка с оксидом алюминия для хроматографии. Для приготовления колонки с оксидом алюминия в трубку длиной 10 см и диаметром 1 см, нижний конец которой оттянут до диаметра 1 мм, помещают слой (1 см) стеклянной ваты, слой (2-3 см) оксида алюминия (этого количества достаточно для поглощения 50-100 мг полярных соединений) и снова тонкий слой стеклянной ваты.

Гексан, ч.д.а. может быть заменен петролевым эфиром, который следует предварительно перегнать, отбирая фракцию, кипящую при температуре ниже 70° С. Масса остатка после выпаривания 100 см³ каждого из перечисленных выше растворителей не должна превышать 0,2-0,3 мг. При определении малых количеств нефтепродуктов следует проводить холостой опыт и таким способом вносить поправку на эту величину.

Выполнение определения. А. Определение легколетучих нефтепродуктов. В круглодонную колбу помещают 3-3,5 дм³ анализируемой воды, соединяют колбу с ловушкой, присоединенной к обратному холодильнику, и пускают в холодильник воду, температура которой должна быть не выше 5° С на выходе (для этого часть трубки, соединяющей холодильник с краном, из которого поступает вода, погружают в снег или охлаждательную смесь).

Нагревают колбу до кипения и продолжают нагревание, пока объем сконцентрированных в ловушке нефтепродуктов не будет оставаться постоянным в течение, по крайней мере, 15 мин. Затем колбу охлаждают до комнатной температуры, ловушку отсоединяют, закрывают пробками оба ее конца, погружают в водяную баню и измеряют объем (с точностью ±0,01 см³) легколетучих нефтепродуктов.

Минимальная концентрация легколетучих нефтепродуктов, определяемых в 3 дм³ анализируемой воды, составляет 5 мг/дм³. При определении меньших концентраций следует после отгонки отсоединить колбу, заменить оставшуюся в ней жидкость новой порцией анализируемой воды (3-3,5 дм³) и повторить отгонку легколетучих нефтепродуктов с той же ловушкой.

Расчет. Содержание легколетучих нефтепродуктов X (мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$X_1 = V_1 \cdot d \cdot 10^6 / V,$$

где V_1 – измеренный объем легколетучих нефтепродуктов, см³; d – их плотность (если плотность неизвестна, то ее принимают равной 0,8); V – объем пробы, взятой для определения, см³.

Б. Определение основной части малолетучих нефтепродуктов при их концентрациях в пределах 0,3-3,0 мг/см³. Определение проводят в остатке после отгонки легколетучих нефтепродуктов или (если определение последних не проводили) непосредственно в пробе анализируемой воды. К 3-3,5 дм³ анализируемой воды добавляют HCl, пл. 1,19 г/см³, до значения pH меньше 5, 150 см³ хлороформа или четыреххлористого углерода и включают мешалку, установленную так, чтобы лопасти ее были погружены в воду на глубину 50 см³ выше границы между двумя слоями.

Если в анализируемой воде содержатся взвешенные частицы, экстракция гексаном привела бы к получению пониженных результатов (ошибка может достигать до 30 %), потому

что на поверхности взвешенных частиц, наряду с нефтепродуктами, сорбируются также и асфальтены, смолы, нафтеновые кислоты и т.д., растворимые в хлороформе, но не растворимые в гексане и поэтому препятствующие экстракции последних нефтепродуктов. Однако в тех случаях, когда анализируется прозрачная вода, лишенная взвешенных частиц, можно сразу произвести экстракцию гексаном, высушить экстракт безводным сульфатом натрия, отогнать большую часть гексана, остальной раствор пропустить через колонку с оксидом алюминия и продолжить операцию, как описано ниже.

Экстрагирование хлороформом можно проводить и в делительной воронке без применения мешалки. Для этого вносят в делительную воронку 3 раза по 1 дм^3 анализируемой воды (или остатка после удаления легколетучих углеводородов) и взбалтывают с двумя последовательно вносимыми порциями хлороформа по 20 см^3 . Таким образом, на обработку 3 дм^3 анализируемой воды будет израсходовано 120 см^3 хлороформа. Все экстракты объединяют и прибавляют к ним 50 см^3 хлороформного раствора, полученного ополаскиванием хлороформом сосуда, в котором хранилась проба.

Затем большую часть водного слоя переносят в другую колбу такой же емкости, а остальное ее содержимое (водный слой и слой хлороформа) переливают в делительную воронку емкостью $500-700 \text{ см}^3$. Через 15 мин сливают нижний хлороформный слой в колбу Эрленмейера емкостью 500 см^3 , не захватывая при этом ни водного слоя, ни возможного промежуточного слоя эмульсии. Слитую раньше большую часть водного слоя переливают из второй колбы в первую, переносят туда же оставшийся в делительной воронке водный слой (вместе с эмульсией), добавляют вторую порцию хлороформа и повторяют экстракцию, включив мешалку. Снова сливают большую часть водного слоя и остаток переносят в ту же делительную воронку. Спустя 15 мин отделяют второй экстракт и присоединяют его к первому, не захватывая при этом водного слоя. Затем небольшим количеством хлороформа (около 50 см^3) обмывают стенки сосуда, в котором находилась проба до экстракции, переносят его в ту же делительную воронку, взбалтывают и через некоторое время этот слой хлороформа объединяют с первыми двумя экстрактами, находившимися в колбе Эрленмейера. Колбу с экстрактами присоединяют к холодильнику и нагревают ее на кипящей водяной бане, собирая отгоняемый хлороформ до тех пор, пока в колбе не останется $12-20 \text{ см}^3$ хлороформного раствора.

Для удаления остатка хлороформа поступают следующим образом. Предварительно взвесив маленький бюкс вместе с крышкой, снимают крышку и помещают бюкс в вытяжной шкаф на расстоянии $25-35 \text{ см}$ от комнатного вентилятора. Заполнив бюкс на три четверти полученным экстрактом, включают вентилятор и, по мере испарения экстракта, подливают его в бюкс до тех пор, пока он не будет таким способом перенесен полностью. Колбу из-под экстракта обмывают небольшой порцией хлороформа и переносят ее в тот же бюкс. Когда в бюксе останется $0,5 \text{ см}^3$ хлороформного раствора, испарение продолжают без вентилятора, взвешивая бюкс каждые 2 мин. Его закрывают крышкой перед взвешиванием и вновь снимают крышку для дальнейшего испарения. Когда масса бюкса перестанет изменяться, испарение заканчивают. Разность между массой бюкса с остатком после удаления хлороформа и массой пустого бюкса численно равна общему содержанию экстрагируемых хлороформом веществ.

Остаток после отгонки хлороформа растворяют в 1 см^3 предварительно высушенного сульфатом натрия гексана или петролейного эфира и полученный раствор вместе с частицами нерастворившегося остатка, если такие окажутся, переносят в колонку с оксидом алюминия, под которую подставляют сухую чистую колбу. Бюкс несколько раз обмывают маленькими порциями гексана, перенося затем каждую порцию в колонку с оксидом алюминия. Колонку промывают еще несколькими порциями гексана (всего $40-45 \text{ см}^3$), собирая их в ту же колбу. Уровень жидкости в колонке до прибавления последней порции гексана не должен опускаться ниже верхней границы слоя оксида алюминия.

Из полученного раствора нефтепродуктов в гексане, освобожденном от примеси полярных соединений, удаляют гексан, испаряя его в бюксе при комнатной температуре с помощью вентилятора (так же, как удаляли хлороформ). Содержание малолетучих нефтепродуктов (X_2 , мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$X_2 = (g_1 - g_2) \cdot 1000 / V,$$

где g_1 – масса бюкса с остатком после удаления гексана, мг; g_2 – масса пустого бюкса, мг; V – объем пробы, взятой для определения, см³.

Содержание всех легколетучих и малолетучих нефтепродуктов в пробе (X , мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$X = X_1 - X_2.$$

Содержание всех извлекаемых хлороформом (или четыреххлористым углеродом) веществ (X_3 , мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$X_3 = (g_3 - g_2) \cdot 1000 / V,$$

где g_3 – масса бюкса с остатком после предварительного удаления хлороформа (или четыреххлористого углерода), мг.

Содержание нерастворимых в гексане полярных веществ, включая нафтеиновые кислоты и фенолы (X_4 , мг/дм³), рассчитывают по формуле

$$X_4 = X_3 - X_2.$$

При необходимости получения более подробных результатов анализа можно выделить и взвесить вещества кислотного характера (нафтеиновые кислоты, фенолы и др.). Для этого гексановый раствор до его пропускания через оксид алюминия переносят в делительную воронку (если раствор, полученный при растворении в гексане остатка после удаления хлороформа, оказался мутным, то его переносят в делительную воронку, фильтруя через маленький фильтр). Раствор в делительной воронке обрабатывают 1 М КОН и отделяют водный слой от гексанового. Последний промывают водой до исчезновения щелочной реакции, присоединяя промывные воды к водному раствору. Гексановый раствор высушивают сульфатом натрия, пропускают через оксид алюминия и определяют содержание нефтепродуктов, как описано выше.

Водный раствор подкисляют, извлекают из него диэтиловым эфиром кислотные соединения, отгоняют эфир и взвешивают. Если масса бюкса с кислотными соединениями g_4 , то содержание последних в пробе (X_5 , мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$X_5 = (g_4 - g_2) \cdot 1000 / V.$$

Содержание других веществ, экстрагируемых хлороформом (X_6 , мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$X_6 = X_3 - X_2 - X_4.$$

В. Определение основной части нефтепродуктов (малолетучих) в концентрациях, превышающих 3 мг/дм³. Определение проводят, как описано выше, но с меньшим объемом анализируемой воды. Для анализа берут 100-1000 см³ пробы или такой же объем остатка после отгона летучих нефтепродуктов.

Г. Определение нефтепродуктов в концентрациях ниже 0,3 мг/дм³. Анализируемую воду в объеме 10-20 дм³ пропускают через колонку с активным углем – бюретку емкостью 25 см³, на дно которой помещают слой стеклянного полотна (или стеклянной ваты), затем 2 г активного угля и снова слой стеклянного полотна (или ваты). Уголь и стеклянное полотно (или вату) следует предварительно обработать в приборе Сокслета хлороформом или четыреххлористым углеродом, высушить на воздухе в вытяжном шкафу до удаления растворителя и прокалить 30 мин при температуре 400-450°С.

Подобным образом в приборе Сокслета регенерируют уголь в течение 24 часов после адсорбции им нефтепродуктов и других органических веществ из анализируемой воды.

Из полученного хлороформного раствора отгоняют растворитель сначала в самом приборе Сокслета, насколько это окажется возможным, затем так, как это описано для определения нефтепродуктов при концентрациях 0,3-3,0 мг/дм³. Дальнейшая методика определения совпадает с описанной ранее. Таким способом можно определить нефтепродукты и при более высоких концентрациях, если проведение непосредственной экстракции из большого объема (3-3,5 дм³) почему-либо нежелательно.

2.2.1.1.3. Колоночная хроматография с ИК-спектрофотометрическим окончанием [16]

Принцип метода. Метод основан на измерении поглощения С-Н связей метильных и метиленовых групп в ближней инфракрасной области спектра (2900-3100 см⁻¹), что определяет его универсальность, поскольку молекулы основной массы нефтепродуктов содержат названные структурные группировки.

Аппаратура и реактивы. ИК-спектрофотометр; кюветы с толщиной слоя 5 см общим объемом 30 см³; хроматографическая колонка со стеклянным краном (диаметр 1 см, высота 20 см). Сернистый натрий, х.ч., безводный, прокаленный при 600°С; изооктан С₈Н₁₈, х.ч.; цетан С₁₆Н₃₄, х.ч.; бензол С₆Н₆, х.ч.; четыреххлористый углерод, х.ч., перегнанный при температуре кипения 76,1°С или пропущенный через колонку, наполненную оксидом алюминия.

Оксид алюминия. Перед употреблением оксид алюминия необходимо очистить от примесей, содержащих -СН₂ и -СН₃ группировки, четыреххлористым углеродом в аппарате Сокслета в течение 4 часов и после полного испарения растворителя прокалить при 600°С в течение 4 часов.

Вместо оксида алюминия можно использовать: а) силикагель для хроматографии с зернистостью 0,15-0,40 мм, очищенный экстракцией применяемым растворителем, просушенным и активированным в течение 3-4 часов при температуре 140-150°С; б) флюорисил (силикат магния), активированный 3-4 часа при температуре 400-500°С.

Сорбенты сохраняют в герметически закрытых банках и используют один раз.

Выполнение определения. Пробу воды объемом 1-2 дм³ (содержащую 0,1-1,0 мг нефтепродуктов) помещают в делительную воронку, приливают 15 см³ четыреххлористого углерода и содержимое энергично встряхивают 3 мин. После расслоения эмульсии нижний слой сливают в небольшую колбу, экстракцию повторяют аналогичным способом с новой (15 см³) порцией четыреххлористого углерода. Экстракты объединяют и сушат безводным сульфатом натрия 30 мин (5 г сульфата натрия на 30 см³ экстракта). Затем экстракт осторожно сливают в цилиндр с притертой пробкой, емкостью 50 см³, стенки колбы и сульфат натрия ополаскивают двумя-тремя порциями (по 2 см³ каждая) четыреххлористого углерода, которые присоединяют к экстракту, и экстракт тщательно перемешивают.

Одновременно готовят хроматографическую колонку. К 6 г оксида алюминия приливают 10-12 см³ четыреххлористого углерода и содержимое переносят в хроматографическую колонку, в нижнюю часть которой помещают кусочек стеклянной ваты. Стеклянную вату также кладут поверх слоя оксида алюминия для предотвращения взмучивания.

Как только четыреххлористый углерод впитается в оксид алюминия, выливают экстракт тремя порциями приблизительно по 10 см³ (необходимо следить, чтобы уровень жидкости не опускался ниже слоя сорбента) и пропускают его через колонку со скоростью около 0,3 см³/мин. После прохождения пробы в колонку вливают дополнительно 5 см³ четыреххлористого углерода, которым предварительно ополаскивают стенки цилиндра.

Весь экстракт собирают в колбочку, причем первые 4 см³ элюата отбрасывают. Изменяют объем элюата и определяют интенсивность поглощения раствора в интервале длин волн 2700-3100 см⁻¹. Оптическую плотность раствора считают методом базисной линии.

Базисную линию проводят как касательную к основанию пиков, соответствующих симметричным и асимметричным валентным колебаниям групп -СН₂ и -СН₃.

Оптическую плотность рассчитывают по формуле:

$$A = \lg \frac{I_0}{I},$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения; I – интенсивность излучения, прошедшего через раствор. Содержание нефтепродуктов определяют по градуировочному графику.

Градуировочный график. Для построения градуировочного графика в качестве стандартного раствора используют искусственную смесь углеводородов: изооктан – 37,5 масс.%; цетан – 37,5; бензол – 25.

Основной стандартный раствор содержит 50 мг углеводородов в 1 см³ четыреххлористого углерода. Серию стандартных растворов готовят предварительным разбавлением основного раствора четыреххлористым углеродом. Измеряют поглощение каждого раствора, рассчитывают оптическую плотность их (как описано выше) и откладывают значения оптических плотностей на оси ординат градуировочного графика. На оси абсцисс откладывают значения концентраций углеводородов в (мг/см³).

Расчет. Содержание нефтепродуктов (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$X = c \cdot V_1 \cdot 1000 / V,$$

где c – концентрация нефтепродуктов, найденная по градуировочному графику, мг/см³; V_1 – объем элюата нефтепродуктов, см³; V – объем пробы, взятой для определения, см³.

2.2.1.1.4. Колоночная хроматография с ИК-спектрофотометрическим окончанием (определение в сточных водах) [16]

Принцип метода. Метод основан на поглощении инфракрасного излучения в области 3100-2700 см⁻¹ веществами, содержащими –CH₂ и CH₃ – группы. Он позволяет определять в воде нефтепродукты при концентрациях от 0,1 мг/дм³ и выше.

Аппаратура и реактивы. Серноокислый натрий, безводный, высушенный при температуре 105-110° С в течение 6 часов.

Оксид алюминия второй степени активности (с содержанием воды ≈3 %). Готовят путем прокаливания коммерческого препарата оксида алюминия (для хроматографии) при температуре 600-700° С в течение 3-4 часов с последующим добавлением воды (3%) и выдерживанием в герметически закрытом сосуде до 2 суток.

Четыреххлористый углерод. Коммерческий реактив очищают перемешиванием с оксидом алюминия первой степени активности и последующим фильтрованием. Спектр очищенного четыреххлористого углерода не должен иметь полосы поглощения в области 2700-3100 см⁻¹.

Стандартная смесь для построения градуировочного графика: 59 % (по объему) декана, 2 % изооктана, 39 % бензола (если сточная вода не может содержать легколетучие углеводороды) или 51 % (по объему) декана, 5 % изооктана, 44 % бензола (если сточная вода может содержать и легколетучие углеводороды).

Выполнение определения. Объем отбираемой пробы зависит от содержания в ней нефтепродуктов. 0,1-1,0 мг/дм³ нефтепродуктов можно определять в 5 дм³ воды, при большем содержании достаточно 3 дм³. Нефтепродукты экстрагируют из воды 60 см³ четыреххлористого углерода в течение 10 мин и отстаивают 10-15 мин. Из полученного экстракта отбирают 50 см³, пропускают через хроматографическую колонку (диаметр около 1 см, высота 10-15 см) с 6 г оксида алюминия. Задержанные углеводороды смывают приблизительно 45 см³ четыреххлористого углерода, объединяют с пропущенным экстрактом, доводят до метки в мерной колбе емкостью 100 см³ четыреххлористым углеродом.

Измеряют ИК-спектр полученного раствора, пользуясь кварцевой кюветой. Желательно, чтобы оптическая плотность была в пределах 0,3-0,4. Оптическую плотность экстракта определяют относительно четыреххлористого углерода при 2962 см⁻¹ (ν_{ас}-CH₃-) и 2926 см⁻¹ (ν_{ас} CH₂-). Концентрацию нефтепродуктов определяют по градуировочным графикам.

Градуировочный график. Навески стандартной смеси растворяют в четыреххлористом углероде в мерных колбах емкостью 100 см³. Измеряют оптические плотности растворов в определяемом диапазоне концентраций и строят градуировочный график, откладывая на одной оси оптическую плотность при 2962 см⁻¹, а на другой – концентрацию стандартной смеси в мг/см³.

Расчет. Содержание нефтепродуктов (X , мг/дм³) находят по формуле:

$$X = c \cdot 2 \cdot 60 \cdot 1000 / V \cdot 50,$$

где c – концентрация нефтепродуктов, найденная по градуировочному графику, мг/см³; V – объем пробы, см³; 60 – объем четыреххлористого углерода, взятого для экстракции, см³; 2 – коэффициент, учитывающий разбавление; 50 – объем аликвотной части, взятой для определения, см³.

2.2.1.1.5. Колоночная хроматография УФ-спектрофотометрическим окончанием (определение в поверхностно-природных водах) [16]

Принцип метода. Метод основан на способности ароматических и ненасыщенных углеводородов поглощать излучение в ультрафиолетовой области спектра. Отделение углеводородов от мешающих определению соединений производится в колонке с оксидом алюминия. Чувствительность метода – 0,1 мг нефтепродуктов в пробе. Относительное стандартное отклонение составляет 20 %.

Аппаратура и реактивы. Спектрофотометр; кюветы с толщиной слоя 1 см; хроматографическая колонка со стеклянным краном (диаметр 1 см, высота 20 см); оксид алюминия, х.ч., безводный. Перед употреблением оксид алюминия следует обработать четыреххлористым углеродом в аппарате Сокслета в течение 4 часов, после полного испарения растворителя прокалить при 600° С в течение 4 часов; четыреххлористый углерод, х.ч.; безводный сернистый натрий, х.ч., высушенный при 105-110° С в течение 6 часов.

Выполнение определения. Экстракцию, подготовку колонки и хроматографическое отделение нефтепродуктов производят, как указано в разделе 3.1.9.1.4. Измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 270 нм в кювете с толщиной слоя 1 см.

Градуировочный график. Для построения градуировочного графика и его корректировки целесообразно использовать метод колоночной хроматографии с ИК-спектрофотометрическим окончанием.

Поскольку оптическая плотность растворов в значительной степени зависит от состава нефтепродуктов, для приготовления стандартных растворов используют нефтепродукты, извлеченные из исследуемой воды. Для этого отбирают пробу исследуемой воды, содержащую не менее 0,1-0,2 мг нефтепродуктов, экстрагируют четыреххлористым углеродом и подвергают хроматографическому разделению, как указано в методике определения. Содержание нефтепродуктов в пробе находят методом колоночной хроматографии с ИК-спектрофотометрическим окончанием. Затем элюат используют для построения градуировочного графика, проводя серию последовательных разбавлений. Оптическую плотность стандартных растворов измеряют на спектрофотометре и строят график, откладывая на оси ординат оптические плотности, а на оси абсцисс – концентрацию нефтепродуктов в мг/см³.

Расчет. Содержание нефтепродуктов (X , мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$X = c \cdot V_1 \cdot 1000 / V,$$

где c – концентрация нефтепродуктов, найденная по градуировочному графику, мг/см³; V_1 – объем элюата нефтепродуктов, см³; V – объем пробы, взятой для определения, см³.

2.2.1.1.6. Тонкослойная хроматография с ИК-спектрофотометрическим окончанием [16]

Принцип метода. Метод основан на измерении поглощения $-CH$ связей метильных и метиленовых групп в ближней инфракрасной области спектра ($2700-3100\text{ см}^{-1}$). Предварительное отделение нефтепродуктов от других классов соединений производится в тонком незакрепленном слое оксида алюминия. Чувствительность метода $0,02\text{ мг}$ нефтепродуктов в пробе. Относительное стандартное отклонение 10% .

Аппаратура и реактивы. ИК-спектрофотометр; кюветы с толщиной слоя 2 см , общим объемом около 10 см^3 ; ртутно-кварцевая лампа с УФ-светофильтром (300 нм); вентилятор; приспособление для нанесения полос незакрепленного слоя оксида алюминия; хроматографическая камера или кристаллизатор с притертой крышкой; капилляры для нанесения концентрата на хроматографическую пластинку или микропипетка объемом $0,01-0,02\text{ см}^3$; стеклянные тигли (диаметр 15 см , высота $2,5\text{ см}$); стеклянные пластинки ($9 \times 12\text{ см}$); петролейный эфир, х.ч.; четыреххлористый углерод (при обнаружении загрязнений очищают перегонкой после высушивания над хлористым кальцием, собирают фракцию с температурой кипения $76,1-76,8^\circ\text{С}$, или пропускают через колонку, наполненную оксидом алюминия). Гексан, х.ч., уксусная кислота, х.ч., ледяная; серноокислый натрий, х.ч., безводный; оксид алюминия для хроматографии.

Выполнение определения. Пробу воды объемом $200-500\text{ см}^3$ (содержащую $0,02-0,3\text{ мг}$ нефтепродуктов) помещают в делительную воронку, приливают 15 см^3 четыреххлористого углерода и содержимое воронки встряхивают в течение 3 мин . После расслоения эмульсии слой органического растворителя сливают в небольшую колбу и экстракцию повторяют аналогичным образом с новой порцией (15 см^3) четыреххлористого углерода, которую после расслаивания жидкостей также сливают в колбу-приемник. Экстракт сушат безводным сульфатом натрия в течение 30 мин (5 г сульфата натрия на 30 см^3 экстракта). Затем экстракт сливают порциями в стеклянный тигель и растворитель удаляют испарением при комнатной температуре под током воздуха от вентилятора. Эту операцию необходимо проводить в вытяжном шкафу.

Одновременно готовят хроматографическую пластинку. На гладкую, чисто вымытую и высушенную стеклянную пластинку $9 \times 12\text{ см}$ насыпают немного слоя оксида алюминия и с помощью специального приспособления проводят хроматографические полосы толщиной 1 мм . На подготовленную таким образом хроматографическую пластинку количественно переносят концентрат, полученный после испарения растворителя из экстракта, и несколько раз стенки тигля обмывают малыми порциями четыреххлористого углерода. Концентрат при этом помещают на середину полосы незакрепленного слоя оксида алюминия на расстоянии $0,6-0,7\text{ см}$ от нижнего края. На шести полосах каждой пластинки можно поместить концентраты из шести проб или подготовить одну серию стандартов для построения градуировочного графика. При нанесении концентратов следует следить за тем, чтобы диаметр пятна не превышал $0,4\text{ см}$. Поэтому концентрат наносят на полосу малыми (по $0,005\text{ см}^3$) порциями с помощью капилляра, выжидая каждый раз, пока испарится растворитель. Не следует допускать, чтобы количество нефтепродуктов, наносимое на одну полосу тонкого слоя оксида алюминия, превышало $0,5\text{ мг}$, так как при «перегрузке» сорбента ухудшается разделение смеси.

Хроматографическую пластинку с нанесенным на ее полосы пробами помещают под углом 20° в хроматографическую стеклянную камеру, насыщенную парами подвижной жидкой фазы. Подвижная жидкая фаза, образующая на дне камеры слой толщиной $0,5\text{ см}$, представляет собой смесь петролейного эфира, четыреххлористого углерода и уксусной кислоты ($70:30:2$ по объему). Хроматографическое разделение продолжается приблизительно 3 мин . Затем пластинку извлекают из камеры, выдерживают в вытяжном шкафу в течение $10-15\text{ мин}$ для испарения растворителя и облучают ультрафиолетовым светом (300 нм). При этом

нефтепродукты образуют верхнюю люминесцирующую голубым цветом хроматографическую зону ($R_f=0,9$). Границы этой зоны отмечают, количественно переносят данный участок слоя оксида алюминия в воронку с бумажным фильтром и извлекают нефтепродукты тремя-четырьмя небольшими порциями четыреххлористого углерода. Общий объем элюата должен составлять 10 см^3 . Интенсивность поглощения раствора измеряют на ИК-спектрофотометре в интервале длин волн 2700-3100 нм в кварцевых кюветках, с толщиной слоя 2 см и общим объемом около 10 см^3 . Оптическую плотность раствора рассчитывают методом базисной линии. Базисную линию проводят как касательную к основанию пиков, соответствующих симметричным и асимметричным валентным колебаниям групп $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$.

Оптическую плотность рассчитывают по формуле:

$$A = \lg \frac{I_0}{I},$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения; I – интенсивность излучения, прошедшего через раствор; I_0 и I измеряются в максимуме поглощения раствора. Содержание нефтепродуктов определяют по градуировочному графику.

Градуировочный график. В качестве стандартного раствора используют искусственную смесь углеводородов: изооктан – 37,5, цетан – 37,5, бензол – 25 масс.%. Основной стандартный раствор содержит 50 мг углеводородов в 1 см^3 четыреххлористого углерода.

Серию стандартных растворов готовят последовательным разбавлением основного раствора четыреххлористым углеродом. Измеряют поглощение каждого раствора, рассчитывают оптическую плотность (как описано выше) и откладывают значения оптической плотности на оси ординат градуировочного графика. На оси абсцисс откладывают значения концентраций углеводородов, мг/см³.

Расчет. Содержание нефтепродуктов (X , мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$X = c \cdot V_1 \cdot 1000 / V,$$

где c – концентрация нефтепродуктов, найденная по градуировочному графику, мг/см³; V_1 – объем элюата нефтепродуктов, см³; V – объем пробы, взятой для определения, см³.

2.2.1.1.7. Тонкослойная хроматография с люминесцентным окончанием [16]

Принцип метода. Метод основан на способности полициклических углеводородов, содержащихся в нефтепродуктах в малых количествах, интенсивно люминесцировать под действием УФ-излучения.

Отделение нефтепродуктов от мешающих компонентов производится в тонком незакрепленном слое оксида алюминия.

Чувствительность метода 0,02 мг нефтепродуктов в пробе, относительное стандартное отклонение 12 %.

Аппаратура и реактивы. Флуориметр (первичный светофильтр 365 нм, вторичный – 430-440 нм); вентилятор; приспособление для нанесения полос незакрепленного слоя оксида алюминия; хроматографическая камера или кристаллизатор с притертой крышкой; капилляры для нанесения концентрата на хроматографическую пластинку или микропипетка объемом 0,01-0,02 см³; стеклянные тигли (диаметр 15 см, высота - 2,5 см); стеклянные пластинки (9×12 см); петролейный эфир, фракция с температурой кипения 60-70° С, или гексан; четыреххлористый углерод, х.ч.; уксусная кислота, х.ч., ледяная; натрий серноокислый, х.ч., безводный; оксид алюминия для хроматографии.

Выполнение определения. Пробу воды объемом около 200-500 см³ (содержащую 0,02-0,03 мг нефтепродуктов) помещают в делительную воронку, приливают 15 см^3 четыреххлористого углерода и содержимое воронки энергично встряхивают в течение 3 мин. После расслаивания фаз слой органического растворителя сливают в небольшую колбочку и экстракцию повторяют аналогичным образом с новой порцией (15 см^3) четыреххлористого углерода, ко-

торую после расслаивания жидкостей сливают в колбочку-приемник. Экстракт сушат безводным сульфатом натрия в течение 30 мин (5 г сульфата натрия на 30 см³ экстракта). Затем экстракт сливают порциями в стеклянный тигель и растворитель удаляют испарением при комнатной температуре под током воздуха от вентилятора. Эту операцию следует проводить в вытяжном шкафу.

Одновременно готовят хроматографическую пластинку. На гладкую, чисто вымытую и высушенную стеклянную пластинку размером 9×12 см насыпают немного оксида алюминия и с помощью специального приспособления проводят полосы толщиной 1 мм. На подготовленную таким образом хроматографическую пластинку количественно переносят концентрат, полученный после испарения растворителя из экстракта, и несколько раз стенки тигля обмывают порциями четыреххлористого углерода. Концентрат при этом помещают на середину полосы незакрепленного слоя оксида алюминия на расстоянии 0,6-0,7 см от нижнего края. На шести полосах каждой пластинки можно поместить концентраты из шести проб или подготовить одну серию стандартов для построения градуировочного графика. При нанесении концентратов следует следить за тем, чтобы диаметр пятна не превышал 0,4 см. Поэтому концентрат наносят на полоску малыми (по 0,005 см³) порциями с помощью капилляра, выжидая каждый раз, пока испарится растворитель. Не следует допускать, чтобы количество нефтепродуктов, наносимое на одну полоску тонкого слоя оксида алюминия, превышало 0,5 мг, так как при «перегрузке» сорбента ухудшается разделение смеси. Хроматографическую пластинку с нанесенными на ее полосы пробами помещают под углом 20° в хроматографическую камеру, насыщенную парами подвижной жидкой фазы. Подвижная жидкая фаза, образующая на дне камеры слой толщиной 0,5 см, представляет собой смесь петролейного эфира, четыреххлористого углерода и уксусной кислоты (70:30:2 – по объему).

Хроматографическое разделение продолжается приблизительно 3 мин. Затем пластинку извлекают из камеры, выдерживают в вытяжном шкафу в течение 10-15 мин для испарения растворителя и облучают ультрафиолетовым светом при 300 нм. При этом нефтепродукты образуют верхнюю люминесцирующую голубым светом зону ($R_f=0,9$). Границы этой зоны отмечают, количественно переносят данный участок слоя оксида алюминия в воронку с бумажным фильтром и извлекают нефтепродукты тремя-четырьмя небольшими порциями четыреххлористого углерода. Общий объем экстракта должен составлять 10 см³. Интенсивность люминесценции раствора определяют на флуориметре (первичный светофильтр – 365 нм, вторичный – 430-440 нм). Содержание нефтепродуктов находят по градуировочному графику.

На хроматографической пластинке, кроме зоны нефтепродуктов, четко обнаруживаются две зоны, люминесцирующие желтым (смолы) и коричневым (асфальтены) цветом, по их интенсивности можно судить об источнике загрязнения.

Градуировочный график. Для построения градуировочного графика и его периодической проверки и корректировки целесообразно использовать данные, полученные при использовании ИК-спектрофотометрического метода в сочетании с колоночной хроматографией.

Поскольку интенсивность люминесценции растворов в значительной степени зависит от состава нефтепродуктов, для приготовления стандартных растворов используют нефтепродукты, извлеченные из исследуемой воды, содержащей не менее 0,1-0,2 мг нефтепродуктов, экстрагируют четыреххлористым углеродом и проводят хроматографическое разделение, как указано в ходе определения. Содержание нефтепродуктов в пробе находят методом колоночной хроматографии с ИК-спектрофотометрическим окончанием. Затем элюат используют для построения градуировочного графика, проводя серию последовательных разбавлений и измерений их оптической плотности.

Если использование ИК-спектрофотометрического метода по каким-либо причинам невозможно, поступают следующим образом.

Отбирают большую пробу воды (от 1 дм³ до 10 дм³ в зависимости от содержания нефтепродуктов), выделяют из нее нефтепродукты экстракцией четыреххлористым углеродом и

подвергают хроматографическому разделению, как описано выше. Выделенные нефтепродукты (голубая хроматографическая зона) элюируют с пластинок четыреххлористым углеродом и, после испарения растворителя под вентилятором, взвешивают. Затем, путем последовательного разбавления, готовят серию стандартных растворов с концентрацией от 0 до 0,02-0,03 мг/см³ и измеряют интенсивность люминесценции на флуориметре (первичный светофильтр – 365, вторичный – 430-440 нм).

По результатам измерений строят градуировочный график, откладывая на оси ординат значения интенсивности люминесценции, а на оси абсцисс – концентрацию нефтепродуктов в мг/см³.

Расчет. Содержание нефтепродуктов (X, мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$X = c \cdot V_1 \cdot 1000 / V,$$

где c – концентрация нефтепродуктов, найденная по градуировочному графику, мг/см³; V₁ – объем элюата нефтепродуктов, см³; V – объем пробы, взятой для определения, см³.

2.2.1.1.8. Определение бенз[α]пирена в воде [14]

Принцип метода. Метод основан на измерении относительной интенсивности аналитической линии квазилинейного спектра бенз[α]пирена в н-октане при температуре жидкого азота (-196°С).

Нижний предел обнаружения 0,0001 мкг/см³, ошибка измерения ±10 % для концентраций 0,01-0,1 мкг/см³ в экстракте и 15% для концентраций 0,0001-0,001 мг/см³, измеряемые концентрации 0,0005- 0,5 мкг/дм³ воды.

Предельно допустимая концентрация бенз[α]пирена в воде 0,005 мкг/дм³, класс опасности 1.

Мешающее влияние сопутствующих веществ устраняют, применяя метод тонкослойной хроматографии и добавок при количественном измерении.

Аппаратура и реактивы. Спектрометр ДФС-12 или спектрограф ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1 с областью измерения 365-600 нм; лампы ПРК-2, ДРШ-250 или ДРШ-500 и светофильтры, пропускающие излучение в области 366 нм (УФС-2, УФС-3, УФС-6); конденсоры стеклянные с фокусным расстоянием менее 100 мм; сосуды Дьюара типа АСД-15 для хранения жидкого азота стеклянные прозрачные, ёмкостью 250-500 см³; пластинки стеклянные для хроматографии 9×12 или 12×18 см; аппарат для встряхивания; колонки хроматографические стеклянные длиной 70-80 мм, диаметром 6-8 мм; кристаллизатор с пришлифованной крышкой, ГОСТ 6371-73; посуда стеклянная мерная, ГОСТ 1770-74 и 20292; чашки Петри, ГОСТ 10973-75 (для хроматографии); воронки делительные ёмкостью 250 и 1500 см³; стаканы химические ёмкостью 1000 см³ ГОСТ 10394-72; бензол, х.ч.; диэтиловый эфир (для наркоза); н-октан, х.ч.; н-гексан, х.ч..

Оксид алюминия для хроматографии; хлорид натрия, х.ч.; азот жидкий; бенз[α]пирен, кристаллический. Бенз[g,h,i]перилен, кристаллический.

Исходный стандартный раствор бенз[α]пирена, содержащий 0,1 мг/см³ препарата, получают растворением 10 мг вещества в н-октане в мерной колбе ёмкостью 100 см³.

Рабочие стандартные растворы, содержащие 1·10⁻⁴-1·10⁻⁷ мг/см³, готовят последовательным разбавлением стандартного раствора бенз[α]пирена н-октаном. Бенз[g,h,i]перилен, кристаллический.

Исходный стандартный раствор бенз[g,h,i]перилена, содержащий 5·10⁻² мг/см³. Растворяют 5 мг препарата в н-октане в мерной колбе ёмкостью 100 см³.

Рабочие стандартные растворы бенз[g,h,i]перилена, содержащие 1·10⁻⁴-1·10⁻⁶ мг/см³, готовят последовательным разбавлением исходного стандартного раствора н-октаном. Все стандартные растворы хранят в ёмкостях с притертыми пробками в холодильнике.

Градуировочный график. На оси абсцисс откладывают массу добавки бенз[α]пирена (мкг), на оси ординат – отношение интенсивностей в максимуме линий бенз[α]пирена и

бенз[*g,h,i*]перилена, измеренных по спектрограмме над линией основания. Проводят прямую через полученные точки и экстраполируют ее до пересечения с осью абсцисс. Отрезок оси соответствует в выбранном масштабе содержанию бенз[α]пирена в 1 см³ экстракта. Используют усредненное значение трех измерений. Отклонение высоты пика для отношения линий бенз[α]пирена при 403 нм к высоте пика линии бенз[*g,h,i*]перилена при 419,5 нм для трех последующих спектрограмм одного раствора не должно превышать 30 % от их среднего значения.

Выполнение определения. Пробу воды обрабатывают очищенным бензолом или диэтиловым эфиром трижды из расчета 100 см³ на 1 дм³ воды, доля экстрагент на три части. При использовании диэтилового эфира в воду добавляют хлорид натрия до насыщения. Экстракцию проводят в делительных воронках при интенсивном встряхивании или в сосудах на аппарате для встряхивания в течение 10 мин. Объединенные экстракты выпаривают на водяной бане до 3 см³ (бензольные) и до сухого остатка (эфирные). Бензольный экстракт переносят в пробирку и доводят объем бензолом до 5 см³. При анализе вод, загрязненных нефтепродуктами, отходами нефтехимического, коксохимического или других производств, экстракты подвергаются хроматографическому фракционированию.

При хроматографическом разделении готовят пластинки для тонкослойной хроматографии. Для этого оксид алюминия наносят на поверхность стеклянной пластинки, отмечают линию старта на расстоянии 15 мм от нижнего края. Вдоль пластинки, с правой стороны, отделяют полосу шириной 20 мм. Наносят 0,5 мм бензольного экстракта на стартовую линию широкой (левой) части пластинки. На стартовую линию узкой части наносят «свидетель» – 0,1 см³ стандартного раствора бенз[α]пирена с концентрацией 10 мкг/см³. После испарения бензола пластинку нижним концом помещают в чашку Петри со смесью *n*-гексана и бензола (2:1). Верхний конец пластинки опускают на край чашки и чашку с пластинкой помещают в эксикатор для хроматографического разделения. После достижения растворителем верхнего края пластинку вынимают и просматривают в ультрафиолетовом свете, отмечая зону бенз[α]пирена в пробе на уровне флуоресцирующего пятна «свидетеля». Ширина флуоресцирующей зоны бенз[α]пирена в пробе на уровне «свидетеля» должна быть не менее 30 мм. Оксид алюминия с бенз[α]пиреном переносят в воронку с беззольным фильтром и добавляют 50-100 см³ бензола, который затем упаривают на водяной бане до 5 см³.

Юстировка спектрометра. Регистрируют в течение 2 мин спектры замороженных в сосуде Дьюара с азотом стандартных растворов бенз[α]пирена с концентрациями 1·10⁻⁴ и 1·10⁻⁷ мг/см³ в области 401-410 нм. Отмечают положение барабана, при котором фиксируются максимумы аналитических линий бенз[α]пирена – 403,0 и 408,5 нм. Затем регистрируют спектры стандартных растворов бенз[*g,h,i*]перилена с концентрациями 1·10⁻⁴ и 1·10⁻⁶ мкг/см³ в области 418,0-421,0 нм и отмечают положение барабана, при котором фиксируют максимум аналитической линии бенз[*g,h,i*]перилена – 419,6 нм.

Качественное определение бенз[α]пирена. Можно применять рабочую смесь, состоящую из 1 см³ экстракта и 2 см³ *n*-октана. Пробирку с исследуемым раствором погружают в сосуд Дьюара емкостью 250-500 см³ с жидким азотом так, чтобы она касалась передней стенки. На пробирку фокусируют конденсором возбуждающее излучение от ртутно-кварцевой лампы. Свет люминесценции замороженного раствора фокусируют конденсором на входную щель спектрографа или спектрометра. Спектр флуоресценции регистрируют фотоэлектрической приставкой ФЭП-1 или спектрофотометром ДСФ-12 в области 401,0-410,0 нм. Перед началом записи спектра выводят прибор на аналитическую линию 403,0 нм и регулировкой усиления и раскрытием щели добиваются отклонения пера самописца на 50-80 делений шкалы, после чего записывают спектрограмму в области 401-410 нм. Если в спектре обнаружены линии с длиной волны 403,0 и 408,5 нм, можно считать, что в исследуемом экстракте содержится бенз[α]пирен.

Количественное определение бенз[α]пирена. Возможное влияние сопутствующих веществ устраняют, используя метод добавок.

Ориентировочная концентрация бенз[α]пирена может быть определена путем сравнения интенсивности аналитической линии 403,0 нм в спектре исследуемого раствора с интенсивностью аналитической линии в спектрах стандартных растворов бенз[α]пирена, записанных в одинаковых условиях.

Раствор-добавку бенз[α]пирена подбирают в соответствии с ориентировочной концентрацией. Например, при определении бенз[α]пирена в экстрактах при концентрациях порядка сотых долей мкг/см³ добавки составляют 0,5 и 1,0 см³ стандартного раствора той же концентрации. Концентрация раствора-добавки бенз[*g,h,i*]перилена в 10 раз превышает концентрацию раствора добавки бенз[α]пирена.

Для выполнения измерения составляют серию трех растворов: 1-й раствор – 1 см³ экстракта+1 см³ раствора – добавки бен[*g,h,i*]перилена+1 см³ н-октана; 2-й раствор – 1 см³ экстракта+1 см³ раствора-добавки бенз[*g,h,i*]перилена+0,5 см³ раствора-добавки бенз[α]-пирена+0,5 см³ н-октана; 3-й раствор – 1 см³ исследуемого экстракта+1 см³ раствора-добавки бенз[*g,h,i*]перилена+1 см³ раствора-добавки бенз[α]пирена. Заморозив в течение 2 мин пробирку с раствором 3, выводят прибор на аналитическую линию бенз[α]пирена (403,0 нм) и добиваются отклонения пера самописца до 30-80 делений шкалы, после чего регистрируют спектр аналитической линии бенз[α]пирена (401,5-404 нм) и в области аналитической линии бенз[*g,h,i*]перилена (418-421 нм). Высота пика над линией основания должна не менее чем в 3 раза превышать уровень шума прибора при фоновой длине волны 401,0 нм. Запись проводят три раза, затем последовательно замораживают пробирки с первым и вторым растворами и трижды регистрируют спектр в тех же областях. Содержание бенз[α]пирена находят по градуировочному графику.

Расчет. Концентрацию бенз[α]пирена в воде (мкг/дм³) находят по формулам:

а) без применения хроматографического фракционирования

$$c = a \cdot V_1 / V_2 \cdot V,$$

где *a* – содержание бенз[α]пирена, найденное по градуировочному графику, мкг; *V*₁ – общий объем экстракта, см³; *V*₂ – объем экстракта, используемый для анализа, см³; *V* – объем исследуемой воды, дм³;

б) с применением хроматографического фракционирования

$$c = a \cdot V_1 \cdot V_3 / V_2 \cdot V \cdot V_4,$$

где *V*₃ – объем элюата после хроматографирования, см³; *V*₄ – объем элюата, нанесенный на хроматографическую пластинку, см³.

Примечание. После упаривания эфирного экстракта с бенз[α]пиреном сухой остаток растворяют в 5 см³ бензола.

2.2.2. Методы определения фенолов

2.2.2.1. Определение фенолов в воде водоемов

2.2.2.1.1. Экстракционно-хроматографический метод (с использованием в качестве экстрагента диизопропилового эфира) [14]

Принцип метода. Определение основано на экстракции фенола из воды диизопропиловым эфиром с последующим газохроматографическим анализом на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

Нижний предел обнаружения 0,001 мг/дм³, точность измерения ±25 %, измеряемые концентрации 0,001-0,1 мг/дм³. Предельно допустимая концентрация в воде 0,001 мг/дм³, класс опасности 4.

Аппаратура и реактивы. Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором; хроматографическая колонка из стали, длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм; мик-

рошприц МШ-10; чашки фарфоровые выпарительные; воронки делительные; посуда стеклянная лабораторная, ГОСТ 1770-74, 20292-80; этанол; диизопропиловый эфир, ч.д.а.; фенол, ч.д.а., перегнанный; м-крезол, ч.; вода дистиллированная; газообразные азот, водород, воздух в баллонах с редукторами; дионилфталат или полиэтиленгликольадипинат; сферохром-1, фракция 0,15-0,25 мм.

Содержимое хроматографической колонки состоит из дионилфталата или полиэтиленгликольадипината, нанесенных на сферохром в количестве 10 % от массы носителя. Для этого 2 г дионилфталата или полиэтиленгликольадипината растворяют в 80 см³ этанола. Вносят 20 г сферохрома-1 в фарфоровую чашку, заливая этанольным раствором жидкой фазы и осторожно перемешивают, затем нагревают на водяной бане до полного удаления растворителя. Смесь сушат в сушильном шкафу 30 мин при 30°С, охлаждают и заполняют ею хроматографическую колонку. Колонку помещают в рабочем состоянии в термостат хроматографа и кондиционируют, повышая температуру до 250°С, в течение 20 часов.

Выполнение определения. В делительную воронку вносят 1000 см³ воды, добавляют 6 см³ диизопропилового эфира и встряхивают 7 мин. После расслоения сливают эфирный слой в пробирку. Повторно экстрагируют из пробы воды фенол 4 см³ диизопропилового эфира. Эфирные экстракты объединяют и объем доводят до 10 см³ диизопропиловым эфиром. Содержимое пробирки перемешивают, вносят 0,05 см³ стандартного раствора, содержащего 500 мкг/см³ м-крезола, и вновь перемешивают. Вводят 5 мкл раствора в испаритель хроматографа, работающего в режиме: температура термостата колонок - 150 °С, испарителя - 200 °С; расход азота и водорода 30 см³/мин, воздуха - 300 см³/мин. На хроматограмме измеряют площади пиков фенола и м-крезола.

Расчет. Концентрацию фенола в воде (с, мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$c = m \cdot S_{\phi} \cdot K / S_{\text{мк}} \cdot V,$$

где m – масса м-крезола, мкг; S_φ – площадь пика фенола, мм²; K – поправочный коэффициент; S_{мк} – площадь пика м-крезола, мм²; V – объем исследуемой воды, см³.

Для расчета K составляют искусственные стандартные смеси, содержащие фенол и м-крезол, анализируют их, далее по средним результатам рассчитывают K по формуле:

$$K = m_{\phi} \cdot S_{\text{мк}} / m_{\text{мк}} \cdot S_{\phi},$$

где m_φ – масса фенола, мкг; S_φ – площадь пика фенола, мм²; S_{мк} – площадь пика м-крезола, мм²; m_{мк} – масса м-крезола, мкг.

2.2.2.1.2. Экстракционно-газохроматографическое определение летучих фенолов в водных объектах природного происхождения [19]

Принцип метода. Определение основано на экстракции летучих фенолов из воды смесью трибутилфосфата (ТБФ) и цетилового спирта и последующим газохроматографическим анализом.

Аппаратура и реактивы. Хроматограф; хроматографическая колонка 1,5 м×3 мм, заполненная хроматоном (диаметр частиц 0,2-0,3 мм) с неподвижной фазой ПФМС-6 в количестве 10 % от массы носителя; фенол, ч.д.а., перегнанный; 2-фторфенол; ацетон, ч.д.а.; сульфат аммония, ч.д.а.; трибутилфосфат и цетиловый спирт, коммерческие препараты. Стандартные растворы фенола и 2-фторфенола в воде с концентрациями 2 мкг/100 см³. Смешанный экстрагент (ТБФ и цетиловый спирт) готовят при температуре, превышающей температуру плавления цетилового спирта (49,3°С).

Колонку подготавливают следующим образом. Неподвижную фазу (5 г) растворяют в 100 см³ ацетона, смешивают с 50 г хроматона, предварительно просеянного через сита. Ацетон при перемешивании испаряют. Сухим сорбентом заполняют колонку и нагревают в течение 72 часов при 180°С без подключения к детектору. При хроматографировании расходы газа-носителя (гелий), водорода и воздуха составляют 60, 50 и 500 см³/мин соответственно: темпера-

тура колонки, детектора и испарителя – 130, 200 и 300° С, соответственно, детектор – пламенно-ионизационный; шкала электрометра 5·10⁻¹¹–10⁻¹⁰ А. Время удерживания исследованных фенолов при указанных условиях анализа составляет от 12 (2-фторфенол) до 30 (3,4-ксиленол) мин.

Выполнение определения. В экстракционный сосуд с внутренней поверхностью, модифицированной 0,06–0,24 см³ смешанного экстрагента, помещают 100 см³ анализируемой пробы воды и 75 г сульфата аммония. Содержимое сосуда тщательно перемешивают на вибросмесителе. Затем водную фазу удаляют, сосуд нагревают 3–5 мин на водяной бане (60–70° С), при этом экстракт стекает по стенкам и скапливается на дне сосуда. Пробу экстрагента (1–2 мкл) отбирают микрошприцем и вводят в испаритель газового хроматографа. При повторных определениях экстракционный сосуд подготавливают вновь.

Для определения фенолов применяется метод внутреннего стандарта. В качестве стандартного вещества используют 2-фторфенол, не образующийся в природных объектах в ходе естественных биохимических процессов.

Летучие фенолы выделяются из образцов природных вод отгонкой с водяным паром, предварительно вводят в пробу внутренний стандарт (2-фторфенол из расчета 2 мкг на 100 см³ пробы); 100 см³ отгона анализируют, как описано выше.

На хроматограмме измеряют площади пиков фенола и 2-фторфенола.

Расчет. Концентрацию фенола в воде (с, мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$c = m \cdot S_{\text{ф}} \cdot K / S_{\text{фф}} \cdot V,$$

где m – масса 2-фторфенола, мкг; $S_{\text{ф}}$ – площадь пика фенола, мм²; K – поправочный коэффициент; $S_{\text{фф}}$ – площадь пика 2-фторфенола, мм²; V – объем исследуемой воды, см³.

С целью устранения влияния случайных погрешностей, связанных с неоднородностью слоя экстрагента, а также учета возможных потерь фенолов в процессе пробоподготовки, для расчета K составляют искусственные стандартные смеси, содержащие фенол и 2-фторфенол, и анализируют их аналогично. По средним результатам рассчитывают K по формуле

$$K = m_{\text{ф}} \cdot S_{\text{фф}} / m_{\text{фф}} \cdot S_{\text{ф}},$$

где $m_{\text{ф}}$ – масса фенола, мкг; $S_{\text{ф}}$ – площадь пика фенола, мм²; $S_{\text{фф}}$ – площадь пика 2-фторфенола, мм²; $m_{\text{фф}}$ – масса 2-фторфенола, мкг.

2.2.2.1.3. Определение фенолов в сточных водах фотометрическим методом [20]

Принцип метода. Определение основано на дистилляции фенолов из воды с последующим фотометрированием соединения, образуемого фенолами с диазотированным 4-нитроанилином.

Аппаратура и реактивы. Фотоэлектроколориметр любого типа; 4-нитроанилин, х.ч.; нитрит натрия, ч.д.а.; HCl, х.ч.; карбонат натрия, ч.д.а.; серная кислота, х.ч., разбавленная (1:3); сульфат меди, х.ч..

Диазотированный 4-нитроанилин готовят растворением 0,75 г 4-нитроанилина в смеси 10 см³ воды и 20 см³ концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор разбавляют водой до объема 250 см³. Перед применением к 25 см³ этого раствора добавляют 1,5 см³ 5 %-го раствора NaNO₂.

Стандартный раствор фенола. 0,25 г чистого фенола растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 100 см³. Полученный раствор имеет концентрацию 2,5 мг/см³.

Градуировочный график. В десять стаканов емкостью 500 см³ вносят 0, 0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50, 0,60, 0,80, 1,00 см³ стандартного раствора фенола и продолжают обработку далее в условиях анализа проб. Измеряют оптическую плотность растворов при 470 нм и по полученным данным строят график зависимости оптической плотности от концентрации фенола (мг/дм³).

Выполнение определения. Определение фенолов в сложных материалах требует их выделения путем перегонки. Например, при анализе сточных вод отбирают пробу, содержащую не более 2,5 мг фенола, разбавляют ее дистиллированной водой до объема 250 см³, добавля-

ют 10-15 см³ 10 %-го раствора сульфата меди (для связывания сульфидов) и 3-5 см³ разбавленной (1:3) H₂SO₄. Жидкость помещают в колбу для отгонки с водяным паром. После получения 100-150 см³ отгона в колбу вводят 100 см³ воды и снова отгоняют около 100 см³ жидкости. Отгоны объединяют и разбавляют водой до объема 500 см³. Отбирают 50 см³ пробы, добавляют 30 см³ 1 н. раствора карбоната натрия, 20 см³ раствора диазотированного 4-нитроанилина и фотометрируют при 470 нм. Содержание фенола в пробе находят по градуировочному графику.

2.2.2.1.4. Определение фенолов в морских и речных донных отложениях фотометрическим методом [15]

Принцип метода. Метод основан на извлечении фенолов и фенолподобных (содержащих оксиароматические фрагменты) веществ из пробы донных осадков щелочью с последующим определением продуктов конденсации определяемых фенолов с 4-аминоантипирином.

Определению могут мешать окислители и восстановители, например, сероводород, который часто присутствует в грунтах (наличие сероводорода в пробе одновременно означает отсутствие окислителей). Окислители устраняются реакцией с избыточным количеством 4-аминоантипирина, а сульфиды – реакцией с избыточным количеством персульфата аммония.

Полнота извлечения фенолов из пробы донных осадков с содержанием ≥ 10 мг при выбранных условиях не менее 90 %. Минимально определяемая масса фенолов 5 мкг в пробе; относительное стандартное отклонение не более 10 %.

Аппаратура и реактивы. Фотоэлектродетектор любого типа; центрифуга любого типа, развивающая 1500 об/мин; рН-метр любого типа; микроразмельчитель тканей РТ-2 или однотипный; водоструйный насос; центрифужные пробирки емкостью 40 см³ из толстого стекла; хроматографические колонки со стеклянным пористым фильтром; набор мерных цилиндров емкостью 50 см³; колба Бунзена; колбы мерные емкостью 1000 см³ и 100 см³; пипетки емкостью 1, 2, 10 см³; склянки для хранения реактивов емкостью 1000, 500 и 100 см³; бумага фильтровальная; бумага индикаторная универсальная; чашки Петри или алюминиевая фольга; гидроксид натрия, х.ч., 1,6 н.; HCl, х.ч.; 4-аминоантипирин, ч. (2 г 4-аминоантипирина растворяют в 100 см³ дистиллированной воды; раствор хранят в холодильнике не дольше 7 дней).

Персульфат аммония, х.ч. (20 г (NH₄)₂S₂O₈ растворяют в 80 см³ дистиллированной воды и нейтрализуют концентрированным раствором аммиака с контролем по лакмусовой бумаге).

Аммиак, 25 %-ый раствор, х.ч.; хлорид аммония, х.ч.; оксид алюминия для хроматографии; фенол, ч.д.а. или х.ч.

Буферный раствор с рН 10,0. Растворяют 12,5 г хлорида аммония в 100 см³ 25 %-го раствора аммиака.

Основной стандартный раствор фенола. Точную навеску в интервале 0,8-1,2 г чистого фенола растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1000 см³. Полученный раствор имеет концентрацию X г/дм³.

Рабочий раствор. 1 см³ основного стандартного раствора переносят в мерную колбу емкостью 100 см³ и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Концентрация раствора X·10⁻⁵ г/см³. Раствор следует хранить в холодильнике.

Градуировочный график. В пять мерных цилиндров емкостью 50 см³ помещают 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 6,0 см³ рабочего стандартного раствора фенола, добавляют до 30 см³ раствор щелочи и перемешивают.

Массы фенола в цилиндрах составляют 10X, 20X, 30X, 40X, 60X мкг соответственно. Для установления рН 10 в каждый цилиндр приливают по 5 см³ аммиачного буферного раствора; рН контролируют по рН-метру. Затем в каждый цилиндр приливают по 2 см³ раствор

4-аминоантипирина и, после перемешивания, по 1 см³ раствора персульфата аммония. Растворы хорошо перемешивают, доводят объемы дистиллированной водой до 45 см³ и через 5-10 мин измеряют оптическую плотность при 490 нм в кювете с толщиной слоя 5 см относительно воды.

Из полученных значений оптических плотностей вычитают оптическую плотность раствора холостой пробы, которую получают проведением через все стадии анализа 30 см³ раствора щелочи. По полученным данным строят график зависимости оптической плотности от количества фенола в 45 см³ раствора.

Выполнение определения. Центрифужную пробирку примерно на половину объема заполняют анализируемой пробой естественной влажности. К пробе в пробирке приливают 10 см³ раствора щелочи и перемешивают ее на микроизмельчителе 1 мин. Смесь центрифугируют со скоростью 1500 об/мин 10-15 мин до полного разделения твердой и жидкой фаз. Последнюю декантируют в мерный цилиндр емкостью 50 см³, а в пробирку с твердой фазой вторично добавляют 10 см³ раствора щелочи, повторяют операцию гомогенизации и центрифугирования, затем проводят это же в третий раз.

Пробу из пробирки переносят в чашку Петри или в ванночку из алюминиевой фольги для определения сухой массы М. Три щелочных вытяжки объединяют (суммарный объем может превышать номинальный за счет грунтовой воды), пропускают через колонку с оксидом алюминия (высота слоя 1-2 см) для устранения мешающей дальнейшему анализу окраски; при этом растворенные в щелочи фенолы (феноляты) полностью проходят через колонку. Для ускорения этой операции колонку подсоединяют к водоструйному насосу через колбу Бузена. Колонку промывают 3-5 см³ воды и рН объединенного элюата доводят до 10±0,2. В результате частичной нейтрализации щелочной вытяжки, как правило, появляется осадок, который следует удалить, пропуская раствор через бумажный фильтр. Объем раствора доводят до 45 см³ дистиллированной водой, хорошо перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре. Измеренная оптическая плотность (А₁) является фоновой и соответствует содержанию окрашенных примесей. Раствор из измерительной кюветы возвращают в мерный цилиндр, добавляют 2 см³ раствора 4-аминоантипирина, перемешивают и вносят 1 см³ раствора персульфата аммония; снова перемешивают смесь и через 5-10 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора (А₂), соответствующую содержанию в растворе объемом 48 см³ окрашенных примесей и фенолов.

Расчет. Приводя А₂ к объему 45 см³, имеем А_{ист} = 1,07 А₂.

Оптическую плотность раствора, вызываемую собственно фенолами, рассчитывают по формуле:

$$A_{\text{фен}} = A_{\text{ист}} - (A_1 + A_{\text{хол}}).$$

Содержание фенолов m в пробе находят по градуировочному графику. Результаты анализа выражают в граммах фенолов, содержащихся в 1 г сухого грунта, для чего m делят на массу сухой пробы М. Последнюю определяют высушиванием до постоянной массы использованной в анализе пробы донных осадков (в чашке Петри) в сушильном шкафу при 80-100°С.

2.2.3. Меркаптаны и органические сульфиды [16]

Принцип метода. Смесь указанных соединений присутствует в сточных водах сульфатцеллюлозного производства. Эти воды имеют щелочную реакцию, и поэтому сероводород и метилмеркаптан в них находятся в виде сульфид- и меркаптид-ионов.

Анализируемую воду подкисляют до рН выше 5 и продувают током диоксида углерода. При этом отдуваются все определяемые соединения. Ток газа проходит через систему поглотителей, в которых последовательно улавливаются различными реактивами сероводород, меркаптан, диметилдисульфид и диметилсульфид. Сероводород поглощается подкисленным раствором хлорида кадмия, а меркаптан – суспензией карбоната кадмия. Диметилдисульфид этими растворами не поглощается. Он поступает в гидрогенизаторы, где превращается в

меркаптан, который поглощается помещенной за гидрогенизаторами суспензией карбоната кадмия. Диметилсульфид проходит не поглощенным через перечисленные выше поглотители и улавливается раствором хлорида ртути (II) с образованием нерастворимого комплексного соединения постоянного состава. Описанным методом определяют 5-400 мг диметилсульфида или 10-600 мг других компонентов в 1000 см³ воды.

Аппаратура и реактивы. Прибор для определения состоит из баллона с углекислым газом, сосуда для отдувки (2) (подобного склянке Дрекслея, снабженного боковым отводом (3), соединенного с каплевой воронкой (1) и системой поглотителей. Сосуд для отдувки помещают в водяную баню (4), которую устанавливают на электрической плитке (5). Система поглотителей состоит из девяти склянок Дрекслея емкостью 50 см³ (6, 7, 9), трех склянок Дрекслея емкостью 10 см³ (10) и двух гидрогенизаторов (8), помещенных между 7-ой и 9-ой склянками Дрекслея. Гидрогенизаторы снабжены каплевыми воронками (12). Для удобства работы все склянки Дрекслея и гидрогенизаторы устанавливаются в специальном штативе, который легко позволяет менять содержимое склянок и гидрогенизаторов. Для наблюдения за скоростью прохождения газа через системы устанавливают реометр 11 (рис. 2.1.).

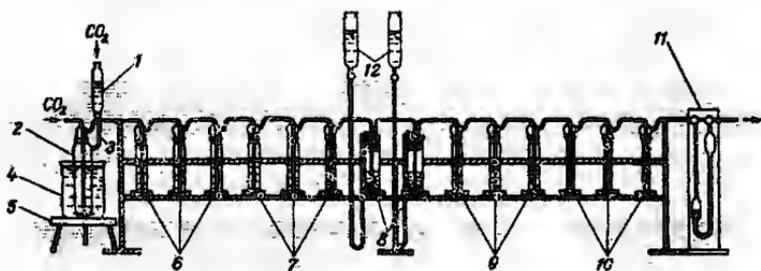


Рис. 2.1. Прибор для отдувки и поглощения меркаптанов, сероводорода и органических сульфидов (пояснения в тексте)

Карбонат кадмия. Суспензия. Смешивают шесть объемных частей 10 %-го водного раствора хлорида кадмия с одной объемной частью 0,5 М раствора карбоната натрия. Полученную суспензию перед заполнением ею склянок Дрекслея хорошо взбалтывают.

Хлорид ртути (II), 6 %-ый водный раствор.

Хлорид кадмия, 10 %-ый водный раствор, к которому добавляют по 1 см³ концентрированной HCl на каждые 100 см³ раствора.

Иод, 0,01 М раствор. Растворяют 1,3 г очищенного возгонкой иода совместно с 2,5 г иодида калия в 30-40 см³ дистиллированной воды и доводят объем водой до 1000 см³. Титр раствора определяют перед использованием.

Тиосульфат натрия, 0,01 М раствор. Растворяют 2,48 г Na₂S₂O₃·5H₂O в 900 см³ воды, прибавляют 0,2 г карбоната натрия и доводят объем водой до 1000 см³. Титр раствора определяют по 0,0017 М раствору бихромата калия (0,4904 г K₂Cr₂O₇ в 1000 см³).

HCl, пл. 1,19 г/см³ и разбавленные растворы (1:3) и (1:9); крахмал, 0,5 %-ый раствор; цинк гранулированный с диаметром гранул 0,5-0,7 см; диоксид углерода в баллоне.

Выполнение определения. От 5 до 200 см³ анализируемой воды, в зависимости от содержания в ней определяемых соединений (количество диметилсульфида во взятом объеме воды не должно превышать 2 мг, каждого компонента – 3 мг), помещают в сосуд для отдувки (2). Добавляют, в случае необходимости, дистиллированную воду так, чтобы высота столба жидкости в сосуде превышала его диаметр не менее чем в 2 раза. В каплевую воронку (1) наливают разбавленную (1:3) HCl.

В первые три склянки Дрекслея (6) наливают 10 %-ый кислый раствор хлорида кадмия, в следующие шесть склянок Дрекслея (7-9 – три склянки), стоящие до гидрогенизатора (8), и

три склянки, стоящие после них, — помещают взболтанную суспензию карбоната кадмия, а в последние три склянки (10) емкостью по 10 см³ — раствор хлорида ртути (II). В каждую склянку вводят по 30 см³ соответствующего раствора (высота столба поглотительного раствора должна быть около 6 см) и по 5 см³ хлорида ртути (II). Присоединяют первую склянку Дрекслея к сосуду для отдувки. В гидрогенизаторы (8) помещают по 20-30 г цинка и через капельные воронки подают соляную кислоту.

Включают гидрогенизаторы в систему, соединяют сосуд для отдувки с баллоном диоксида углерода и подают по каплям HCl пл. 1,19 г/см³ в гидрогенизаторы таким образом, чтобы выделяющийся водород проходил через систему со скоростью 500 см³/ч. Затем из капельной воронки (1) под давлением (создается резиновой грушей) вливают HCl в сосуд для отдувки. Пропускают ток диоксида углерода со скоростью 800-1000 см³/ч. В течение 30-45 мин проводят отдувку без нагрева, потом нагревают водяную баню до 97-100°С и продолжают отдувку в течение 30-45 мин, далее процесс замедляется. Интенсивность тока диоксида углерода постепенно увеличивают и проводят отдувку еще 1 час со скоростью 3000 см³/ч.

Определение сероводорода. Содержимое поглотителей (6) количественно переносят в колбу Эрленмейера и фильтруют. Осадок на фильтре промывают дистиллированной водой, помещают вместе с фильтром в ту же колбу, приливают в избытке титрованный раствор иода, добавляют 5 см³ разбавленной (1:9) HCl и титруют раствором тиосульфата, прибавляя к концу титрования 1 см³ раствора крахмала.

Расчет. Содержание сероводорода (X , мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$X = (V_1 \cdot K_1 - V_2 \cdot K_2) \cdot 0,17 \cdot 1000 / V,$$

где V_1 — объем прибавленного раствора иода, см³; K_1 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора иода к точно 0,01 М; V_2 — объем раствора тиосульфата, израсходованного на обратное титрование, см³; K_2 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата точно к 0,01 М; 0,17 — число мг сероводорода, соответствующее 1 см³ 0,01 М раствора иода; V — объем пробы сточной воды, взятой для определения, см³.

Определение метилмеркаптана. Содержимое поглотителей (7) количественно переносят в коническую колбу, из которой проводили фильтрование. Затем приливают в избытке титрованный раствор иода, подкисляют разбавленной (1:9) HCl до растворения осадка карбоната кадмия и оттитровывают раствор иода раствором тиосульфата, добавляя к концу титрования 1 см³ раствора крахмала.

Расчет. Содержание метилмеркаптана (X , мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V_1 \cdot K_1 - V_2 \cdot K_2) \cdot 0,48 \cdot 1000}{V} = \frac{480 \cdot (V_1 \cdot K_1 - V_2 \cdot K_2)}{V},$$

где V_1 — объем прибавленного раствора иода, см³; K_1 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора иода к точно 0,01 М; V_2 — объем раствора тиосульфата, израсходованного на обратное титрование избытка иода, см³; K_2 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата к точно 0,01 М; 0,48 — число мг метилмеркаптана, соответствующее 1 см³ 0,01 М раствора иода; V — объем пробы сточной воды, взятой для определения, см³.

Определение диметилдисульфида. В гидрогенизаторах происходит восстановление диметилдисульфида до метилмеркаптана. Образовавшийся метилмеркаптан поглощается суспензией карбоната кадмия, как описано выше. Содержимое поглотителей (9) количественно переносят в колбу и заканчивают определение, как при определении меркаптана.

Расчет. Содержание диметилдисульфида (X , мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 \cdot K_1 - V_2 \cdot K_2) \cdot 0,47 \cdot 1000}{V} = \frac{470 \cdot (V_1 \cdot K_1 - V_2 \cdot K_2)}{V},$$

где V_1 — объем прибавленного раствора иода, см³; K_1 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора иода к точно 0,01 М; V_2 — объем раствора тиосульфата, израсходованного на обратное титрование избытка иода, см³; K_2 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата к точно 0,01 М; 0,47 — число мг метил-

меркаптана, соответствующее 1 см^3 0,01 М раствора иода; V – объем пробы сточной воды, взятой для определения, см^3 .

Определение диметилсульфида. Содержимое поглотителей (10) объединяют и фильтруют через предварительно высушенный стеклянный фильтрующий тигель, применяя отсасывание.

Осадок количественно переносят в тигель, пользуясь фильтром, и промывают в тигле водой декантацией, расходуя $50-70 \text{ см}^3$ воды.

Затем высушивают тигель с осадком в сушильном шкафу при 50°C до постоянной массы. Состав осадка соответствует формуле $(\text{CH}_3)_2\text{SHgCl}_2$.

Расчет. Содержание диметилсульфида (X, мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{m \cdot 0,1862 \cdot 1000}{V} = \frac{m \cdot 186,2}{V},$$

где m – масса осадка $(\text{CH}_3)_2\text{SHgCl}_2$, мг; 0,1862 – коэффициент пересчета массы осадка на диметилсульфид; V – объем пробы, взятой для определения, см^3 .

2.3. Определение токсичных веществ в атмосферном воздухе

2.3.1. Аммиак [16, 21]

Принцип метода. Определение основано на улавливании аммиака из воздуха пленочным хемосорбентом и фотометрическом определении его по индофенолу, образующемуся в результате взаимодействия аммония с гипохлоритом и фенолом в присутствии нитропруссид-а натрия.

Нижний предел обнаружения $0,03 \text{ мг/м}^3$, измеряемые концентрации $0,03-6,0 \text{ мг/м}^3$.

Аппаратура и реактивы. Фотозлектроколориметр или спектрофотометр, весы аналитические, секундомер, термометр, барометр-анероид, электроаспиратор с расходомером. Пипетки, мерные колбы, цилиндры, ГОСТ 20292-74Е, 1770-74Е. Трубки сорбционные СТ 112 (маркировка 1) по ТУ 25-1110.039-82. Воронка Бюхнера. Фильтры АФА-В-10, «синяя лента».

Аммония хлорид, х.ч.; вода дистиллированная деионизированная; глицерин, х.ч.; крахмал, ч.; кислота салициловая; известь хлорная; кислота серная, х.ч.; гидроксид натрия, х.ч.; тиосульфат натрия, 0,1 и. стандарт-титр; натрия нитропруссид; фенол, ч.д.а.; сильнокислотный катионит.

Приготовление растворов:

1. Вода дистиллированная, деионизированная. При измерении концентраций аммиака в атмосферном воздухе используется только свежеприготовленная деионизированная вода.

2. Иодид калия, 10 % раствор. 10 г иодида калия растворяют в деионизированной воде и доводят объем до 100 см^3 водой.

3. Кислота серная, раствор 1:9. К 90 см^3 деионизированной воды осторожно прибавляют 10 см^3 концентрированной серной кислоты.

4. Тиосульфат натрия, 0,1 М. Готовят из стандарт - титра.

5. Фенольный реактив. 5 г свежеперегнанного фенола, 0,025 г нитропруссид-а натрия и 0,1 г салициловой кислоты растворяют в 100 см^3 воды. Реактив пригоден к употреблению в течение шести месяцев при хранении в холодильнике (температура $4-6^\circ \text{C}$) в герметичной упаковке.

6. Крахмал, 0,5 %-ый раствор. 0,25 г крахмала перемешивают с 10 см^3 воды до получения равномерной взвеси. К 40 см^3 воды, нагретой до $40-60^\circ \text{C}$, прибавляют при непрерывном перемешивании взвесь крахмала, кипятят 1 мин и охлаждают.

7. Раствор гипохлорита. 100 г порошкообразной хлорной извести размешивают в течение 15 мин с 170 см^3 деионизированной воды, прибавляют 70 г карбоната натрия, растворенного в 170 см^3 воды. При этом масса сначала загустевает, затем разжижается. Жидкость пропускают под вакуумом на воронке Бюхнера через фильтр «синяя лента» и в фильтрате опре-

деляют массовую долю «активного» хлора. Для этого 20 см³ раствора переносят в колбу для титрования с притертой пробкой, прибавляют 10 см³ раствора серной кислоты 1:9 и 10 см³ 10 %-го раствора иодида калия. Колбу закрывают и оставляют на 10 мин в темном месте. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 М до получения слабожелтой окраски. Прибавив несколько капель раствора крахмала, продолжают титрование до обесцвечивания раствора. 1 см³ такого раствора тиосульфата соответствует 0,00354 г хлора. Раствор гипохлорита должен иметь массовую долю «активного» хлора от 0,6 до 0,8 %.

8. Гипохлоритный реактив. К 100 см³ раствора гипохлорита добавляют 4 г NaOH. В случае выпадения осадка раствор фильтруют.

9. Раствор для обработки сорбционных трубок. В цилиндре вместимостью 100 см³ растворяют в 50 см³ воды 5,4 см³ концентрированной серной кислоты, после охлаждения раствора к нему приливают 12 см³ глицерина и доводят объем до 100 см³ деионизированной водой.

10. Раствор для разбавления. 1,7 см³ раствора (см. перечисление 9) разбавляют в мерной колбе деионизированной водой до 100 см³.

Подготовка сорбционных трубок. При подготовке к отбору проб новые сорбционные трубки (СТ) подвергают внешнему осмотру и отбраковывают экземпляры, заполненные стеклянными гранулами, размер которых не соответствует номеру трубки: 1-2 мм для трубок с маркировкой «1» и «2» и 2-3 мм для трубок с маркировкой «3». Затем их промывают. При первой промывке СТ помещают в высокий стеклянный стакан, заливают дистиллированной водой и кипятят, меняя воду 2-3 раза. Затем трубки промывают еще 2-3 раза дистиллированной водой и сушат при температуре 100-120° С. После каждого анализа трубки тщательно промывают горячей дистиллированной водой, кипятят и не менее трех раз ополаскивают. Один раз в неделю их кипятят в 5 %-ом растворе кальцинированной соды и затем промывают дистиллированной водой. При загрязнении не отмывающимися водой органическими веществами трубки очищают кипячением в 5%-ном растворе кальцинированной соды, а затем тщательно промывают водой описанным способом.

Перед отбором проб слой стеклянных гранул в СТ обрабатывают в лаборатории абсорбирующим раствором. Раствор заливают в чистую сухую пробирку или маленький стаканчик в количестве, необходимом для обработки нужной партии СТ. Остатки раствора выливают. Недопустимо хранение этого раствора в открытой посуде более 15 мин и повторное использование посуды без промывки.

Обработку СТ можно осуществлять двумя способами. При первом способе в абсорбирующий раствор реактива неглубоко (на 3-4 мм) погружают конец трубки со стеклянными гранулами и осторожно засасывают при помощи резиновой груши № 1 или № 2 столько раствора, чтобы весь слой гранул и верхняя перегородка были смочены. Затем трубку вынимают из раствора и несколькими резкими сжатиями груши выдувают излишек жидкости в другую емкость. Необходимо следить за тем, чтобы раствор не попал в область груши! В этом случае грушей можно пользоваться только после ее тщательной промывки дистиллированной водой и высушивания при 100° С. Нежелательно также, чтобы раствор смачивал трубку выше верхней перегородки, то есть выше слоя сорбента.

При втором способе в трубку заливают со стороны сорбента требуемое количество раствора, указанное в методике (обычно 0,2-0,3 см³ на 1 см³ слоя стеклянных гранул). При помощи резиновой груши, присоединенной к пустому концу СТ, раствор осторожно перемещают по слою гранул, добиваясь их равномерного смачивания. Эту операцию необходимо производить аккуратно, поскольку при наличии плохо смоченных участков эффективность улавливания вещества при отборе проб может значительно снизиться. Избыток раствора выдувают.

Обработанную раствором трубку очень тщательно обтирают снаружи чистой фильтровальной бумагой (в том числе с торца, опускавшегося в жидкость), закрывают заглушками (например отрезками резинового шланга с полиэтиленовой или стеклянной пробкой) встык к

СТ. При отсутствии таких заглушек на концы трубок могут надеваться колпачки из полиэтиленовой пленки, плотно закрепляемые на трубке резиновыми кольцами. В последнем случае срок хранения трубок до отбора пробы не должен превышать 1-2 суток. Особенно тщательно должны герметизироваться СТ, подготовленные для отбора проб на диоксид азота и аммиак.

На маркированную часть СТ наклеивают номер, написанный на кусочке лейкопластыря, или пишут простым карандашом на матированном кружке и вкладывают в полиэтиленовый мешок для транспортировки на пункт отбора.

Одновременно с партией рабочих СТ тем же раствором обрабатывают шесть «нулевых» трубок, три из которых транспортируются на посты наблюдений вместе с остальными СТ и с ними же возвращаются. В тех случаях, когда в результате длительных (не менее месяца) наблюдений установлено, что нулевые пробы, транспортируемые на пост, не отличаются от нулевых проб, оставленных в лаборатории, для данного вещества транспортировку нулевых проб на пост можно прекратить (кроме СТ на аммиак и сероуглерод, которые должны транспортироваться на пункт всегда) и оставлять их в лаборатории. Трубки и заглушки должны использоваться всегда для анализов только одних и тех же примесей.

Хранятся пропитанные трубки в герметичной упаковке не более недели.

Отбор проб. Для определения разовой концентрации аммиака исследуемый воздух аспирируют с расходом $2,0 \text{ дм}^3/\text{мин}$ в течение 20 мин через сорбционную трубку, подготовленную к отбору. Сорбционная трубка должна быть укреплена в вертикальном положении слоем сорбента вниз. Для определения среднесуточных концентраций отбирают 4-8 разовых проб за 24 часа. Сорбционные трубки сразу после отбора закрывают заглушками.

С целью задержки аэрозоля солей аммония перед сорбционной трубкой устанавливают фильтрдержатель с фильтром АФА-В-10. Все соединительные трубки должны быть изготовлены из фторопласта или стекла и соединяться встык резиновыми муфтами. Во избежание сорбции аммиака необходимо тщательно следить за тем, чтобы внутренняя поверхность соединительных трубок была сухой. При отборе проб на открытом воздухе эффективное поглощение аммиака обеспечивается в диапазоне температур от минус 20 до плюс 40°C .

Исходный стандартный раствор аммиака. Навеску $0,3141 \text{ г}$ хлорида аммония, высушенного при температуре 100°C , помещают в мерную колбу емкостью 1000 см^3 , доводят объем до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают. Полученный раствор хлорида аммония соответствует раствору с массовой концентрацией аммиака $100 \text{ мкг}/\text{см}^3$. Он пригоден в течение двух месяцев.

Рабочий стандартный раствор, содержащий $1 \text{ мкг}/\text{см}^3$ аммиака. 10 см^3 исходного стандартного раствора разбавляют водой в мерной колбе до 1000 см^3 . Раствор готовят перед использованием.

Градуировочный график. В 6 мерных колб емкостью 50 см^3 отбирают по 1, 2, 4, 6, 10, 20 см^3 рабочего стандартного раствора аммиака, доводят объем деионизированной водой до метки и тщательно перемешивают. Затем из каждой колбы отбирают в пробирку по 5 см^3 раствора, добавляют по 1 см^3 раствора для обработки сорбционных трубок и 1 см^3 фенольного реактива, перемешивают, вносят $0,5 \text{ см}^3$ гипохлоритного реактива и опять перемешивают. Одновременно готовят нулевой раствор: 5 см^3 деионизированной воды, в которую добавлены те же реактивы, за исключением раствора аммиака. Через 2 часа измеряют оптическую плотность при 625 нм по отношению к воде в кюветах толщиной слоя 5 см и строят график зависимости оптической плотности раствора от содержания аммиака.

Выполнение определения. Сорбционную трубку помещают в пробирку и заливают 6 см^3 воды. Путем прокачивания воды через сорбент при помощи резиновой груши переводят пробу в раствор и вынимают трубку из пробирки. Для анализа $1,0 \text{ см}^3$ этого раствора переносят в другую пробирку и доводят раствором для разбавления (см. перечисление 10) до объема 5 см^3 . Если ожидаются большие концентрации, то объем раствора пробы может быть уменьшен до $0,1 \text{ см}^3$. Затем в пробирку добавляют 1 см^3 фенольного реактива, перемешивают, вносят $0,5 \text{ см}^3$ гипохлоритного реактива и опять перемешивают.

Одновременно анализируют три нулевые пробы из партии подготовленных к отбору. Через 2 часа измеряют оптическую плотность относительно воды в кюветах толщиной 5 см при длине волны 625 нм. Время от добавления последнего реактива до измерения оптической плотности всех проб должно быть одинаковым. Среднее значение оптической плотности нулевой пробы не должно превышать 0,04. В противном случае следует заменить реактивы, загрязненные аммиаком. При проведении анализа необходимо тщательно следить за чистотой посуды, заглушек и измерительных кювет, качеством воды и реактивов.

Содержание аммиака в пробе находят по градуировочному графику по разности результатов измерений оптической плотности растворов пробы и средней оптической плотности нулевых проб.

Расчет. Содержание аммиака в воздухе (мг/м^3) рассчитывают по формуле:

$$c = \frac{m \cdot V}{V_1 \cdot V_0},$$

где m – масса аммиака, найденная по градуировочному графику в объеме раствора, взятого на анализ, мкг ; V – общий объем раствора пробы, см^3 ; V_1 – объем раствора, взятого для анализа, см^3 ; V_0 – объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм^3 .

2.3.2. Дюоксид азота [22]

Принцип метода. Определение основано на улавливании диоксида азота из воздуха плочным хемосорбентом и фотометрическом определении образующегося нитрит-иона по азокрасителю, который получается в результате взаимодействия нитрит-иона с сульфаниловой кислотой и 1-нафтиламином.

Нижний предел обнаружения $0,02 \text{ мг/м}^3$, определяемые концентрации $0,02$ – $1,40 \text{ мг/м}^3$.

Аппаратура и реактивы. Фотозлектроколориметр или спектрофотометр, секундомер, весы аналитические, барометр-анероид, термометр, электроаспиратор с расходомером. Мерные колбы, пипетки, цилиндры, ГОСТ 20292-74Е, 1770-74Е. Трубки сорбционные СТ 112 (маркировка 2) по ТУ 25-1110-039-82.

Иодид калия, х.ч.; сульфаниловая кислота, ч.д.а.; уксусная кислота, ч.д.а.; гидроксид натрия, х.ч.; нитрит натрия; гидроортоарсенит натрия, ч. или натрия метаарсенит, ч.; 1-нафтиламин, ч.д.а.; этиленгликоль, ч.д.а.

Приготовление растворов:

1. Раствор для обработки сорбционных трубок. 40 г иодида калия растворяют в 35 см^3 дистиллированной воды и прибавляют 15 см^3 этиленгликоля. Отдельно растворяют в 10 см^3 воды 0,177 г гидроортоарсенита натрия (Na_2HAsO_3) и 0,042 г гидроксида натрия. Оба раствора сливают вместе. Полученный раствор сохраняется в темном месте в течение 14 суток.

При использовании метаарсенита натрия (NaAsO_2) в 10 см^3 воды растворяют 0,13 г метаарсенита натрия и 0,08 г гидроксида натрия.

Полученный раствор смешивают с раствором иодида калия.

Примечания:

а) для приготовления раствора для обработки СТ можно использовать и другие формы трехвалентного мышьяка. Например, при наличии мышьяковистого ангидрида (As_2O_3) следует взять 0,10 г As_2O_3 и добавить 0,125 г гидроксида натрия;

б) этиленгликоль не должен содержать окислителей;

в) при проведении суточных отборов проб концентрацию соли мышьяка в растворе для обработки СТ увеличивают в 10 раз.

2. Уксусная кислота, 12 %-ый раствор. К 500–600 см^3 воды приливают 120 см^3 концентрированной уксусной кислоты, перемешивают и объем раствора доводят водой до 1000 см^3 .

3. Сульфаниловая кислота. В 150 см^3 12 %-ой уксусной кислоты растворяют 0,5 г сульфаниловой кислоты.

4. 1-Нафтиламин. 0,2 г 1-нафтиламина растворяют в 20 см³ воды при нагревании на водяной бане до образования лиловых пятен на дне колбы. Раствор сливают в темную склянку, оставляя осадок в колбе. В склянку с раствором 1-нафтиламина вливают 150 см³ 12 %-го раствора уксусной кислоты.

5. Составной реактив. Перед употреблением смешивают растворы сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина в отношении 1:1.

Подготовка сорбционных трубок. Чистые трубки, предназначенные для отбора проб, и те, которые используют в качестве нулевых, обрабатывают 0,3 см³ абсорбирующего раствора (см. приготовление раствора 1) согласно способу подготовки сорбционных трубок (способ 2), описанному в методике определения аммиака (п. 2.3.1). Срок хранения обработанных трубок в герметичной упаковке составляет не более 7 суток.

Отбор проб. Для определения разовой концентрации диоксида азота исследуемый воздух аспирируют с расходом 0,25 дм³/мин в течение 20 мин через сорбционную трубку, подготовленную к отбору.

Сорбционная трубка должна быть укреплена вертикально, слоем сорбента вниз. Воздух должен идти снизу вверх. Отбор проб можно проводить в диапазоне температур воздуха от минус 30 до 40° С. Пробы в герметичной упаковке могут сохраняться в течение 20 суток. Для определения среднесуточных концентраций отбирают 4-8 разовых проб за 24 ч.

Исходный стандартный раствор диоксида азота. 0,1500 г нитрита натрия, предварительно высушенного при 60° С в течение 2 часов, растворяют в мерной колбе емкостью 100 см³ в дистиллированной воде. Полученный раствор нитрита натрия соответствует раствору с массовой концентрацией диоксида азота 1 мг/см³. Раствор сохраняется в течение 4 суток.

Рабочий стандартный раствор А, содержащий 10 мкг/см³ диоксида азота. 1 см³ исходного стандартного раствора разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе до 100 см³.

Рабочий стандартный раствор Б, содержащий 1 мкг/см³ диоксида азота. 10 см³ раствора А разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе до 100 см³.

Градуировочный график. В 7 мерных колб емкостью 50 см³ приливают по 25-30 см³ дистиллированной воды, по 2 см³ раствора для обработки сорбционных трубок и рабочий стандартный раствор согласно табл. 6.2., доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Затем из каждой колбы отбирают в пробирку по 5 см³ раствора, добавляют в каждую пробирку по 0,5 см³ составного реактива и хорошо перемешивают. Одновременно готовят нулевой раствор: к 5 см³ дистиллированной воды приливают 0,2 см³ раствора для обработки сорбционных трубок и 0,5 см³ составного реактива.

Через 20 мин измеряют оптическую плотность растворов при 520 нм по отношению к воде в кюветках толщиной 1 см и строят график зависимости оптической плотности раствора от содержания NO₂.

Таблица 2.2

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении оксида и диоксида азота

Номер раствора для градуирования	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора, см ³ с=1 мкг/см ³ (Б) с=10 мкг/см ³ (А)	1	2	3	8	-	-	-
	-	-	-	-	2	4	6
Соответствует массе в 5 см ³ пробы, мкг							
диоксида азота	0,100	0,20	0,40	0,80	2,0	4,0	6,0
оксида азота	0,065	0,13	0,26	0,52	1,3	2,6	3,9

Выполнение определения. Сорбционную трубку помещают в пробирку и заливают 6 см³ воды. Путем нескольких прокачиваний воды через сорбент (при помощи резиновой груши) переводят пробу в раствор, выдувают остатки раствора и вынимают трубку из пробирки. Для анализа 5 см³ раствора переносят в другую пробирку. К этому раствору добавляют 0,5 см³

составного реактива и встряхивают. Через 20 мин определяют оптическую плотность раствора. Каждый раз одновременно аналогично пробе анализируют нулевую пробу – сорбционную трубку из партии подготовленных к отбору трубок. Массу диоксида азота в пробе находят с помощью градуировочного графика по разности оптических плотностей растворов пробы и нулевого.

Расчет. Содержание диоксида азота в воздухе (мг/м^3) рассчитывают по формуле:

$$c = \frac{m \cdot V}{V_1 \cdot V_0},$$

где m – масса диоксида азота, найденная по градуировочному графика в объеме раствора, взятого для анализа, мкг ; V – общий объем раствора пробы, см^3 ; V_1 – объем раствора, взятого для анализа, см^3 ; V_0 – объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм^3 .

2.3.3. Оксид азота [23]

Принцип метода. Метод основан на окислении оксида азота с последующим улавливанием диоксида азота пленочным хемосорбентом и фотометрическом определении по азокрасителю, который получается в результате взаимодействия нитрит-иона с сульфаниловой кислотой и 1-нафтиламином.

Нижний предел обнаружения $0,016 \text{ мг/м}^3$, измеряемые концентрации $0,016$ – $0,94 \text{ мг/м}^3$.

Аппаратура и реактивы. Колонка сорбционная стеклянная (трубка длиной 150 мм и внутренним диаметром 20 мм). Инертный пористый носитель (сферохром-1, порохром и др.) с размером зерен $0,3$ – $0,5 \text{ мм}$.

Ацетат натрия, ч.; триэтаноламин, ч.; оксид хрома (VI), ч.д.а.

Все остальные реактивы и аппаратура указаны в методике определения диоксида свинца.

Приготовление растворов и сорбентов:

1. Инертный пористый носитель промывают горячей водой и высушивают в сушильном шкафу.

2. Триэтаноламин, 20 %-ый раствор.

3. Сорбент диоксида азота. Носитель, обработанный согласно перечислению 1, смачивают 20 %-ым раствором триэтанолamina, помещают в чашку и сушат 40–60 мин при температуре 90 – 95°C . После высушивания сорбент должен рассыпаться.

4. Стабилизатор влажности. К 40 г безводного ацетата натрия медленно, по каплям и при постоянном перемешивании добавляют 13 см^3 воды. Получают гранулированные кристаллические зерна.

5. Окислитель. Инертный пористый носитель смачивают раствором, содержащим 17 г оксида хрома (VI) в 100 см^3 воды. Избыток раствора сливают, реагент высушивают при температуре 105 – 115°C и хранят в склянке с притертой пробкой.

6. Фильтр-сорбционная колонка, заполненная 15 см^3 сорбента диоксида азота, 15 см^3 гранулированного порошка стабилизатора влажности, 15 см^3 окислителя. Сорбенты разделены между собой тампонами из стекловаты.

Все остальные реактивы и стандартные растворы готовят в соответствии с методикой по определению диоксида азота (п. 2.3.2).

Подготовка сорбционных трубок к отбору проб. Чистые СТ, предназначенные для отбора проб, и те, которые используют в качестве нулевых, обрабатывают $0,3 \text{ см}^3$ раствора 1, согласно подготовке сорбционных трубок (способ 2) описанного в методике определения аммиака (п. 2.3.1).

Отбор проб. Для определения разовой концентрации оксида азота исследуемый воздух аспирируют через систему, состоящую из стеклянной колонки, заполненной сорбентом для поглощения CO , стабилизатора влажности, окислителя, и сорбционной трубки, подготовленной к отбору, с расходом $0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$ в течение 20 минут. При отборе колонка и сорбцион-

ная трубка должны быть укреплены в вертикальном положении. Отобранные пробы в герметичной упаковке могут сохраняться в течение 20 суток.

Подготовка растворов для построения градуировочного графика такая же как в методике по определению диоксида азота (п. 2.3.2).

Выполнение определения. Сорбционную трубку помещают в пробирку и заливают 6 см³ воды. Путем нескольких прокачиваний воды через сорбент (при помощи резиновой груши) переводят пробу в раствор, выдувают остатки раствора и вынимают трубку из пробирки. Для анализа 5 см³ раствора переносят в другую пробирку. К этому раствору добавляют 0,5 см³ составного реактива и встряхивают. Через 20 мин определяют оптическую плотность раствора при 520 нм в кювете толщиной 1 см. Каждый раз одновременно с исследуемой пробой аналогично анализируют нулевую пробу – сорбционную трубку из партии подготовленных к отбору трубок. Массу оксида азота в пробе находят с помощью градуировочного графика по разности оптических плотностей растворов анализируемой пробы и нулевого.

Расчет. Содержание оксида азота в воздухе в мг/м³ рассчитывают по той же формуле, что и содержание диоксида азота.

2.3.4. Фтороводород [24]

Принцип метода. Определение основано на поглощении фтороводорода из воздуха фильтром, импрегнированным двузамещенным фосфатом калия, с последующей экстракцией водой и потенциометрическим анализом с фторселективным электродом.

Метод селективен в присутствии органических соединений.

Мешают определению CFCIO и CF₂O.

Предельно допустимая максимальная разовая концентрация в воздухе 0,02 мг/м³, класс опасности 2.

Аппаратура и реактивы. Электрод ЭФ-VI; рН-метр в комплекте с вспомогательным хлорсеребряным электродом ЭВЛ-1МЗ. Посуда стеклянная лабораторная, ГОСТ 1770-74; 20292-74. Платиновая чашка. Электроаспиратор с устройством для измерения скорости или объема воздуха. Патроны металлические или из плексигласа для крепления фильтра. Фильтры бумажные («белая лента»), МРТУ 6-9-2411-65, обработанные 10%-ным раствором K₂HPO₄. Мензурки полиэтиленовые емкостью 30 см³ (аптечные).

Цитрат натрия трехзамещенный, ч.д.а.

Цитратный буферный раствор, рН=6,0±0,5. Растворяют 300 г трехзамещенного цитрата натрия в колбе емкостью 1000 см³. Раствор перемешивают и доводят объем до метки водой.

Хлороводородная кислота, х.ч., 0,2, 1,0, 6,0 М растворы. Гидроксид натрия, х.ч., 0,2 М раствор; фторид натрия, ч.д.а.; этанол, 96 %-ый. Фенолфталеин, х.ч., 0,1 %-ый спиртовой раствор (индикатор). Вода дистиллированная. Бумага масштабнo-координатная, ГОСТ 334-73, формат 200×300 мм.

Фосфат калия K₂HPO₄, ч.д.а., 10 %-ый раствор. Хранят в полиэтиленовой емкости и используют для обработки бумажных фильтров «белая лента». Для этого из фильтров вырезают кружки диаметром, равным диаметру патрона, погружают в раствор фосфата калия. После смачивания вынимают фильтры пинцетом и помещают в вертикальном положении в полиэтиленовые мензурки для высушивания при комнатной температуре. Высушенные фильтры хранят в полиэтиленовой емкости, закрытой крышкой.

Подготовка электрода ЭФ-VI. Электрод выдерживают 24 часа в стандартном растворе, содержащем 1 мкг/см³ F⁻, затем промывают 1 час проточной водопроводной водой, далее дистиллированной водой, периодически обновляя ее до тех пор, пока потенциал электрода в воде не достигнет своего максимального значения (250-300 мВ).

Для проверки крутизны характеристики электрода (S) используют водные растворы фторида натрия и последовательно измеряют в них потенциал электрода в соответствии с данными табл. 2.3 (приведены значения потенциала одного из электродов).

Полученную зависимость потенциала от рF наносят на масштабную бумагу и рассчитывают $S = \Delta E / pF$. Если $S = 56 \pm 3$ мВ/рF, то электрод пригоден к работе. После измерений электрода погружают в дистиллированную воду и выдерживают в ней, периодически меняя воду, пока не установится первоначальное значение потенциала электрода в воде. Такую процедуру осуществляют один раз в месяц. Электроды сушат фильтровальной бумагой и приступают к измерению потенциала электрода в стандартных растворах фторида натрия в присутствии цитратного буферного раствора.

Таблица 2.3

Зависимость потенциала (E) фторидного электрода от величины рF

Объемы стандартных растворов фторида натрия (см ³) для приготовления 25 см ³ раствора			рF	E, мВ
10 мкг/см ³ F ⁻	1 мкг/см ³ F ⁻	100 мкг/см ³ F ⁻		
0,474	-	-	6,0	330
1,500	-	-	5,5	300
-	0,475	-	5,0	270
-	1,500	-	4,5	237
-	-	0,475	4,0	210
-	-	1,500	3,5	177
-	-	4,750	3,0	147

Исходный стандартный раствор, содержащий 1 мг/см³ F⁻. Растворяют в воде, в мерной колбе емкостью 1000 см³ 22,105 г NaF, предварительно прокаленного 30 мин при 400°С в платиновой чашке.

Рабочие стандартные растворы, содержащие 100, 10 и 1 мкг/см³ фтора. Готовят из исходного стандартного раствора последовательным разбавлением водой.

Градуировочный график. В полиэтиленовые мензурки вносят стандартные растворы фторида натрия в объемах, содержащих 0, 0,1, 3,0, 5,0, 10,0, 25,0, 50,0 мкг F⁻ и доводят объемы до 25 см³ водой, далее приливают по 4 см³ цитратного буферного раствора к каждому стандарту и перемешивают. В растворы погружают электроды и через 3 мин измеряют потенциалы. По окончании измерений электроды сушат фильтровальной бумагой, помещают в раствор холостой пробы («0») и выдерживают в нем до установления первоначального значения потенциала электрода. Этим достигается отмывка мембраны электрода от F⁻. По полученным средним результатам строят график. Для этого на горизонтальной оси откладывают в логарифмическом масштабе содержание F⁻ (мкг), на вертикальной оси (в линейном масштабе) – значение потенциала (мВ).

Отбор проб. Для определения максимальной разовой концентрации фтороводорода воздух со скоростью 5 дм³/мин аспирируют 30 мин через фильтр АФА-ВП-10 и последовательно соединенный фильтр «белая лента», обработанный раствором фосфата калия.

Выполнение определения. Фильтр с отобранной пробой помещают в полиэтиленовую мензурку и заливают 5 см³ дистиллированной воды, помешивая полиэтиленовой палочкой. Экстракт сливают в полиэтиленовую мензурку и экстрагирование фторидов повторяют еще дважды порциями воды по 5 см³, далее экстракты объединяют и доводят объем до 25 см³ водой. Раствор нейтрализуют по фенолфталеину, приливают 4 см³ цитратного буферного раствора и проводят потенциометрическое измерение с фторидным электродом, как описано выше. Одновременно с анализом пробы проводят контрольный опыт с чистым фильтром «белая лента», обработанным раствором фосфата калия. Содержание фтора в пробе рассчитывают с использованием градуировочного графика.

Расчет. Концентрацию фтороводорода в воздухе (c , мг/м^3) рассчитывают с учетом коэффициента пересчета на фтороводород, равный 1,05:

$$c = 1,05 \cdot m / V,$$

где m – масса фтороводорода, найденная в пробе, мкг ; V – объем исследуемой пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм^3 .

2.3.5. Формальдегид [25]

Принцип метода. Метод основан на реакции взаимодействия формальдегида с ацетилацетоном в среде ацетата аммония с образованием продукта, окрашенного в желтый цвет.

Нижний предел обнаружения $0,5 \text{ мкг}$ в 10 см^3 раствора, точность измерения $+ 10 \%$, измеряемые концентрации $0,003\text{--}0,1 \text{ мг/м}^3$.

Определению не мешают метанол, этанол, этиленгликоль, сероводород, ацетон, аммиак, полиэтиленовая эмульсия, ацетальдегид, пропионовый альдегид и фенол.

Предельно – допустимая максимальная разовая концентрация $0,035 \text{ мг/м}^3$, среднесуточная – $0,03 \text{ мг/м}^3$, класс опасности 2.

Аппаратура и реактивы. Аспиратор с устройством для измерения объема или скорости воздуха. Фотоколориметр со светофильтром с максимумом поглощения при $400\text{--}420 \text{ нм}$ и кюветой с толщиной слоя 2 см . Колбы мерные емкостью $50, 100, 250 \text{ см}^3$. Колбы конические емкостью 100 см^3 . Поглотительные приборы с пористой пластинкой, ТУ $25\text{--}111081\text{--}75$. Баня водяная с терморегулятором. Ацетилацетон, ч.д.а. Уксусная кислота, ледяная, х.ч. Ацетат аммония, ч.д.а.

Ацетилацетоновый реактив. Растворяют 150 г ацетата аммония в 800 см^3 воды в мерной колбе емкостью 1000 см^3 . К раствору добавляют 2 см^3 ацетилацетона, 3 см^3 уксусной кислоты и объем в колбе доводят водой до метки. Раствор перемешивают и хранят в склянке из темного стекла (*поглотительный раствор*).

Формалин, 40% -ый раствор формальдегида. Гидроксид натрия, ч.д.а, 30% -ый раствор. Хлороводородная кислота, пл. $1,19 \text{ г/см}^3$, ч.д.а. и разбавленная (1:5). Тиосульфат натрия, фиксанал для приготовления $0,1 \text{ н.}$ раствора. Иод, фиксанал для приготовления $0,1 \text{ н.}$ раствора. Крахмал растворимый, 1% -ый раствор.

Стандартный раствор формальдегида. Вносят в мерную колбу емкостью 250 см^3 5 см^3 формалина, доводят водой до метки и определяют содержание формальдегида в этом растворе. Для этого 5 см^3 раствора помещают в коническую колбу с притертой пробкой емкостью 250 см^3 , приливают 20 см^3 $0,1 \text{ н.}$ раствора иода и по каплям вносят 30% -ый раствор гидроксида натрия до появления устойчивой бледно-желтой окраски. Колбу оставляют на 10 мин , затем осторожно добавляют $2,5 \text{ см}^3$ хлороводородной кислоты (разбавленной 1:5), оставляют на 10 мин в темноте и оттитровывают избыток иода $0,1 \text{ н.}$ раствором тиосульфата натрия. Когда раствор станет светло-желтым, прибавляют несколько капель крахмала. Предварительно устанавливают количество тиосульфата, расходуемое на титрование 20 см^3 $0,1 \text{ н.}$ раствора иода. По разности количества тиосульфата, израсходованного на контрольное титрование и избытка иода, устанавливают количество иода, которое пошло на окисление формальдегида; 1 см^3 $0,1 \text{ н.}$ раствора иода соответствует $1,5 \text{ мг}$ формальдегида. Установив содержание формальдегида в 1 см^3 раствора, соответствующим разбавлением водой готовят раствор, содержащий $0,1$ и $0,01 \text{ мг/см}^3$ формальдегида. Содержание формальдегида в растворе устанавливают титриметрически.

Шкала стандартов для градуировочного графика

Стандартный раствор формальдегида с содержанием 0,01 мг/см ³ , см ³	0	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Поглотительный раствор, см ³	5,0	4,95	4,9	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0
Содержание формальдегида, мкг	0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0

Стандарты и пробы обрабатывают одинаково и измеряют оптическую плотность каждого стандарта при 400-440 нм. По полученным средним данным из четырех определений строят график зависимости оптической плотности от содержания формальдегида (мкг).

Отбор проб. Для определения максимальной разовой концентрации формальдегида воздух аспирируют 30 мин со скоростью 1,5 дм³/мин через два последовательно соединенных поглотительных прибора с пористой пластинкой, заполненных 5 см³ ацетилацетонового поглотительного раствора. В процессе отбора пробы образуется нелетучее производное формальдегида.

Для определения среднесуточной концентрации формальдегида воздух аспирируют через два последовательно соединенных прибора с пористой пластинкой в условиях определения максимальной разовой концентрации 6 раз в течение суток, через равные промежутки времени. Пробы отбирают в одни и те же поглотительные приборы.

Выполнение определения. Отобранные пробы в поглотительных приборах помещают в водяную баню, нагретую до 40° С, и выдерживают 30 мин. После охлаждения проб измеряют их оптические плотности при 400-440 нм в кюветках с толщиной слоя 1 см по отношению к контрольному раствору. Содержание формальдегида в пробах находят по градуировочному графику.

Расчет. Концентрацию формальдегида в воздухе (с, мг/м³) рассчитывают по формуле:

$$c = m \cdot V_1 / V_2 \cdot V,$$

где V_1 – общий объем раствора пробы, см³; V_2 – объем раствора пробы, используемый для анализа, см³; V – объем исследуемой пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм³; m – масса формальдегида, найденная в пробе в мкг.

2.3.6. Сероуглерод [23]

Принцип метода. Определение основано на концентрировании сероуглерода из воздуха на твердом сорбенте с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на приборе с детектором по захвату электронов.

Определению не мешают хлор, сероводород, диоксид серы, нитрозилхлорид, фосген.

Максимальная разовая предельно допустимая концентрация 0,03 мг/м³, среднесуточная – 0,005 мг/м³, класс опасности 2.

Аппаратура и реактивы. Газовый хроматограф с детектором по захвату электронов; колонка хроматографическая стеклянная длиной 3 м, внутренним диаметром 3 мм; сорбционная трубка, стеклянная, U-образная длиной 150 мм, внутренним диаметром 3 мм.

Печь электрическая с рабочей температурой до 250° С; шприцы медицинские емкостью 1, 2, 100 см³, вакуумный насос; дозатор диффузионно-динамического типа «Микрогаз» или другие, в которых используется эффект диффузии вещества для создания стандартных паровоздушных смесей.

Насадка для хроматографической колонки состоит из жидкой фазы ХС-21, нанесенной в количестве 10 % от массы носителя на полисорб-1. Жидкую фазу растворяют в хлороформе и смешивают с полисорбом-1 так, чтобы раствор покрывал полностью носитель. Растворитель упаривают при комнатной температуре в токе воздуха до нормальной сыпучести. Готовой насадкой заполняют хроматографическую колонку и концы закрывают стеклянной ватой

слоем 1 см. Заполненную колонку кондиционируют в токе азота 24 часа при 170°С. Сорбционные трубки для концентрирования сероуглерода из воздуха заполняют полисорбом-1, концы закрывают стеклянной ватой и кондиционируют в токе азота 24 часа при 250°С.

Хлороформ, перегнанный; полисорб-1, фракция 0,25-0,5 мм; азот газообразный в баллоне с редуктором; сероуглерод свежеперегнанный при 46°С; вата стеклянная обезжиренная.

Градуировочный график. Стандартные смеси, содержащие 0,00125-0,005 мкг сероуглерода, вводят в сорбционные трубки с сорбентом, подсоединяют к системе ввода проб в хроматограф. Трубку помещают в электрическую печь, нагретую до 200°С, и выдерживают 2 мин. С помощью крана-дозатора стандарты вводят в хроматографическую колонку для разделения в условиях анализа пробы. На хроматограмме измеряют высоты пиков, далее по средним результатам из пяти определений строят график зависимости высоты пика от содержания сероуглерода.

Отбор проб. Воздух со скоростью 50 см³/мин аспирируют через трубку, наполненную полисорбом-1, при температуре окружающей среды. По окончании отбора проб концы трубки закрывают заглушками. Пробу можно хранить не более 5 суток.

Выполнение определения. Прибор включают в соответствии с инструкцией и выводят в следующий режим: температура термостата колонок 50°С, испарителя 70°С, детектора 110°С; расход газа-носителя (азота) через колонку 20 см³/мин, на поддувку детектора 120 см³/мин; скорость диаграммной ленты 240 мм/мин; множитель шкалы усилителя 2·10⁻¹¹ А; время ввода сероуглерода 9 мин.

Трубку с отобранной пробой подключают к системе ввода проб в хроматограф, нагнетают ее 2 мин в электрической печи, нагретой до 200°С, далее с помощью крана-дозатора вводят с потоком газа-носителя в хроматографическую колонку. На полученной хроматограмме измеряют высоту пика сероуглерода. Содержание сероуглерода в пробе находят градуировочному графику.

Расчет. Содержание сероуглерода в воздухе (с, мг/м³) рассчитывают по формуле:

$$c = m / V,$$

где m – масса сероуглерода, найденная в пробе, мкг; V – объем исследуемой пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм³.

2.3.7. Меркаптаны, сульфиды, дисульфиды (этилмеркаптан, изопропилмеркаптан, бутилмеркаптан, диметилсульфид, диэтилсульфид, диизопропилсульфид) [23]

Принцип метода. Определение основано на концентрировании компонентов с помощью термодесорбцией и анализом методом газо-жидкостной хроматографии на при с пламенно-ионизационным детектором.

Определению не мешают парафиновые углеводороды C1-C5, сероводород и дисеры.

Предельно допустимая максимальная разовая концентрация диметилсульфид 0,08 мг/м³, класс опасности 4, для диметилдисульфида – 0,07 мг/м, класс опасности 4.

Аппаратура и реактивы. Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором; хроматографическая длиной 1 м, внутренним диаметром 4 мм; аспирационное устройство трубки сорбционные из стали X18H10T, длиной 70 мм, диаметром 4 мм; печь муфел терморегулятором до 1000°С; шкаф сушильный с терморегулятором до 200°С; печь электрическая; набор сит «Физприбор»; микрошприцы МШ-10; дозирующее устройство «Микрогаз» или другие, основанные на использовании эффекта диффузии.

Меркаптаны, сульфиды ч.: этилмеркаптан, бутилмеркаптан, диметилсульфид, сульфид, диизопропилсульфид. Изопропилмеркаптан, диизопропилсульфид, диэтил гидроксид калия, хлороформ ч.д.а; метанол х.ч.; ТЭК. фракция 0,25-0,3 мм; апиэзон образные азот, водород, воздух в баллонах с редукторами.

Насадка для хроматографической колонки состоит из апиезона М, нанесенного в количестве 15 % от массы носителя на ТЗК. Фракцию 0,25-0,3 мм ТЗК прокалывают 4 часа при 500°С. Растворяют 3 г гидроксида калия в 100 см³ метанола и прибавляют при помешивании 30 г прокаленного ТЗК. Метанол удаляют выпариванием на водяной бане. Затем растворяют 300 мг апиезона М в 50 см³ хлороформа и к нему добавляют при перемешивании носитель, обработанный гидроксидом калия. Хлороформ испаряют на водяной бане. Чистую колонку и сорбционные трубки заполняют подготовленной насадкой и кондиционируют 12 часов при 220°С.

Градуировочный график. Готовят стандартные парогазовые смеси, содержащие 0,035-5,0 мкг/дм³ каждого вещества, с использованием диффузионно-динамического дозатора. Смеси, содержащие 0,1, 0,5, 1,0, 5,0, 15,0 мкг в 3 дм³, вводят в сорбционные трубки с насадкой, подключают к крану-дозатору прибора, термодесорбируют, нагревая в электропечи, и хроматографируют в условиях анализа проб. На хроматограммах измеряют площади пиков исследуемых веществ, далее по полученным средним данным из 3-5 определений строят графики зависимости площади пиков от содержания исследуемого вещества.

Отбор проб. Для определения максимальной разовой концентрации воздух аспирируют через сорбционную трубку со скоростью 0,2 дм³/мин. Отбирают 3 дм³ воздуха. Пробы можно хранить в течение пяти суток при комнатной температуре.

Выполнение определения. Хроматограф выводят на следующий режим: температура термостата колонок 80-180°С, линейное программирование со скоростью 7°С/мин; расход газа-носителя (азота) и водорода 40 см³, воздуха – 400 см³/мин, скорость диаграммной ленты 600 мм/ч; относительные времена удерживания (мин): этилмеркаптана – 1,0, диметилсульфида – 2,04, изопропилмеркаптана – 2,96, бутилмеркаптана – 12,44, диэтилсульфида – 18,96, диэтилдисульфида – 20,0.

Трубку с отобранной пробой подключают к прибору через кран-дозатор, нагревают в электрической печи 5 часов при 180°С, затем переключают кран-дозатор в положение «анализ», в результате чего проба из трубки газом-носителем переносится в хроматографическую колонку. На полученной хроматограмме измеряют площади пиков. Содержание компонентов находят по градуировочным графикам.

Расчет. Концентрацию меркаптанов, сульфидов, дисульфидов в атмосферном воздухе (с, мг/м³) рассчитывают по формуле:

$$c = m / V,$$

где m – масса вещества, найденная в пробе, мкг; V – объем исследуемой пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм³.

2.3.8. Ацетон [24]

Принцип метода. Определение основано на взаимодействии ацетона с салициловым альдегидом в щелочной среде с образованием соединения, окрашенного в желтый цвет. По измерению оптической плотности окрашенных растворов определяют содержание ацетона.

Не мешают определению спирты.

Предельно допустимая максимальная разовая и среднесуточная концентрации 0,35 мг/м³, класс опасности 4.

Аппаратура и реактивы. Поглотительный прибор. Электроаспиратор с ротаметрами; фотоколориметр с синим светофильтром (440 нм) и кюветами с толщиной слоя 1 см; водяная баня; набор сит лабораторных («Физприбор» или аналогичного типа); пробирки с притертыми пробками емкостью 10 см³; посуда стеклянная лабораторная, ГОСТ 1770-74 и 20292-74. Ацетон, ч.; гидроксид калия, 40 %-ый раствор; этанол, 96 %; салициловый альдегид, ч.д.а., 20 %-ый спиртовой раствор; хлороводородная кислота, пл. 1,19 г/см³, 10 М и разбавленный (1:1) растворы. Силикагель КСК или КСМ, фракция 0,5-1 мм. Стандартный раствор ацетона в воде, содержащий 10,0 мкг/см³ ацетона, готовят весовым методом.

Градуировочный график. В пробирки с притертыми пробками вносят 0, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,5 см³ стандартного раствора, содержащего 10 мкг/см³ ацетона, что соответствует содержанию ацетона 0, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0, 15,0 мкг. В пробирки добавляют дистиллированную воду, доводя объем растворов до 2,5 см³. Во все пробирки добавляют по 2 см³ 40 %-го раствора гидроксида калия и по 0,2 см³ 20 %-го раствора салицилового альдегида. Пробирки с исследуемыми растворами помещают на 25 мин в водяную баню, нагревают до 70° С, а затем быстро охлаждают проточной водой 1,0-1,5 мин. В охлажденные пробирки вносят по 0,5 см³ 10 М раствора хлороводородной кислоты, тщательно перемешивают, выдерживают 30 мин и определяют оптическую плотность окрашенных растворов при 440 нм относительно контрольного раствора. Стандарты готовят не менее трех раз и по полученным данным строят график зависимости оптической плотности от содержания ацетона.

Отбор проб. Для определения разовой концентрации воздуха аспирируют 30 мин через 1 г силикагеля, помещенного в поглотительный прибор, со скоростью 2 дм³/мин. Для определения среднесуточной концентрации ацетона пробы отбирают в 4-6 поглотительных приборов, как указано выше, через равные промежутки времени. Отобранные пробы переносят из поглотительных приборов в пробирки с притертыми пробками и доставляют в лабораторию. Продолжительность хранения проб в холодильнике не более суток.

Выполнение определения. Пробу в пробирке заливают 10 см³ дистиллированной воды (с температурой около 20° С) и периодически встряхивают 30 мин. Для анализа отбирают пипеткой 2,5 см³ прозрачного раствора и переносят в другую пробирку с притертой пробкой. В качестве контрольной пробы в чистую пробирку вносят 1 г чистого силикагеля и 10 см³ дистиллированной воды. Контрольную пробу обрабатывают аналогично и одновременно с пробами воздуха, как при построении градуировочного графика.

Содержание ацетона в анализируемой пробе находят по градуировочному графику.

Расчет. Концентрацию ацетона (с, мг/м³) определяют по формуле:

$$c = m \cdot V_1 / V_2 \cdot V,$$

где V₁ – общий объем раствора пробы, см³; V₂ – объем раствора пробы, используемый для анализа, см³; V – объем исследуемой пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм³; m – масса ацетона найденная в пробе в мкг.

2.3.9. Катионоактивные поверхностно-активные вещества [14]

Принцип метода. Определение основано на образовании окрашенного комплексного соединения при взаимодействии катионоактивного поверхностно-активного вещества (КПАВ) с метиловым оранжевым с последующим фотометрическим анализом продукта реакции.

Определению не мешают неионогенные и анионоактивные поверхностно-активные вещества при содержании их не более 80 мкг в анализируемом объеме пробы.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия в атмосферном воздухе КПАВ составляет 0,01 мг/м³.

Аппаратура и реактивы. Фотозлектроколориметр с фиолетовым светофильтром (400 нм) и кюветой с толщиной слоя 1 см; посуда стеклянная мерная, ГОСТ 1770-74, 20292-74; патрон для закрепления фильтров; аспиратор с устройством для измерения скорости или объема воздуха, ТУ 64-1-862-77; аэрозольные фильтры АФА-В-20, ГОСТ 12-026-76; катионоактивные поверхностно-активные вещества. Лимонная кислота, х.ч; хлороводородная кислота, х.ч., пл. 1,19 г/см³; этанол, 96 %, перегнанный; метиловый оранжевый, 0,1 %-ый раствор; хлороформ, фармакопейный; гидроксид натрия, х.ч., 1 М раствор; цитрат натрия, 0,1 М раствор (к 21,04 г лимонной кислоты прибавляют 200 см³ 1 М раствора гидроксида натрия и доводят объем водой до 1000 см³).

Буферный раствор с pH 3,6. Смешивают с 48,4 см³ 0,1 М раствора цитрата натрия и 51,6 см³ 0,1 н. раствора хлороводородной кислоты.

Исходный стандартный раствор КПАВ, содержащий 1 мг/см³ основного вещества в этаноле, готовят весовым способом. Раствор устойчив в течение месяца.

Рабочий стандартный раствор, содержащий 100 мкг/см³ КПАВ, готовят в день анализа разбавлением исходного стандартного раствора этанолом.

Таблица 2.5

Содержание компонентов для построения градуировочного графика при количественном определении КПАВ воздухе

Рабочий стандартный раствор КПАВ, см ³	0	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Этанол, см ³	0	1,95	1,9	1,8	1,6	1,4	1,2	1,0
0,1 %-ый раствор метилового оранжевого, см ³	Во все пробирки по 1 см ³							
Буферный раствор, см ³	Во все пробирки по 2 см ³							
Содержание КПАВ, мкг	0	5	10	20	40	60	80	100

Окрашенный комплекс экстрагируют дважды хлороформом, порциями по 4 и 3 см³. Экстракты объединяют и измеряют оптическую плотность при 400 нм по отношению к хлороформу. Шкала устойчива 15 мин. По средним результатам строят график зависимости оптической плотности от содержания КПАВ (мкг).

Отбор проб. Для определения разовой концентрации КПАВ воздух аспирируют через фильтр АФА-В-20 со скоростью 40 дм³/мин.

Выполнение определения. Фильтр с отобранной пробой помещают в стакан емкостью 50 см³ и обрабатывают дважды этанолом, порциями по 2,5 см³. Экстракты объединяют и 2 см³ вносят в делительную воронку, приливают 1 см³ раствора метилового оранжевого, 2 см³ буферного раствора, встряхивают, приливают 4 см³ хлороформа и интенсивно встряхивают 1 мин. После расслаивания жидкостей нижний слой сливают в пробирку и экстракцию повторяют 3 см³ хлороформа. Экстракты объединяют и измеряют оптическую плотность при 400 нм по отношению к хлороформу. Содержание КПАВ в пробе находят по градуировочному графику.

Расчет. Концентрацию КПАВ в воздухе (c , мг/м³) рассчитывают по формуле:

$$c = m \cdot V_1 / V_2 \cdot V,$$

где V_1 – общий объем раствора пробы, см³; V_2 – объем раствора пробы, используемый для анализа, см³; V – объем исследуемой пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм³; m – масса КПАВ, найденная в пробе в мкг.

2.3.10. Ароматические углеводороды [14]

Принцип метода. Определение проводят газохроматографическим методом на приборе с пламенно-ионизационным детектором.

Нижний предел обнаружения бензола, толуола и ксилолов 0,0001 мкг, мезитилена и *n*-пропилбензола - 0,001 мкг в анализируемом объеме воздуха, относительная ошибка ± 25 %, измеряемые концентрации бензола, толуола и ксилолов – от 0,02 до 15 мг/м³, *n*-пропилбензола и мезитилена – 0,2-25 мг/м³.

Определению не мешают парафиновые углеводороды C₁-C₅.

Аппаратура и реактивы. Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором; колонка хроматографическая из нержавеющей стали длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм; пипетки газовые емкостью 250-500 см³, ГОСТ 18954-73; шприцы вместимостью 1-5 см³. Дозирующее устройство типа «Микрогаз» или другие, основанные на использовании эффекта диффузии; баня водяная. Толуол; *o*-ксилол; *p*-ксилол; *m*-ксилол; *n*-пропилбензол; нитридо-3-пропионитрил. Хроматон N-AW-DMCS, фракция 0,2-0,25 мм.

Насадка для хроматографической колонки состоит из нитрило-3-пропионитрила, нанесенного на хроматон N-AW-DMCS в количестве 20 % от массы твердого носителя. Для этого 5 г нитрило-3-пропионитрила растворяют в 50 см³ хлороформа и выливают в фарфоровую чашку, в которую предварительно внесено 25 г хроматона. Смесь нагревают на водяной бане и постоянно помешивают до полного удаления растворителя. Сухой насадкой заполняют хроматографическую колонку, устанавливают прибор в термостат и кондиционируют в токе газа-носителя, не подсоединяя к детектору, в течение 8 часов при 140° С.

Хлороформ, ч.д.а; газообразные азот, водород, воздух в баллонах с редукторами.

Градуировочный график. Готовят стандартные паровоздушные смеси бензола, толуола и ксилолов с концентрациями от 0,02 до 3,0 мг/м³, *n*-пропилбензола и мезитилена с концентрациями от 0,2 до 5,0 мг/м³ с помощью диффузионно-динамического дозатора. Вводят в испаритель 5 см³ смеси и разделяют в условиях анализа. На хроматограмме измеряют площади пиков бензола, толуола, ксилолов, *n*-пропилбензола и мезитилена. По полученным средним результатам из пяти определений строят графики зависимости площади пика (мм²) от содержания углеводорода (мкг).

Отбор проб. Пробы воздуха отбирают в стеклянные газовые пипетки путем десятикратного воздухообмена в течение 10 мин. Пробу необходимо анализировать в день отбора.

Выполнение определения. Из газовой пипетки 5 см³ пробы вводят в испаритель прибора для хроматографического разделения в следующих условиях: температура термостата колонки 80° С, испарителя – 130° С, расход газа-носителя (азота) и водорода 25 см³/мин, воздуха – 250 см³/мин скорость диаграммной ленты 600 мм/ч, относительное время удерживания бензола 1,0, толуола – 1,64, *m*-ксилолов – 3,6, *n*-пропилбензола – 4,33, мезитилена – 4,6. На хроматограмме измеряют площади пиков ароматических углеводородов и по средним результатам из трех определений находят содержание их в пробе с использованием градуировочных графиков.

Расчет. Концентрацию ароматических углеводородов (с, мг/м³) в воздухе рассчитывают по формуле:

$$c = m / V,$$

где *m* – масса вещества, найденная в пробе, мкг; *V* – объем исследуемой пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм³.

2.3.11. Олово и его соединения (сульфат, хлорид, оксид, диоксид) [25-26]

Принцип метода. Определение основано на образовании комплексного соединения при взаимодействии олова (IV) с пирокатехиновым фиолетовым.

Определению не мешают цинк, марганец, магний, кальций, калий, натрий, аммоний, хлориды, сульфаты.

Предельно допустимая максимальная разовая концентрация 0,5 мг/м³, среднесуточная – 0,05 мг/м³, класс опасности 3 (хлорид олова). Для оксида олова (II и IV), сульфата олова, станната натрия среднесуточная концентрация 0,02 мг/м³.

Аппаратура и реактивы. Фотоколориметр со светофильтром с максимумом поглощения при 600 нм; патроны металлические или из плексигласа для крепления фильтров; электроаппарат с устройством для измерения объемного расхода воздуха. Посуда стеклянная лабораторная, ГОСТ 1770-74 и 25336-82. Тигли фарфоровые, ГОСТ 9147-80Е. Муфельная печь с терморегулятором до 700° С. Фильтры бумажные «синяя лента», ГОСТ 12026-76. Хлороводородная кислота, х.ч., пл. 1,19 г/см³ и 25 %-ый раствор; серная кислота, пл. 1,84 г/см³, х.ч., разбавленная (1:4), 0,5 и 0,1 М растворы; уксусная кислота, х.ч.; пирокатехиновый фиолетовый, ч.д.а., ТУ 6-09-07-1087-78, 0,02 %-ый раствор; пероксид водорода, 30 %-ый раствор; цинк металлический, х.ч.; ацетат аммония, х.ч.; олово металлическое, х.ч.

Буферный раствор с pH 5,5. Растворяют 150 г ацетата аммония в 200 см³ воды в мерной колбе емкостью 1000 см³, прибавляют 20 см³ уксусной кислоты и доводят объем раствора до метки водой.

Исходный стандартный раствор, содержащий 0,1 мг/см³ олова. Растворяют 0,0100 г олова в 10 см³ концентрированной серной кислоты при нагревании в стакане емкостью 100 см³. Раствор охлаждают, переносят количественно в мерную колбу емкостью 100 см³, в которую предварительно вносят 10 см³ дистиллированной воды. Объем раствора доводят до метки 0,5 М раствором серной кислоты. Раствор устойчив в течение месяца.

Рабочий стандартный раствор, содержащий 10 мкг/см³ олова. Готовят из исходного стандартного раствора последовательным разбавлением исходного стандартного раствора серной кислотой. Раствор готовят перед применением.

Градуировочный график. В мерные колбы емкостью 25 см³ вносят рабочий стандартный раствор в количествах 0, 1,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2 см³, что соответствует 0, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 мкг олова. К стандарту с нулевым содержанием олова прибавляют 1 см³ 0,02 %-го раствора пирокатахинового фиолетового, во все остальные – по 0,5 см³. Затем во все колбы вносят по 5 см³ воды, оставляют на 3 мин и прибавляют по 5 см³ буферного раствора с pH 5,5, кроме колбы, содержащей стандарт с нулевым содержанием олова (в эту колбу прибавляют 10 см³). Объем растворов в колбах доводят до метки водой, перемешивают и измеряют оптические плотности при 600 нм в кюветах толщиной слоя 5 см относительно контрольной пробы. По средним результатам строят график зависимости оптической плотности от содержания олова (мкг).

Отбор проб. Воздух аспирируют 20 мин через фильтр «синяя лента» со скоростью 15 дм³/мин.

Выполнение определения. Фильтр с пробой помещают в фарфоровый тигель, озоляют и прокалывают 30 мин при 700°С, затем охлаждают и остаток переносят в стакан емкостью 100 см³. Тигель ополаскивают трижды дистиллированной водой, которую прибавляют к остатку, добавляют 5 см³ 25 %-го раствора хлороводородной кислоты и около 0,001 г цинка. Смесь взбалтывают на холоде, добавляют еще два раза по 0,001 г цинка и перемешивают до полного растворения пробы. Затем смесь подогревают до получения прозрачного раствора, приливают 2 см³ разбавленной (1:4) серной кислоты и выпаривают до выделения паров SO₂. Раствор охлаждают, и если он становится темным, то прибавляют 0,2 см³ раствора пероксида водорода и вновь нагревают до появления паров SO₂. Раствор охлаждают, прибавляют 10 см³ воды, остаток растворяют при нагревании, охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 25 см³ и объем раствора доводят до метки водой. Одновременно с обработкой пробы обрабатывают чистый фильтр (холостая проба). В колбу емкостью 25 см³ вносят 5 см³ пробы, в другую колбу такой же емкости – 10 см³ «холостой пробы». Затем приливают по 0,5 см³ 0,02 %-го раствора пирокатахинового фиолетового и по 5 см³ буферного раствора с pH 5,5. Доводят объем раствора до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность при 600 нм относительно контрольной пробы. Содержание олова в пробе находят по градуировочному графику.

2.3.12. Ртуть [27]

Принцип метода. Определение основано на измерении резонансного поглощения ртути на длине волны 253,7 нм.

Нижний предел обнаружения 0,0001 мг/м³, относительная ошибка ±25 %, измеряемые концентрации 0,0001–0,004 мг/м³.

Мешающее влияние сопутствующих веществ устраняется в процессе обработки проб.

Предельно допустимая среднесуточная концентрация 0,0003 мг/м³, класс опасности 1.

Аппаратура и реактивы. Атомно-абсорбционный анализатор «Ртуть-101» или другой его аналог. Пипетки, мерные колбы, цилиндры, ГОСТ 20292-74, 1770-74, отмытые горячей

азотной кислотой пл. 1,4 г/см³. Поглотительные сосуды с пористой пластиной, ТУ 25-111-084-75. Электроаспиратор с расходомером. Азотная кислота, пл. 1,4 г/см³, х.ч. Хлороводородная кислота, х.ч., пл. 1,19 г/см³. Нитрат ртути. Бихромат калия, х.ч., раствор; 4 г бихромата калия растворяют в 100 см³ дистиллированной воды.

Раствор для разбавления. В колбу емкостью 1000 см³ вливают 50 см³ HNO₃, пл. 1,4 г/см³, 5 см³ раствора бихромата калия и доводят объем до метки водой. Раствор используют свежеприготовленным.

Поглотительный раствор. 40 см³ HNO₃, пл. 1,4 г/см³ смешивают с 10 см³ раствора бихромата калия.

Стандартный раствор ртути, содержащий 1 мг/см³ ртути. Растворяют 1,708 г нитрата ртути в 50 см³ азотной кислоты пл. 1,4 г/см³ в мерной колбе емкостью 1000 см³. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор годен к употреблению в течение года.

Отбор проб. Для определения среднесуточной концентрации ртути воздух со скоростью 2 дм³/мин аспирируют 25 мин через поглотительный сосуд с 10 см³ поглотительного раствора 6 раз в сутки через равные промежутки времени.

Выполнение определения. Растворы из поглотительных сосудов переносят в конические колбы и кипятят 3 мин. Одновременно готовят контрольную пробу. Для этого в поглотительный сосуд вносят 10 см³ поглотительного раствора и обрабатывают одновременно с пробой. После охлаждения пробы переносят в мерные колбы емкостью 100 см³ и доводят объем до метки водой. По 10 см³ каждого раствора вносят в мерные колбы емкостью 100 см³, доводят до метки разбавляющим раствором и перемешивают. Пробы, начиная с контрольной, наливают последовательно через предварительно промытую разбавляющим раствором и водой воронку в анализатор прибора и проводят измерение в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора. За результат измерения принимают среднее арифметическое из показаний анализатора для двух параллельных проб.

Расчет. Концентрацию ртути в воздухе (с, мг/м³) рассчитывают по формуле:

$$c = \frac{(a - b) \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 1000}{V \cdot 1000} = \frac{(a - b) \cdot 10^{-3}}{V},$$

где а – среднее арифметическое из показаний анализатора при измерении пробы; b – среднее арифметическое из показаний анализатора при измерении контрольной пробы; 1/1000 – цена деления анализатора; V – объем исследуемого воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм³.

2.3.13. Железо, кадмий, кобальт, магний, марганец, медь, никель, свинец, хром, цинк [24]

Принцип метода. Метод основан на измерении селективного поглощения в пламени атомами свинца, кадмия, марганца, никеля, меди, цинка, кобальта, хрома, железа или магния излучения резонансных линий атомов этих элементов от внешнего источника света (метод атомно-абсорбционной спектроскопии).

Метод предназначен для определения концентрации в атмосферном воздухе аэрозолей кадмия в диапазоне 0,002-0,24 мкг/м³, марганца, никеля, меди, кобальта, хрома, железа и магния в диапазоне 0,01-1,5 мкг/м³ и свинца в диапазоне 0,06-1,5 мкг/м³ при отборе пробы объемом 20 м³ на фильтры из ацетицеллюлозного или перхлорвинилового материала.

Аппаратура и реактивы. Спектрофотометр ААС-1N, «Сатурн» или С-115; весы аналитические, электроаспираторы ЭА-2С, ЭА-2, ЭА-3 по ТУ 25-11.1591-81; баллон для ацетилена; редуктор ацетиленовый ДАП-1-65; компрессор СО-45А по ТУ 22.5356-82, печь муфельная. Пипетки, колбы мерные, цилиндры, пробирки по ГОСТ 20292-74 и 1770-74Е; фильтры АФА-ХА-20 или АФА-ХП-20 по ТУ 95740-80.

Ацетилен серии Д по ГОСТ 5457-60; сульфат аммония. х.ч.; перекись водорода, ос.ч.; кислота азотная, ос.ч.

Стандартные образцы №1 по ГСО 1837-80.1841-80; №2 по ГСО 1842-80.1846-80; №3 по ГСО 3082-84.3086-84; №4 по ГСО 3087-84.3091-80; №6 по ГСО 3097-84.3101-84; №7 по ГСО 3102-84.3106-84; ГСОРМ-1 по ТУ 2293-82; СОРМ-4 по ТУ 2296-82.

Приготовление растворов:

1. Рабочие растворы с массовой концентрацией металлов 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 и 5,0 мг/дм³ готовят в соответствии с инструкцией по применению стандартных образцов.

2. Азотная кислота, раствор 1:90. 10 см³ концентрированной кислоты пл. 1,37 г/см³ разбавляют до 1000 см³ дистиллированной водой.

Отбор проб. Отбор проб аэрозолей производится на фильтры АФА-ХА или АФА-ХП. При наличии электроасpirаторов ЭА-2С и ЭА-3 пробу отбирают в течение суток с расходом 0,1 м³/мин. Можно также проводить дискретный отбор проб, протягивая воздух через один фильтр в течение 3-5 суток по 2-4 раза в сутки с помощью электроасpirатора ЭА-2 с расходом 0,1 м³/мин. Фильтр в перерывах между отборами не вынимают из фильтродержателя. Объем пробы воздуха должен быть не менее 20 м³. После окончания отбора фильтр сворачивают рабочей поверхностью внутрь, помещают в бумажный пакет, герметично упаковывают и хранят до обработки в холодильнике.

Озоление фильтров:

1. При использовании фильтров АФА-ХА проводят их «мокрое» озонирование. Фильтр помещают в кварцевый стакан, добавляют 5,0 см³ концентрированной азотной кислоты и выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Затем стакан помещают на плитку с асбестовой прокладкой и нагревают до прекращения выделения бурых паров. Стакан снимают, охлаждают, добавляют 0,3 см³ пероксида водорода и выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Затем раствор нагревают и выпаривают до влажных солей. К остатку добавляют 0,2 см³ концентрированной азотной кислоты и переносят в пробирку. Стакан промывают бидистиллированной водой и доводят объем раствора в пробирке до 5 см³. Полученный раствор анализируют.

2. При использовании фильтров АФА-ХП проводят их «сухое» озонирование. Фильтр помещают в кварцевый стакан и добавляют около 10 мг сульфата аммония. Озонирование проводят в муфельной печи при температуре около 500° С в течение 1-1,5 часа. К зольному остатку добавляют 0,3 см³ концентрированной азотной кислоты и выпаривают до влажных солей на водяной или песчаной бане. Остаток после охлаждения растворяют в азотной кислоте (1:90) и переводят в пробирку, доводя объем этой же кислотой до 5,0 см³.

3. Для определения содержания металлов в неэкспонированных фильтрах и реактивах (в нулевой пробе) озолят 3-5 фильтров и определяют содержание каждого металла в пересчете на один фильтр. Полученные значения вычитают из результатов анализа.

Настройка спектрофотометра ААС-ИН или «Сатурн»:

1. Спектрофотометр настраивают по инструкции к прибору.

2. Примерные условия работы спектрофотометров при определении свинца, кадмия, марганца, меди, цинка, кобальта, хрома, железа и магния сведены в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Условия работы спектрофотометров

Условия	ААС-ИН				
	Cu	Cr	Cd	Mn	Ni
Длина волны, нм	324,8	357,9	228,8	279,5	232,1
Ширина щели, нм	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Тип источника света	ТСПК	"Narva"	ЛСП-1	"Narva"	"Narva"
Сила тока через источник света, мА	12	8	12	8	8
Напряжение на ФЭУ, В	1000	1000	1000	1000	1000
Расход ацетилена, дм ³ /ч	60	120	60	60	60
Расход воздуха, дм ³ /ч	530	530	530	530	530

Условия	ASS-IN		«Сатурн»		
	Pb	Zn	Mg	Co	Fe
Длина волны, нм	283,3	213,3	285,2	240,7	248,3
Ширина щели, нм	0,05	0,07	0,2	0,1	0,1
Тип источника света	«Narva»	«Narva»	ЛСП-1	ЛСП-1	ЛСП-1
Сила тока через источник света, мА	8	8	25	30	30
Напряжение на ФЭУ, В	1000	1000	800	900	900
Расход ацетилена, дм ³ /ч	60	60	140	130	130
Расход воздуха, дм ³ /ч	530	530	680	680	680

Установление градуировочной характеристики. Градуировочную характеристику устанавливают в день анализа проб. В пламя спектрофотометра вводят последовательно эталонные растворы и снимают показания. Измерения осуществляют не менее трех раз и по средним значениям строят градуировочный график отдельно для каждого элемента в координатах «концентрация металла в эталонном растворе (мг/дм³) – показания измерительного прибора».

Выполнение измерений. Анализуют подвергают растворы, полученные после озонения фильтров.

Измерения на спектрофотометре ААС-IN выполняют в соответствии с инструкцией по прибору.

Расчет концентрации металлов (с, мкг/м³) производят по формуле:

$$c = \frac{c_1 V_k - c_2 n}{V_0}$$

где V_k – объем раствора пробы, полученной после обработки фильтров, см³; c_1 – концентрация металла в растворе пробы, мкг/см³; c_2 – концентрация металла в растворе пробы, полученном с использованием неэкспонированного фильтра (нулевой пробы), мкг/см³; n – число фильтров, составляющих пробу; V_0 – суммарный объем воздуха аспирированного через n фильтров, приведенный к нормальным условиям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методы мониторинга объектов окружающей среды постоянно совершенствуются. На смену традиционным химическим и физико-химическим методам анализа приходят высокочувствительные и избирательные физические методы. Сами описанные в данной главе методы так же совершенствуются. Но приведенный в данной главе набор общелaborаторного оборудования и методик позволяет получать надежные результаты. Кроме того, исследователь может выбрать ту или иную методику, соответствующую возможностям конкретной лаборатории.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ II

1. Ершова К.П., Комарова Н.С., Горячева Н.А. и др. //Материалы 2-го Всесоюзного совещания. М.: Изд-во МЗ СССР, 1981. С. 95.
2. Махнев Ю.А., Дегтев М.И., Чапко Т.А. и др. //Журнал аналитической химии. 1986. Т. 41. № 7. С. 1200.
3. Сборник унифицированных методов определения вредных веществ в питьевой воде и воде источников хозяйственно-питьевого назначения. Прага: Изд-во ИГЭ, 1978. С. 67.
4. Методы определения микроэлементов в почвах и растениях. Руководство к лабораторно-практическим занятиям по химии почв. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1984.

5. Андреева И.Ю., Лебедева Л.И., Германова И.Ф. и др. //Журнал аналитической химии. 1985. Т. 40. № 7. С. 1257.
6. Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве. М.: Изд-во МЗ СССР, 1979.
7. Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почве. САН ПиН 42-128-4433-87. М.: МЗ СССР, 1987. С.5.
8. Болдина З.Н., Кудрин Л.В. Методы исследования в гигиене воды. М.: Изд-во МЗ СССР, 1983.
9. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984.
10. Андреева И.Ю., Дрогобужская С.В. //Журнал аналитической химии 1990. Т. 45. № 5. С 904.
11. Методы определения химических веществ, предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК). М.: Изд-во МЗ СССР, 1985.
12. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971.
13. Овруцкий М.И. Козачук Н.С. //Гигиена и санитария. 1987. № 4. С. 59.
14. Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пивигина И.А. Санитарно химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде: Справочное издание М.: Химия, 1989.
15. Методические указания к определению загрязняющих веществ в морских донных отложениях /Под ред. С.Г. Ораловского. М.: Гидрометеиздат, 1979.
16. Унифицированные методы исследования качества вод. М.: Изд. отд. Управл. делами секретариата СЭВ. 1977, Часть I. Методы химического анализа вод.
17. Ишмярова Г.Р., Щербина Н.И., Мясоедова Г.В. и др. //Журнал аналитической химии. 1988. Т. 43. № 11. С. 1981.
18. Алькова Т.В. //Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-94». Краснодар, 9-13 октября 1994 г.
19. Коренман Я.И., Крюков А.И., Фокин В.Н. //Журнал аналитической химии. 1990. Т. 45. № 5. С. 1027.
20. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1970.
21. Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест (дополнение № 3 к списку ПДК № 1892-78 от 01.08.78). М.: Изд-во МЗ СССР, 1984.
22. Методы определения загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест (приложение № 2 к списку ПДК № 2616-82 от 27.08.1982). М.: Изд-во МЗ СССР. 1983.
23. Методы определения загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест (дополнение № 2 к списку ПДК № 3086-84 от 27.08.1984). М.: Изд-во МЗ СССР, 1985.
24. Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест (дополнение к списку ПДК № 1892-78 от 01.08.78). М.: Изд-во МЗ СССР, 1984.
25. Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест (дополнение № 1 к списку ПДК № 3086-84 от 27.08.84). М.: Изд-во МЗ СССР, 1985. С. 6.
26. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04.186-89. М.: Госкомитет СССР по метеорологии, 1991.
27. Овруцкий М.И., Козачук Н.С. //Гигиена и санитария. 1988. № 8. С. 46.

ГЛАВА III. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

3.1. Методы концентрирования и определения углеводородов

Одной из актуальных задач современной прикладной аналитической химии является тщательный аналитический контроль за содержанием в сточных водах углеводородов, и прежде всего, нефтепродуктов, что связано с интенсификацией химических и нефтехимических производств, более жесткими режимами проведения технологических процессов [1-6].

Согласно определению, принятому Международным симпозиумом в Гааге (1968 г.), нефтепродуктами при анализе вод следует считать сумму неполярных и малополярных соединений, растворимых в гексане, т.е. сумму алифатических, алициклических и ароматических углеводородов. При этом многокомпонентный состав сточных вод нефтехимических производств затрудняет определение отдельных компонентов [7].

Сопоставление предельно допустимых концентраций нефтепродуктов с пределами обнаружения методов, обычно применяемых для анализа природных и очищенных сточных вод, подтверждает необходимость предварительного концентрирования. Ниже приведены пределы обнаружения (мг/дм^3) нефтепродуктов различными методами [8,9]: гравиметрия 0,2-1,0; пикнометрия 0,3-20,0; нефелометрия 0,3-1,0; люминесценция 0,01-0,6; УФ-спектрофотометрия 0,02-5,0; ИК-спектрофотометрия 0,01-0,2; газовая хроматография 0,1-1,0.

Предварительное концентрирование облегчает пробоотбор, повышает точность определения за счет устранения влияния мешающих определению компонентов. Однако возможно и обратное явление из-за потерь определяемых компонентов или за счет дополнительных загрязнений. Отсюда очевидна необходимость рационального выбора метода концентрирования и последующего детектирования.

Различают абсолютное концентрирование – перевод микрокомпонентов из большого объема раствора в малый, что в ряде случаев позволяет снизить предел обнаружения, и относительное концентрирование, получившее большее распространение, заключающееся в отделении определяемых микрокомпонентов от мешающих макрокомпонентов основы.

При концентрировании микроколичеств нефтепродуктов широкое распространение получили жидкость – жидкостная экстракция (в том числе экстракционная хроматография), испарение и родственные методы (простое и фракционное испарение, сублимация), а также сорбционные методы, в том числе сочетающие и концентрирование, и собственно определение: адсорбционная, распределительная, осадочная и газовая хроматография. Экстракция является наиболее распространенным методом концентрирования благодаря присущим ей возможности отделения матрицы либо выделения микрокомпонентов, простоте и экспрессности [10].

В зависимости от поставленной задачи экстракцию можно применять для группового и избирательного концентрирования. Она сравнительно легко поддается автоматизации. Недостаток метода – относительно невысокие значения коэффициентов концентрирования, которые можно повысить путем применения системы направленных воздействий на экстракционную систему [11]. Высокое абсолютное концентрирование обеспечивает экстракционная хроматография [12].

Методы испарения, основанные на различии температур кипения или возгонки матрицы и микрокомпонентов, характеризуются экспрессностью и простотой выполнения и обеспечивают существенное абсолютное концентрирование. Один из вариантов метода – фракционное испарение – способствует достижению большой точности определения [13]. Особенностью методов испарения является необходимость учета возможности образования азеотропных смесей между компонентами анализируемой пробы.

К достоинствам хроматографических методов, включающих сорбционное разделение, концентрирование и последующее определение, относятся экспрессность, гибкость, доступность и возможность разделения компонентов с близкими физико-химическими свойствами, например, гомологов и изомеров. Газовая хроматография, будучи высокоэффективным и селективным методом, в состоянии использовать незначительные различия как в летучести веществ, так и в их геометрической структуре, и, кроме того, обладает возможностью регулировать относительную летучесть разделяемых компонентов путем соответствующего подбора условий анализа. Для газовой хроматографии углеводороды – наиболее простой объект исследования, т.к. вследствие относительной инертности молекул резко сокращается число факторов, существенно влияющих на удерживание и характер размывания зон. Упрощаются требования, предъявляемые к твердому носителю, а выбор оптимальной неподвижной фазы становится более строгим. Известно, что экспериментальную проверку многих теоретических положений газовой хроматографии осуществили на примере именно углеводородных систем.

Внешнее выражение вреда, наносимого воде присутствием нефтепродуктов, прежде всего появление специфического запаха и вкуса. Эти показатели определяются двумя величинами – растворимостью в воде углеводородов и интенсивностью запаха и вкуса.

Углеводороды, отгоняемые в потоке воздуха при комнатной температуре, относят к летучим нефтепродуктам. Для их концентрирования наиболее рациональны сорбционные методы. Описан метод определения летучих нефтепродуктов с предварительной отгонкой их в потоке очищенного воздуха и сорбцией активным углем [14]. При этом предусматривается возможность последовательной отгонки летучих нефтепродуктов из нескольких порций анализируемой воды на одну колонку с углем, что позволяет концентрировать нефтепродукты при очень малом содержании их в пробе. Для десорбции нефтепродуктов с угля рекомендуют ацетон, который затем смешивают с водным раствором желатины для турбидиметрического детектирования. При этом сопутствующие вещества, растворяясь в воде, не образуют эмульсий с желатиной.

При определении нефтепродуктов в водах распространен метод газожидкостной хроматографии с предварительным экстракционным концентрированием. Экстрагенты – *n*-пентан (определение углеводородов, кипящих при температурах до 100° С) или тетрахлорметан (углеводороды с температурой кипения выше 100° С). Применение пламенно-ионизационного детектора позволяет определять нефтепродукты при концентрациях ~0,05 мг/дм³.

Экстракционное концентрирование тетрахлорметаном применяют также для последующего детектирования нефтепродуктов методом ИК-спектрометрии. Метод не требует отгонки растворителя после концентрирования определяемых нефтепродуктов, поэтому устраняются потери летучих нефтепродуктов. Экстрагент (тетрахлорметан) не должен иметь примесей, поглощающих в области 2700-3000 см⁻¹, поэтому его предварительно очищают, перемешивая с оксидом алюминия и фильтруя через стеклянный фильтр.

Описан метод определения нефтепродуктов при концентрации >0,3 мг/дм³, в котором сочетается экстракционное концентрирование с последующим концентрированием методом испарения [9]. Углеводороды вместе с другими соединениями извлекают органическим растворителем (гексан, пентан, петролейный эфир, тетрахлорметан). Экстракт пропускают через колонку с сорбентом, а элюат, свободный от полярных веществ, испаряют. Метод предусматривает возможность анализа вод, содержащих большие количества смол и асфальтенов.

Наиболее опасные и распространенные загрязнители вод – сырая нефть, моторное топливо и смазочные масла. Потери этих веществ происходят при перевозке и передаче по трубопроводам, на местах выдачи горюче-смазочных материалов в авторемонтных и производственных мастерских. Они попадают в бытовые сточные воды, проникают в поверхностные и даже грунтовые воды. Эти загрязнения обнаруживают даже по внешним признакам: по перламутровой масляной пленке, мути или по запаху и вкусу воды. Извлечение таких смесей углеводородов из проб анализируемой воды достигается путем экстракции, сорбции на ак-

тивных углях, адсорбционного осаждения или испарения. При этом, кроме определяемых углеводов, захватываются и другие вещества с близкими свойствами, например, природные жиры, воски, умягчители и хлорсодержащие углеводороды. При определении углеводов вряд ли необходимо, а часто и невозможно, проводить разделение до индивидуальных соединений. Как правило, проводят разделение по летучести на бензины, масла и высококипящие углеводороды [13].

Определение нефтепродуктов при концентрациях на уровне ПДК и ниже требует предварительного концентрирования. Для получения достаточно точных и надежных результатов необходимо отбирать для анализа большие объемы анализируемой воды ($> 4 \text{ дм}^3$). Поэтому экстракционное концентрирование целесообразно проводить в приборах, предусматривающих непрерывную экстракцию. Определение смол и асфальтенов предусматривает экстракционное концентрирование тетрахлорметаном, хроматографическое отделение их от углеводов в слое оксида алюминия в системе растворителей *n*-гексан – тетрахлорметан – уксусная кислота (70:30:2), извлечение из оксида алюминия хлороформом и измерение интенсивности люминесценции полученных растворов.

Кроме экстракции, концентрирование осуществляют сорбционным методом, пропуская анализируемую воду через активный уголь или полисорб; в качестве элюента рекомендуют ван тетрахлорметан [9].

Высокая токсичность ароматических углеводов обуславливает необходимость определения их суммарного содержания. Практически во всех описанных методиках определения ароматических углеводов предпочтение отдано экстракционному концентрированию [9, 13, 15].

Описан фотометрический метод определения малых количеств ароматических углеводов, основанный на образовании окрашенного в коричневый цвет продукта взаимодействия ароматических углеводов со смесью формальдегида и серной кислоты (реакция Настюкова) [8]. В присутствии летучих фенолов, образующих с применяемым реактивом окрашенные соединения, ароматические углеводороды отделяют концентрированием и отгонкой из щелочного раствора, после чего определяют их в отгоне. При определении бензола с использованием реакции нитрования его выделяют из пробы, пропуская через нее воздух, и поглощают нитрующей смесью [9]. В результате образуется 1,3-динитробензол, который экстрагируют метилэтилкетаном в щелочной среде. Затем измеряют оптическую плотность окрашенного в красно-фиолетовый цвет экстракта. Описанным способом можно определять тысячные доли миллиграмма бензола в 1 дм^3 воды. Предварительная газовая экстракция бензола из пробы воздухом устраняет влияние таких мешающих определению компонентов, как толуол, ксиленолы и др.

Для определения ароматических углеводов предложен метод, сочетающий экстракционное концентрирование с последующей отгонкой растворителя из полученного экстракта [14]. Остаток смачивают $0,1 \text{ см}^3$ смеси равных объемов дымящей азотной и ледяной уксусной кислот, нагревают 5 мин при 100°C и упаривают досуха в вакууме (для быстрого и полного удаления кислот). Остаток растворяют в $0,5 \text{ см}^3$ диметилформамида, добавляют $0,05 \text{ см}^3$ 10 %-го водного раствора гидроксида тетраэтиламмония и измеряют оптическую плотность. Экстракционное концентрирование необходимо также при фотометрическом определении ароматических углеводов по реакции образования продуктов конденсации с карбонильными соединениями, в частности, по реакции альдегидов с ароматическими углеводородами. Молярный коэффициент поглощения окрашенного продукта, полученного из бензола, равен $5 \cdot 10^4$, из толуола – $8 \cdot 10^2$, стирола – $6 \cdot 10^3$, что позволяет определять $0,03\text{--}0,8 \text{ мг}$ этих соединений.

Многие органические соединения, сконцентрированные в том или ином органическом растворителе, заметно поглощают в УФ-области спектра. Растворы родственных соединений нередко поглощают в разных участках спектра. Это делает возможным определение ароматических углеводов по собственному поглощению.

Существует ряд методов определения различных углеводородов в природных и сточных водах и в воздухе (в том числе полициклических ароматических углеводородов), основанных на их способности к флуоресценции. Флуоресцентные методы определения – одни из наиболее распространенных благодаря, прежде всего, их высокой чувствительности [16].

Важное значение имеет контроль за содержанием в различных объектах окружающей среды полициклических ароматических углеводородов. Полиядерные ароматические углеводороды (ПАУ) – один из наиболее опасных для здоровья человека классов веществ. Их канцерогенное действие было доказано еще в 30-х гг. ПАУ образуются, главным образом, при сгорании топлива и попадают в окружающую среду с выхлопными газами автомобилей, тепловозов, самолетов, отопительных систем, промышленных предприятий, а также при геохимических процессах.

Обычно в гигиенической практике ограничиваются определением только одного канцерогенного компонента – 3,4-бензпирена, хотя в окружающей среде находится по меньшей мере еще два-три десятка канцерогенных ПАУ. Для определения отдельных компонентов используются профильные хроматограммы, вид которых оказывается характерным для источников загрязнения, что делает необязательным идентификацию компонентов смеси.

Среди ПАУ в атмосфере оказалось много соединений с алкильными заместителями, для которых доказана высокая канцерогенная активность. Исследования методом хромато-масс-спектрометрии показали, что в атмосфере находятся следующие группы ПАУ: бифенил и его алкильные производные, флуорен и его метильные производные, антрацен и фенантрен, их метилэтилпроизводные и продукты частичного гидрирования, флуорантен и его метильные производные, бензфлуорантен и его частично гидрированные производные, пирены, бензантрацены, хризены, бензпирены, перилен, метилхолантрены, фениленфлуорантен, дибензантрацены, бензхризены, пицен, бензтетрафен, бензперилен, антантрен, коронен, дибензхризен.

Только в атмосферной пыли обнаружено свыше 200 различных ПАУ в концентрации от 10^{-5} до 10^{-2} мг/м³. При этом наличие широкого спектра соединений, адсорбированных частицами пыли, требует применения селективных методов выделения фракции ПАУ из исходной смеси компонентов, в качестве которых применяют экстракцию и хроматографию на высоко-селективных сорбентах. Для идентификации разделенных ПАУ обычно используют УФ-спектроскопию, люминисценцию, фосфоресценцию, масс-спектроскопию. Однако следует сказать, что разделение такой сложной смеси, как фракция ПАУ, выделенная из атмосферной пыли, до сих пор представляет собой не до конца решенную задачу. Доказано, что канцерогенное и мутагенное действие ПАУ зависит от их состава и строения, поэтому точное знание структуры каждого компонента сложной смеси ПАУ необходимо для определения полного канцерогенного (мутагенного) потенциала исследуемого образца. Сравнительно легко определяемое содержание 3,4-бензпирена может служить достаточно надежным критерием при оценке общего содержания ПАУ в объектах окружающей среды [17]. Анализ ПАУ важен для гигиенической оценки качества окружающей среды и для выяснения источника загрязнений канцерогенными веществами. Перспективными методами анализа ПАУ являются капиллярная [18] и газожидкостная хроматография (ГЖХ) [19, 20, 21, 22] и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) [23, 24], а также хромато-масс-спектрометрия [25]. Возможности капиллярной ГЖХ с возрастанием молекулярной массы ПАУ становятся все более ограниченными, и для анализа соединений, содержащих шесть и более ароматических ядер в молекуле, этот метод непригоден. На анализ ПАУ методом ВЭЖХ подобные ограничения распространяются в значительно меньшей степени. Традиционно наиболее распространенными сорбентами для ПАУ являются оксид кремния и оксид алюминия, причем считается, что адсорбция на поверхности SiO₂ обусловлена водородными связями, а на поверхности Al₂O₃ – электростатическими силами, что связано с неодинаковой кислотностью адсорбционных центров поверхности этих оксидов.

Метод бумажной хроматографии для определения ПАУ был предложен в 1957 г. Оптимальное разделение достигается на ацетилованных бумагах. Основным недостатком метода – большая длительность разделения (до 20 часов).

Большее применение нашел метод тонкослойной хроматографии (ТСХ), в котором в качестве сорбентов используют окись алюминия, силикагель, целлюлозу (в т.ч. ацетилованную и пропитанную диметилформамидом), гидроксид магния, пористый полимерный сорбент поралак, полиамидную смолу. Отмечено, что окись алюминия и силикагель обладают высокой каталитической активностью в разложении ПАУ, период полураспада 3,4-бензпирена на силикагеле составляет 5-10 мин, облучение УФ-светом при проявлении зон резко ускоряет этот процесс: Для разделения ПАУ на неорганических сорбентах используют перевод ПАУ в комплексы с переносом заряда с участием таких комплексообразователей, как пиромеллитовый диангидрид, 2,4,7-тринитрофлуоренон, кофеин.

Классический вариант жидкостной адсорбционной хроматографии обладает двумя основными недостатками: большое время разделения (2-5 дней на окиси алюминия) и возможность разложения ПАУ на полярных сорбентах. Время разделения резко сократилось с появлением жидкостной хроматографии высокого давления (ЖХВД). Однако даже самые эффективные колонки в ЖХВД не позволяют разделить более 20 компонент за один анализ, тогда как в атмосфере содержится более 200 различных ПАУ.

Наиболее эффективный на сегодня метод анализа смеси ПАУ – метод ВЭЖХ с высоко-селективным флуориметрическим детектированием. В ВЭЖХ применяется динамическое концентрирование пробы (например, из воды) на специальной предколонке (твердофазная экстракция), что позволяет определять ПАУ на уровне десятых долей микрограмма в литре [18].

Изучалось хроматографическое поведение ПАУ при прохождении через капиллярные (0,5 мм) колонки из фторопласта, заполненные обращенно-фазовыми сорбентами сепароном Si-C18 и зорбаксом C8, с использованием в качестве подвижных фаз смесей ацетонитрило-вода. Удерживание ПАУ на обращенно-фазовых сорбентах резко возрастает при уменьшении концентрации ацетонитрила в подвижной фазе, т.е. вода является незлюирующим компонентом для ПАУ. Фактор емкости в ряду различных ПАУ изменяется следующим образом: фенантрен < антрацен < пирен < бензантрацен < фенилантрацен.

Серьезные ограничения метода ЖХ заставляют применять метод ГЖХ, несмотря на высокие температуры кипения ПАУ и связанные с этим трудности. При этом часто используются метилсиликоновые, метилфенилсиликоновые, циансиликоновые, фторсиликоновые малополярные неподвижные фазы при температурах 200-300°C. Полнота идентификации ПАУ невелика – от 8 до 12 ПАУ, что составляет около 10 % от общего числа пиков на хроматограммах, однако удается определить содержание индивидуальных ПАУ. Наиболее информативен способ сочетания высокоскоростных колонок с масс-спектрометрической идентификацией разделенных компонентов [23].

Существует значительное число работ, посвященных использованию корреляционных уравнений для предсказания величин удерживания ароматических углеводородов (АУ) в ГЖХ. Эти работы обобщены в обзоре [26]. В частности, для АУ C₆ – C₁₂ установлена линейная зависимость между числом атомов углерода n и индексом удерживания I :

$$I = a \cdot n + b,$$

где a – константа, характеризующая вклад энергии взаимодействия СН₂-группы с неподвижной фазой, b – константа, отражающая вклад в удерживание энергии взаимодействия функциональных групп (в случае АУ – бензольного кольца) с сорбентом.

Для АУ справедливы, кроме того, приближенно линейные зависимости между индексом удерживания и такими параметрами сорбата, как давление насыщенного пара и температура кипения, а также топологическими индексами, такими, как молекулярная связность.

Для разделения ПАУ в ГХ испытывались различные сорбенты: неорганические соли, графитированная термическая сажа (ГТС), силикагель. Хотя эти адсорбенты могут работать при 500-600° С и позволяют разделять изомерные соединения, работа с ними затруднена такими недостатками, как низкой воспроизводительностью свойств адсорбентов, более высокой, чем в ГЖХ, температурой разделения, размытые пики вследствие нелинейной изотермы сорбции.

Стенки медных колонок способны хемосорбировать ПАУ, в то время как на стенках колонок из нержавеющей стали хемосорбция не наблюдается. При температурах выше 310° С часть ПАУ при контакте с металлическими поверхностями разлагается, поэтому целесообразно использовать только стеклянные колонки.

В [27] изучали адсорбцию нафталина и его моно- и диметилпроизводных на графитированной термической саже (удельная поверхность 7,6 м²/г) при нулевом заполнении поверхности методом газовой хроматографии. Зависимость удерживаемого объема, отнесенного к единице поверхности, при нулевой пробе адсорбата от температуры аппроксимировали выражением

$$\ln V = A + B / T,$$

из которого A и B определяли методом наименьших квадратов. Термодинамические характеристики адсорбции вычисляли согласно соотношениям

$$A = \Delta \bar{S}_1 \cdot R + 1; \quad B = - \Delta \bar{U}_1 / R.$$

Величина $-\Delta \bar{U}_1$ для нафталина составила 62 кДж/моль, $-\Delta \bar{S}_1 \cdot R$ равна 13,82 (температурный диапазон 175-290 °С). β -Метилнафталин удерживается сильнее, чем α -метилнафталин во всем интервале изученных температур, что можно связать с более плоской ориентацией β -изомера. При этом $-\Delta \bar{U}_1$ составила 71 кДж/моль для обоих изомеров. Из диметилпроизводных слабее всего удерживаются α, α -производные, сильнее всего $-\beta, \beta$ -изомеры. Величина $-\Delta \bar{U}_1$ колеблется для диметилпроизводных в пределах 73-74 кДж/моль, для $\beta, \beta(2,3)$ -изомера она составила 76 кДж/моль, для $\beta, \beta'(2,6)$ -изомера – 76 кДж/моль. Термодинамические характеристики адсорбции производных нафталина в целом достаточно близки, что позволило авторам [27] высказать мнение, что разделение этих изомеров на обычной напыленной (некапиллярной) колонке осуществить практически невозможно.

Изучались [28] адсорбционные свойства сополимера стирола с дивинилбензолом с добавкой винилацетата-пороласа В-2Т. Показана хорошая адсорбция аренов, для которых был рассчитан вклад специфического взаимодействия с полимером; он оказался больше, чем аналогичный вклад для алканов и диэтилового эфира.

Модифицирование силикагеля приводит к уменьшению газохроматографического удерживания ароматических углеводородов вследствие уменьшения специфического взаимодействия.

В [29] содержатся сведения об адсорбции некоторых ароматических углеводородов на силикагелях с нанесенным фуллереновым слоем.

Обзор различных методов определения углеводородов позволяет сделать вывод, что наиболее распространенным методом концентрирования этих соединений является экстракция, сочетаемая со спектроскопическими методами и хроматографией, т.е. методами, которые дают возможность проводить определение углеводородов непосредственно в экстракте.

3.2. Некоторые свойства углеводородов

Растворимость углеводородов в дистиллированной воде при 25° С равна (мг/дм³) [30]: метан – 24,4; этан – 60,4; пропан – 62,4; *n*-бутан – 61,4; *n*-пентан – 38,5; *n*-гексан – 9,5;

n-гептан – 2,9; *n*-октан – 0,66; *n*-декан – 0,016; *n*-додекан – 0,0037; *n*-тетрадекан – 0,0022; *n*-гексадекан – 0,0009; *n*-октадекан – 0,0021; *n*-эйкозан – 0,0019; *n*-гексакозан – 0,0017; циклопентан – 156,0; циклогексан – 55,0; циклогептан – 7,9; бензол – 1780,0; толуол – 515,0. *o*-ксилол – 175,0; этилбензол – 152,0; *n*-пропилбензол – 9,0; *n*-бутилбензол – 5,0; *n*-амилбензол – 3,0; *n*-гексилбензол – 2,7. Растворимость углеводородов снижается в ряду ароматические соединения > нафтенy > парафины, а также при увеличении молекулярной массы соединения.

Растворы ароматических углеводородов заметно поглощают излучение в УФ-области спектра, причем длина волны, отвечающая максимуму поглощения, мало зависит от растворителя. Растворы бензола в воде, *n*-гексане, изооктане, циклогексане, этаноле поглощают при $\lambda_{\text{max}}=254\text{-}255$ нм, при этом ϵ_{max} составляет $(2\div 4)\cdot 10^2$. Растворы толуола в *n*-гексане и изооктане поглощают при $\lambda_{\text{max}}=262$ нм, $\epsilon_{\text{max}}=(2\div 3)\cdot 10^2$ [14, 30]. Многие ароматические углеводороды обладают интенсивной флуоресценцией [31, 32]. Оптимальные длины волн возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{в}}$), аналитические линии флуоресценции ($\lambda_{\text{фл}}$) и относительная квантовая эффективность (*K*) флуоресценции в *n*-пентане при $T=293$ К по отношению к флуоресценции раствора хирина в тех же условиях приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.

Характеристики флуоресценции некоторых углеводородов

Углеводород	Формула	$\lambda_{\text{в}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	<i>K</i>
Аценафтен	$C_{12}H_{10}$	307	322, 337	0,4
Флуорен	$C_{13}H_{10}$	273, 265, 277	302, 309	1,0
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	293	346, 364	0,2
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	253, 357	377	3,0
Флуорантен	$C_{16}H_{10}$	362	434, 468	0,8
Пирен	$C_{16}H_{10}$	337	372, 379, 384, 389, 393	0,5
Хризен	$C_{18}H_{12}$	269, 260, 322	361, 381	0,6
Тетрафен	$C_{18}H_{12}$	288	384, 408	0,9
3,4-Бензфлуорантен	$C_{20}H_{12}$	318	383	2,0
1,12-Бензфлуорантен	$C_{20}H_{12}$	310	404, 432	13
3,4-Бензпирен	$C_{20}H_{12}$	298, 370, 388	403	6,0
1,12-Бензперилен	$C_{22}H_{12}$	299, 370, 390	420	0,4
2,3- <i>o</i> -Фениленпирен	$C_{22}H_{12}$	317	465	0,6
1,2-(5,6)-Дибензантрацен	$C_{22}H_{14}$	299	394	1,0

Ввиду высокой токсичности углеводородов установлены следующие их предельно допустимые концентрации (ПДК) в воде объектов хозяйственно-питьевого и культурного бытового водопользования (мг/дм³): 3,4-бензпирен – 0,000005; бензол – 0,5; бензин – 0,1; ксилол – 0,01; ксиллол – 0,05; толуол – 0,5; этилбензол – 0,01.

Для атмосферного воздуха установлены следующие значения максимально-разовые ПДК углеводородов (мг/м³): бензол – 1,5; ксиллол – 0,2; толуол – 0,6; этилбензол – 0,02; изопропилбензол – 0,014; *n*-бутан – 200; изобутан – 200; 3,4-бензпирен – 0,000001 (среднесуточная ПДК); 1,12-бензперилен – 0,000001 (среднесуточная ПДК).

Для воздуха рабочей зоны установлены следующие значения максимально-разовые ПДК углеводородов (мг/м³): бензол – 15,0; ксиллол – 50,0; толуол – 50,0; этилбензол – 50,0; нафталин – 20,0; углеводороды предельные $C_1\text{-}C_{10}$ – 300; 3,4-бензпирен – 0,00015 [33].

3.3. Механизм адсорбции углеводородов на кремнеземах и алюмосиликатах

Еще в 1950-х гг. было обнаружено, что дегидратация силикагеля вызывает уменьшение адсорбции паров не только полярных веществ, содержащих электронодонорные атомы, но и паров бензола [34, 35]. Это указывает на кислотно-основной механизм специфического взаимодействия с силикагелем ароматических углеводородов, являющихся слабыми основаниями. Повышенная адсорбция бензола на гидратированной поверхности силикагеля связана с образованием π -комплексов между электронодонорной молекулой – бензолом и силикагелем – электроноакцепторным адсорбентом. Вследствие наличия такого взаимодействия ароматические углеводороды и олефины, наряду с водой, эфирами, кетонами, спиртами, фенолами, аминами хорошо адсорбируются на гидратированном силикагеле, причем их адсорбция чувствительна к дегидратации поверхности сорбента.

Насыщенные углеводороды, парафины и нафтены не обладают свойствами оснований. Эти углеводороды не могут вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с силикагелем; они адсорбируются за счет общих ван-дер-ваальсовых взаимодействий, сила которых мало зависит от степени дегидратации поверхности [36, 37].

Специфический характер взаимодействия π -электронов непредельных соединений с полярными группами на поверхности кремнезема считается доказанным, в том числе с помощью ИК-спектров кремнезема, погруженного в растворы ароматических соединений. Существуют корреляции между σ -константой Гаммета донорного заместителя и сдвигом полосы валентного колебания ОН-группы $\Delta\nu_{\text{ОН}}$: чем больше σ , тем больше $\Delta\nu_{\text{ОН}}$. Специфичность взаимодействия, таким образом, согласно Киселеву, подразумевает существование локализации электронной плотности. Там же указывается, что бензол образует с поверхностью кремнезема комплексы π -электрон-протон ОН-группы, причем основными центрами адсорбции являются изолированные, т.е. не связанные водородной связью, гидроксогруппы. В то же время в некоторых случаях адсорбция с участием парных гидроксогрупп при низких степенях заполнения поверхности выгоднее адсорбции с участием изолированных групп.

Исследования адсорбции бензола и алкилбензолов на кремнеземе с использованием колебательной спектроскопии показали, что основными центрами адсорбции этих молекул являются гидроксильные группы поверхности. При адсорбции наблюдалось ослабление интенсивности и уширение оберточной полосы поглощения валентных колебаний поверхностных ОН-групп со смещением ее в область меньших частот на величину до 300 см^{-1} . Было установлено, что смещение полосы поглощения ОН-групп зависит от свойств адсорбирующейся молекулы [38].

В настоящее время считается, что при адсорбции ароматических молекул на поверхности оксидных адсорбентов подвижные π -электроны взаимодействуют с поверхностными функциональными группами, в результате чего возможно образование комплексов с переносом заряда (КПЗ). Степень переноса заряда может колебаться от нуля до величины, соответствующей превращению нейтральной молекулы в катион-радикал. Сопутствующее образованию КПЗ появление глубокой окраски свидетельствует о наличии ионных структур. Следствием этого типа взаимодействия является наличие спектров поглощения и люминесценции, отличающихся от спектров исходных молекул [39, 40]. Общие закономерности хемосорбционного взаимодействия ПАУ, отличающихся донорной способностью, химическими и спектральными свойствами (нафталин, антрацен, пирен, перилен) с поверхностью SiO_2 , определяются, помимо образования КПЗ, появлением возбужденных комплексов – эксиплексов, а также димерных и более высокомолекулярных ассоциатов [41]. Люминесценция комплексно-связанных молекул проявляется в виде широкой бесструктурной полосы дополнительно к излучению физически сорбированных молекул. Количество хемосорбционных комплексов, оцененное из зависимости интенсивности полос излучения и возбуждения на длине волны регистрации комплекса от концентрации молекул на поверхности, зависит от моди-

фикации кремнезема, условий предварительной термообработки и составляет от 0,01 до 0,1 % от числа ОН-групп [42, 43].

Спектральные проявления адсорбированных на кремнеземе пирена и перилена соответствуют образованию ассоциатов из четырех молекул. По-видимому, молекулы адсорбируются на активных центрах в виде микрокристаллических агрегатов, обладающих соответствующей структурой и характерной люминесценцией.

Низкий потенциал ионизации перилена и склонность к реакциям одноэлектронного окисления объясняют образование стабильного катион-радикала на поверхности силикагеля. По сравнению с остальными ПАУ перилен легче вступает во взаимодействие с координационным центром, также образуя протонированную форму.

Известно, что адсорбционные свойства фенантрена уменьшаются в следующем ряду адсорбентов: окисленный уголь > гидроксिलированный кремнезем ($8,5 \text{ мкмоль ОН/м}^2$) \approx графитированная сажа > дегидроксिलированный кремнезем ($0,7 \text{ мкмоль ОН/м}^2$). Для сравнения укажем аналогичный ряд для адсорбции алкенов: гидроксилированный кремнезем > дегидроксилированный кремнезем > окисленный уголь > графитированная сажа. Таким образом, у фенантрена наблюдается более сильное, чем у алкенов, взаимодействие π -электронов ароматических колец с окисленными и графитированными поверхностями.

Установлено влияние на статическую сорбцию числа ароматических колец в молекуле. Степень заполнения гидроксильной поверхности кремнезема при данной концентрации бензола, нафталина и фенантрена в растворе *n*-гептана возрастает с увеличением числа ароматических колец. В [44, 45] отмечается лучшая сорбируемость бензола на цеолитах по сравнению с циклогексаном благодаря электронной неоднородности молекулы бензола. Там же подчеркивается, что изостеры адсорбции бензола на цеолитах (*в координатах* $\lg p-1/T$) нелинейны, в отличие от циклогексана и *n*-пентана, у которых изостерическая теплота адсорбции практически не зависит от температуры. Таким образом, в случае бензола следует говорить о специфической составляющей его взаимодействия с цеолитами, в частности, о взаимодействиях типа π -связь – катионы Na^+ поверхности.

3.4. Изучение адсорбции углеводов на сорбенте С-1

В исследованиях ряда авторов ранее было показано, что сорбенты группы СВ являются эффективными концентрирующими веществами по отношению к ионам бериллия, магния, кальция, стронция, бария, железа (II), железа (III), цинка, свинца, ртути, кадмия, молибдена, кобальта, никеля, марганца, хрома (III) и редкоземельных элементов; кроме этого, СВ-1 сорбирует из водных растворов двух и трехкомпонентные соединения некоторых из этих элементов [46-49].

Ряд отдельных классов органических соединений эффективно концентрируется на сорбентах группы СВ. Это углеводороды, фенолы и их различные замещенные, амины, аминокислоты, антибиотики различных классов, такие как тетрациклины, антрациклины, аминоклизины, макролиды. Сорбируются белки, нуклеотиды, различные низкомолекулярные физиологически активные вещества (производные хинона), адреналин, иорадреналин, тироксин, кофеин, анабазин, микотоксины и др.), некоторые стимуляторы роста растений [50-57].

Вместе с тем, сорбент СВ-1 трудно осаждается при центрифугировании, хоть и незначительно, но центрифугат при этом опалесцирует, а это вносит определенные трудности при проведении аналитических операций. Кроме того, СВ-1 содержит небольшие количества восстановителей, которые могут влиять на результаты определений большой группы веществ. В связи с этим потребовалось улучшение сорбента, его специальная обработка. Был получен сорбент С-1, характеристики которого с позиции аналитической химии оказались более совершенными.

Сорбент С-1 является продуктом усовершенствования сорбента СВ-1. Приданные ему новые аналитические характеристики – это полное отсутствие серы в различных валентных

состояниях, высокая пористость, наличие частиц одинаковой дисперсности. При центрифугировании систем, содержащих С-1, происходит быстрое отделение твердой фазы и центрифугат не опалесцирует. Емкостные характеристики сорбента СВ-1 и С-1 находятся на высоком уровне.

Задачей исследований, результаты которых представлены в сжатой форме, было изучение сорбции углеводородов (в том числе полиядерных ароматических углеводородов) на сорбенте С-1. В частности, необходимо было провести:

- ✓ изучение условий сорбции на сорбенте С-1 (рН, температура, ионная сила растворов);
- ✓ изучение изотерм сорбции;
- ✓ расчет термодинамических характеристик сорбции;
- ✓ изучение величины предельной сорбции;
- ✓ изучение кинетики сорбции с целью выяснения характеристики активированного ком плекса и вероятного механизма сорбции.

Конечной задачей исследований являлась разработка методов концентрирования углеводородов с целью их определения или уменьшения их концентрации в объектах окружающей среды.

3.4.1. Влияние рН на сорбцию углеводородов сорбентом С-1 из водных растворов

Приготавливали растворы с одинаковым содержанием исследуемых углеводородов. Во все растворы вносили аммонийно-ацетатные буферные растворы с рН от 3 до 11 и буферные растворы с рН 1 и 2, которые создавали 0,1 и 0,01 М растворами НСl. Измеряли интенсивности флуоресценции при соответствующей длине волны. Обязательным условием во всех измерениях явилось создание постоянной температуры и постоянной ионной силы раствора. Сорбцию проводили при $T=295 \pm 0,5$ К и $\mu=0,1$ (KCl). Далее во все растворы вносили измеренное количество сорбента (обычно 0,2 г), встряхивали, центрифугировали и вновь измеряли интенсивности флуоресценции осветленных растворов. По результатам измерений строили графики зависимости «интенсивность флуоресценции – рН», по которым судили о той области рН, которую необходимо создавать для дальнейших исследований.

На рис. 3.1-3.4 приведены результаты изучения влияния рН на сорбцию некоторых углеводородов сорбентом С-1 из водных растворов.

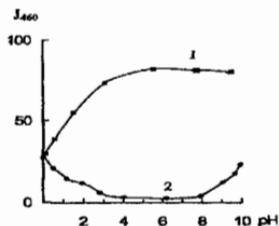


Рис. 3.1 Влияние рН на сорбцию изооктана сорбентом С-1. Интенсивности свечения: 1 – до сорбции, 2 – после сорбции. $\mu = 0,1$ (KCl). $C = 10^{-6}$ моль/дм³. $T=295$ К.

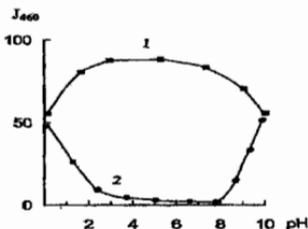


Рис. 3.2 Влияние рН на сорбцию бензола сорбентом С-1. Интенсивности свечения: 1 – до сорбции, 2 – после сорбции. $\mu = 0,1$ (KCl). $C=10^{-6}$ моль/дм³. $T=295$ К.

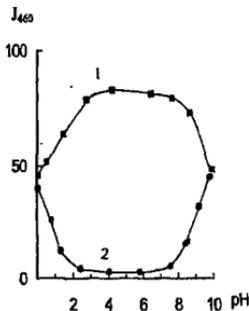


Рис. 3.3 Влияние pH на сорбцию 3,4-бензпирена сорбентом С-1 из водных растворов. Интенсивности свечения: 1 – до сорбции, 2 – после сорбции. $T=295\text{ К}$, $\mu = 0,1$ (KCl). $C = 10^{-6}$ моль/дм³.

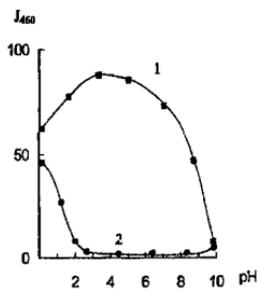


Рис. 3.4. Влияние pH на сорбцию бензпирена сорбентом С-1 из водных растворов. Интенсивности свечения: 1 до сорбции, 2 – после сорбции. $T=295$ $\mu = 0,1$ (KCl). $C = 10^{-6}$ моль/дм³.

Как видно из рис. 3.1-3.4, углеводороды сорбируются на С-1 в широком диапазоне значений pH.

3.4.2. Изотермы сорбции углеводородов из водных растворов сорбентом С-1

Порядок выполнения работы. Приготавливали серию растворов с оптимальной величиной pH сорбции, содержащих сорбируемый углеводород в возрастающих количествах. Умеряли флуоресценцию этих растворов при оптимальных условиях $T=295 \pm 0,5\text{ К}$, $\mu=0,1$ строили по результатам опытов градуировочные графики в координатах «интенсивность свечения – концентрация». В такие же исходные растворы вносили измеренное количество сорбента, интенсивно встряхивали 5 мин, центрифугировали, затем вновь измеряли величины интенсивностей свечения. Сорбцию проводили при трех температурах ($278 \pm 0,5$, 295 ± 0 $315 \pm 0,5\text{ К}$). Определяли по градуировочным графикам равновесные концентрации исследуемых веществ, строили изотермы сорбции в координатах «сорбция – равновесная концентрация». Изотермы сорбции для некоторых углеводородов приведены на рис. 3.5.-3.8.

На основе изотерм сорбции с использованием линейной зависимости $1/\Gamma - 1/[C]$ [5] были рассчитаны предельная емкость сорбента Γ_{∞} (емкость монослоя) и константа сорбции K в уравнении Ленгмюра.

На процесс сорбции оказывает значительное влияние температура растворов. Различия в адсорбции при разных температурах позволило с использованием соотношений

$$\Delta H = \frac{RT_i T_k \cdot \ln \frac{k_k}{k_i}}{T_k - T_i}; \quad \Delta G = -RT \cdot \ln k; \quad \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

рассчитать термодинамические характеристики сорбции ΔH , ΔG и ΔS , необходимые для рассмотрения механизма сорбции углеводородов на С-1. Результаты расчетов Γ_{∞} , ΔH , ΔG и для сорбции углеводородов на сорбенте С-1 приведены в табл. 3.2.

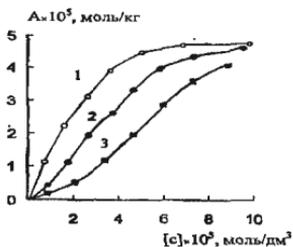


Рис. 3.5. Изотермы сорбции изооктана из воды сорбентом С-1: 1 – 278 К, 2 – 295 К, 3 – 315

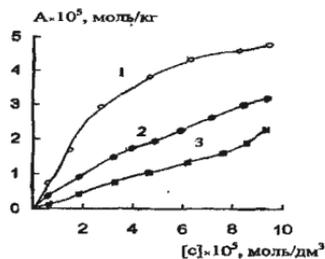


Рис. 3.6. Изотермы сорбции бензола из воды сорбентом С-1: 1-278 К, 2-295 К, 3-315 К

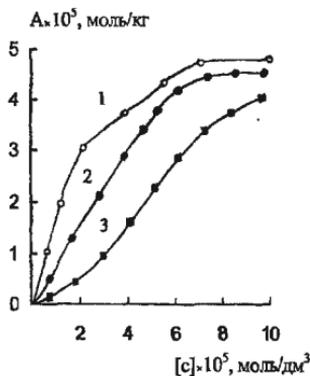


Рис 3.7. Изотермы сорбции 3,4-бензпирена из воды сорбентом С-1: 1 – 278 К, 2 – 295 К, 3 – 315 К

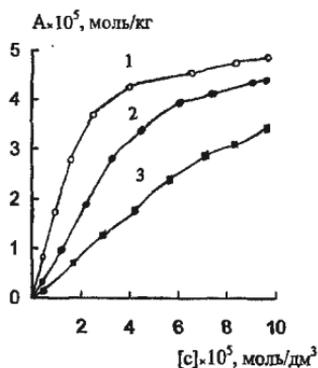


Рис 3.7. Изотермы сорбции 3,4-бензпирена из воды сорбентом С-1: 1 – 278 К, 2 – 295 К, 3 – 315 К

Анализ результатов, приведенных в табл. 3.2, позволяет сделать заключение о том, что сорбция предельных углеводородов и ПАУ проходит, вероятнее всего, по различным механизмам. Отметим, что сорбция всех углеводородов возрастает с понижением температуры. Отрицательные значения изменения энтальпии и изобарно-изотермического потенциала позволяют говорить о самопроизвольном и экзотермическом характере процесса сорбции.

Константы и термодинамические характеристики сорбции углеводородов сорбентом С-1 из водных растворов

Вещество	Константы сорбции · 10 ⁻²			-ΔG ₂₉₅ , Дж/моль	-ΔH, Дж/моль	ΔS ₂₉₅ , Дж/ К·моль	Емкость сор- бента, мг/г
	K ₂₇₈	K ₂₉₅	K ₃₁₅				
Гексан	0,25	0,2	0,17	7344	7585	-0,82	4,5
Гептан	0,28	0,22	0,19	7578	7626	-0,16	5,5
Октан	0,3	0,25	0,22	7891	6100	6,07	6,5
Изооктан	0,31	0,26	0,23	7987	5871	7,17	6,7
Нонан	0,35	0,3	0,26	8338	5846	8,45	7,5
Декан	0,4	0,34	0,28	8645	7015	5,53	8,5
Бензол	0,85	0,75	0,65	10584	5276	17,99	15,5
Толуол	0,75	0,65	0,55	10233	6100	14,01	13,5
Ксилол	0,65	0,55	0,45	9824	7232	8,79	14,5
Нафталин	0,7	0,6	0,5	10037	6618	11,59	19,5
3,4-бензпи- рен	1,5	1,3	1,1	11933	6100	19,77	25,0
1,2-бензпи- рен	1,5	1,3	1,1	11933	6100	19,77	25,0
1,12-бензпе- рилен	1,5	1,3	1,1	11933	6160	19,77	25,0

3.4.3. Кинетика сорбции углеводородов на сорбенте С-1

Порядок выполнения работы. В широкогорлой колбе приготавливали раствор сорбата с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ при оптимальной величине рН. Отбирали 10 см³ этого раствора, весь оставшийся раствор термостатировали при $298 \pm 0,5$ К или погружали колбу в лед, добиваясь того, чтобы температура раствора находилась на уровне $278 \pm 0,5$ К. Вносили в колбу 20 г сорбента С-1, быстро перемешивали, одновременно включая секундомер. Через определенные промежутки времени отбирали пробы мутного раствора, отфильтровывали через стеклянный фильтр или центрифугировали их. В начале проведения опытов отбирали пробы через 10, 20, 30, 40, 50 и 60 с, далее – через каждые 5 мин. Отбор проб заканчивали через 30 минут. С осветленными растворами проводили измерение интенсивности флуоресценции и строили изотермы кинетики сорбции в координатах «интенсивность свечения – время». Изотермы кинетики сорбции для некоторых углеводородов приведены на рис. 3.9-3.12.

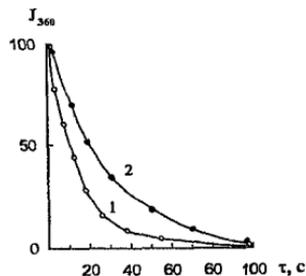


Рис. 3.9. Изотермы кинетики сорбции изооктана из водных растворов сорбентом С-1: 1 – 278 К, 2 – 295 К

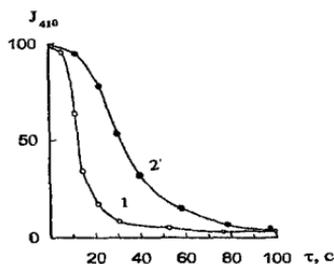


Рис. 3.10. Изотермы кинетики сорбции бензола из водных растворов сорбентом С-1: 1 – 278 К, 2 – 295 К

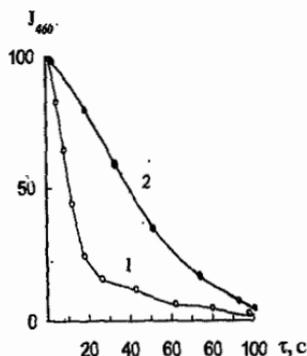


Рис. 3.11. Изотермы кинетики сорбции 3,4-бензпирена из водных растворов сорбентом С-1: 1 – 278 К, 2 – 295 К

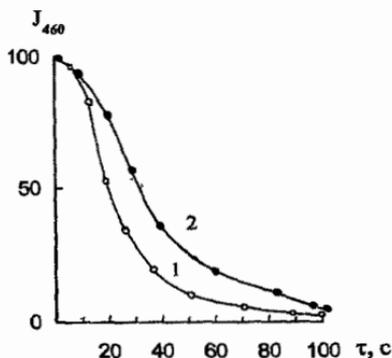


Рис. 3.12. Изотермы кинетики сорбции 1,2-бензпирена из водных растворов сорбентом С-1: 1 – 278 К, 2 – 295 К

Для всех сорбционных процессов характерен достаточно крутой начальный участок изотерм кинетики сорбции. Таким образом, процесс сорбции углеводородов на С-1 протекает достаточно быстро и практически заканчивается через несколько минут.

Сорбция представляет собой односторонний процесс, подчиняющийся кинетическому уравнению реакции первого порядка:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_{пред}}{x_{пред} - x_{\tau}}$$

где K – константа скорости процесса, $x_{пред}$ – предельная измеряемая характеристика, x_{τ} – та же характеристика, измеренная за время процесса τ . Рассчитанные для двух температур значения констант скоростей позволили путем графического решения уравнения Аррениуса определить энергию активации процесса образования активированного комплекса, величину логарифма предэкспоненциального фактора в уравнении Аррениуса, а также изменение энтропии и изобарно-изотермического потенциала активации при образовании активированного комплекса. В табл.3.3 приведены результаты расчетов $E_{акт}$, $\Delta G^{\#}$ и $\Delta S^{\#}$ для образования активированного комплекса в системе С-1 – сорбаты.

Таблица 3.3

Термодинамические характеристики процессов образования активированных комплексов при сорбции углеводородов на С-1

Вещество	Константы скорости сорбции		$E_{акт}$, Дж/моль	$\Delta G^{\#}_{295}$, Дж/моль	$-\Delta S^{\#}_{295}$, Дж/моль·К
	K_{278}	K_{295}			
Гексан	0,08	0,071	4784	13658	30,08
Гептан	0,08	0,072	4224	13118	30,15
Октан	0,09	0,075	7309	15795	28,76
Изооктан	0,09	0,075	7309	15795	28,76
Нонан	0,1	0,09	4224	13090	30,05

	Константы				
	скорости сорбции				
Декан	0,12	0,095	9365	17551	27,75
Бензол	0,05	0,04	8945	17297	28,31
Толуол	0,04	0,032	8945	17326	28,41
Ксилол	0,03	0,023	10652	18851	27,79
Нафталин	0,04	0,033	7712	16250	28,94
3,4-бензпирен	0,25	0,19	11002	18885	26,72
1,2-бензпирен	0,22	0,17	10336	18320	27,067
1,12-бензперилен	0,22	0,17	10336	18320	27,067

Близкие величины констант скоростей сорбции как простейших углеводородов, так и ароматических, включая и полиядерные ароматические углеводороды, и низкие величины энергий активации могут служить критерием однотипности происходящих процессов. Во всех случаях важная роль принадлежит общей поверхности пор сорбента, т.к. С-1 представляет собой цеолит природного происхождения [44, 54, 55].

Основа образования активированного комплекса в случае сорбции ароматических углеводородов – образование π -комплекса между активированными молекулами воды на поверхности пор сорбента и сорбатом. Энергия активации этого процесса представляет собой энергию активации формирования дублетов в системе сорбент – сорбат, где основу взаимодействия составляют ван-дер-ваальсовы силы (4–10 кДж/моль). Увеличение углеводородной цепи, также, как и усложнение структуры самого углеводорода увеличивает величину $E_{\text{акт}}$. Достаточно большие величины изменения изобарно-изотермического потенциала объясняются тем, что процесс сорбции можно представить как процесс конденсации углеводородов на поверхности сорбента.

В целом результаты проведенных исследований позволяют утверждать, что сорбент С-1 способен достаточно эффективно концентрировать углеводороды.

3.5. Методы определения углеводородов и нефтепродуктов в объектах окружающей среды

3.5.1. Методика флуориметрического определения нефтепродуктов в воде с предварительным сорбционным концентрированием на С-1 [59]

Разработана методика сорбционно-флуориметрического определения нефтепродуктов в воде различных источников в интервале концентраций от 0,01 до 10 мг/дм³. Относительная ошибка определения не превышает 20 %.

Аппаратура и реактивы. Нефть и нефтепродукты – соляр, керосин, бензин (изооктан); сорбент С-1; кислота серная, 5 %-ый раствор; кислота уксусная, 98 %-ая; ацетон х.ч.; гексан для хроматографии; хлороформ фармакопейный; свежеприготовленный нитрит натрия, 5 %-ый водный раствор.

Электрофлуориметр ЭФ–3М; прибор для визуального изучения флуоресценции (аппарат для анализа витаминов) с лампой СВД-120А или ПРК-2 и стеклом Вуда с длиной волны пропускаемого УФ-излучения меньше 400 нм.

Выполнение определения. В стеклянную воронку емкостью 250 см³, снабженную бумажным фильтром, вносят 50 г сорбента С-1 и смачивают сорбент, внося в воронку около 100 см³ дистиллированной воды. Через воронку с сорбентом пропускают 5 дм³ исследуемой воды (сточные воды, очищаемые на полях орошения, в емкостях сезонного регулирования, вода из внутренних водоемов населенных пунктов или вода речная, озерная и т.д.). В случае, если наличие больших содержаний нефтепродуктов каким-либо образом косвенно доказано или проведены предварительные исследования, через сорбент пропускают 1 дм³ или 0,1 дм³ исследуемой воды.

После пропускания исследуемой воды сорбент промывают 150 см³ ацетона (для удаления с сорбента полярных органических веществ). Все фильтраты отбрасывают или используют для определения производных углеводов.

Через сорбент пропускают 2 раза по 50 см³ смеси хлороформа и гексана (1:1 по объему). После того, как растворитель стечет, в него вносят 0,5 см³ 5 %-го свежеприготовленного раствора нитрита натрия, встряхивают, далее центрифугируют в течение 5 мин при 3000 об/мин.

Растворитель, не взмучивая осадок, сливают в стеклянную мерную колбу емкостью 100 см³ с притертой стеклянной пробкой, доводят объем раствора смесью гексана и хлороформа до 100 см³ (часть растворителя испарилась на поверхности сорбента, часть – при центрифугировании).

Отбирают 10 см³ полученного раствора в кварцевую пробирку и просматривают в ультрафиолетовом свете (лампа СВД-120А или ПРК-2, стекло Вуда с длиной волны пропускаемого УФ-излучения меньше 400 нм). Если раствор заметно флуоресцирует, то в кювету или пробирку для флуориметрирования отбирают 1 см³ раствора, доводят объем смеси гексана с хлороформом до 10 см³ и измеряют интенсивность флуоресценции на флуориметре при $\lambda^{возб}=375$ нм, $\lambda^{фл}=460$ нм. Если свечение раствора ощутимо не заметно, то для флуориметрирования отбирают 10 см³ исходного раствора.

Количество нефтепродуктов в пробе определяют по градуировочному графику.

Градуировочный график. В 10 проб дистиллированной воды по 5 дм³ вносят 0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 5,0, 7,0, и 10 см³ раствора керосина в смеси гексан – хлороформ с концентрацией 5 мг/см³. Перемешивают содержимое с использованием магнитной мешалки, далее каждый из растворов пропускают через фильтр с сорбентом и продельвают все операции, как описано в методике определения. Флуориметрируют экстракт из каждой пробы, установив показание флуориметра на 100 по предпоследней пробе.

Градуировочный график – прямая в области концентраций углеводов от 0 до 10 мг/дм³.

Если концентрация нефтепродуктов в исследуемой воде находится в пределах 0-0,02 мг/дм³, удобнее воспользоваться градуировочным графиком с расширенной зоной низких концентраций. Для этого измеряют интенсивности флуоресценции первых пяти контрольных растворов для градуировочного графика, установив показания прибора на 100 по пятому раствору.

Статистически обработанные результаты контрольных определений содержания нефтепродуктов в воде, приведены в табл. 3.4.

Результаты определений по разработанному сорбционно-флуориметрическому методу сравнивали с экстракционно-хроматографическим методом [7, 60, 61].

Таблица 3.4

Метрологические характеристики сорбционно-флуориметрического метода определения нефтепродуктов в воде (n=5, P=0,95)

Введено, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³		Введено, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³	
	Данным методом	С использованием методики [7]		Данным методом	С использованием [7]
Вода дистиллированная	–	–	0,150	0,140 ± 0,020	0,140 ± 0,020
0,0001	0,00005 ± 0,00005	–	0,200	0,190 ± 0,020	0,200 ± 0,030
0,0005	0,0003 ± 0,0003	–	0,250	0,240 ± 0,020	0,240 ± 0,030
0,0010	0,0008 ± 0,0004	–	0,50	0,450 ± 0,030	0,450 ± 0,040

Введено, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³		Введено, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³	
	Данным методом	С использова- нием методики [7]		Данным методом	С использованием [7]
0,0050	0,0040 ± 0,0020	—	1,00	0,950 ± 0,050	0,950 ± 0,050
0,010	0,009 ± 0,002	—	2,00	1,900 ± 0,080	1,950 ± 0,090
0,050	0,045 ± 0,010	0,020 ± 0,020	5,00	4,90 ± 0,100	4,80 ± 0,200
0,100	0,100 ± 0,020	0,100 ± 0,040	10,00	9,70 ± 0,400	9,50 ± 0,045

3.5.2. Методика определения нефтепродуктов в почве [59]

Аппаратура и реактивы. Дистиллированный *n*-гексан; хлороформ, х.ч.; активированный оксид алюминия; силикагель; нитрит натрия, х.ч.; кислота уксусная, х.ч.; образцы почв различных типов для градуировочных графиков.

Электрофлуориметр ЭФ-3М с набором узкополосных фильтров от 400 до 620 нм.

Выполнение определения. Сначала проводят отбор проб почв и их предварительную подготовку. Углеводороды экстрагируют из навесок почв по 10 г гексаном в смеси с хлороформом (1:1 по объему). Для этого почву помещают в широкогорлую банку с притертой пробкой, вносят в почву 25 см³ смеси хлороформа и гексана, плотно прикрыв крышку, встряхивают 30 мин, экстракт выливают в воронку со стеклянным пористым фильтром, в которую предварительно засыпают 10 г активированного оксида алюминия. При этом влага, твердые и дисперсные частицы, а также полярные соединения (фенолы, гуминовые и нафтенновые кислоты, органические оксиды, сульфокислоты и др.) улавливаются сорбентом. Очищенный таким образом экстракт пропускают через стеклянную воронку с пористым фильтром, на который высыпают 10 г силикагеля. При этом происходит дополнительная очистка экстракта от полярных соединений. Аликвотную часть экстракта (5 см³) вносят во флуориметрическую пробирку, приливают 1 каплю водного 5%-ного раствора нитрита натрия, встряхивают, доводят объем пробы до 10 см³ и флуориметрируют при $\lambda^{возб}=378$ нм, $\lambda^{фл}=460$ нм. При этом обнаруживаются и количественно определяются углеводороды C₈—C₁₈. Результат флуориметрирования сравнивают с градуировочным графиком, для построения которого используют тот тип почв, который анализировали. В 10 навесок проб почв, не содержащих углеводороды, вносят от 0 до 10 см³ хлороформеинного раствора дизельного топлива с концентрацией 0,01 мг/см³, размешивают образцы, помещают их в широкогорлые склянки с притертыми пробками, далее проводят все операции, описанные для анализа проб. Градуировочный график — прямая в области концентраций углеводородов в сумме от 0,005 до 0,8 мг/кг.

Метрологические характеристики экстракционно-флуориметрического метода определения нефтепродуктов в почве приведены в табл. 3.5.

Метрологические характеристики экстракционно-флуориметрического метода определения нефтепродуктов в почве (n=6, P=0,95).

Образцы почв предварительно освобождали от углеводов экстракцией смесью гексаи-хлороформ

Тип почвы	Внесено дополнительно дизельного топлива, мг/кг	Найленс, $X = \bar{x} \pm t_p \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$, мг/кг	
		Предлагаемым методом	По методике сравнения [61]
Пески слабогумусированные	—	—	—
	0,001	0,001±0,001	0,001±0,001
	0,010	0,010±0,004	0,010±0,008
	0,100	0,100±0,010	0,100±0,040
Белые полупустынные супесчаные	0,50	0,50±0,050	0,50±0,050
	—	—	—
	0,001	0,001±0,001	0,001±0,001
	0,010	0,010±0,004	0,010±0,008
Луговые засоленные суглинистые	0,100	0,100±0,010	0,100±0,010
	0,50	0,50±0,050	0,50±0,050
	—	—	—
	0,001	0,001±0,001	0,001±0,001
Аллювиальные лугово-болотные глинистые	0,010	0,010±0,004	0,010±0,008
	0,100	0,100±0,010	0,100±0,010
	0,50	0,50±0,050	0,50±0,050
	—	—	—
Светло-каштановые солонцеватые и засоленные	0,001	0,001±0,001	0,001±0,001
	—	—	—
	0,010	0,010±0,006	0,010±0,008
	0,100	0,100±0,020	0,100±0,040
Суглинистые	0,50	0,50±0,050	0,50±0,050
	—	—	—
	0,010	0,010±0,005	0,010±0,006
	0,100	0,100±0,050	0,100±0,060
	0,5	0,50±0,060	0,50±0,060

Как видно из результатов, приведенных в табл. 3.5, тип почв, в которых проводится определение содержания углеводов, мало влияет на результаты анализа и метрологические характеристики. Это особенно важно, так как для всех типов почв можно применять унитарную методику.

3.5.3. Методика определения полициклических ароматических углеводов в воде [59]

Важным показателем состояния объектов окружающей среды является наличие в них полиядерных ароматических углеводов, в особенности 3,4-бензпирена. Предельно допустимая концентрация 3,4-бензпирена в воде составляет 0,005 мкг/дм³. Полосы флуоресценции обычных углеводов и ПАУ перекрываются, поэтому для определения последних требуется их отделение с использованием тонкослойной хроматографии.

Аппаратура и реактивы. Электрофлуориметр ЭФ-3М (первичный фильтр УФС-3 с $\lambda_{\text{возб}}=378$ нм, вторичный- $\lambda_{\text{фл}}=400-410$ нм). Прибор для визуального изучения флуоресценции (аппарат для анализа витаминов) с лампой ППК-2 или СВД-120А и стеклом Вуда, про-

пускающим УФ-излучение в области до 378 нм. Пластинки стеклянные для хроматографии 9×12 или 12×18 см. Посуда стеклянная мерная. Кристаллизатор с прищипованной крышкой. Гексан, хлороформ, бензол, оксид алюминия для хроматографии. 3,4-Бензпирен, стандартный раствор (образец), содержащий 0,1 мг/см³ препарата.

Выполнение определения. В стеклянную воронку емкостью 250 см³, снабженную бумажным фильтром, вносят 50 г сорбента С-1 и смачивают сорбент, внося в воронку около 100 см³ дистиллированной воды. Через воронку с сорбентом пропускают 5 дм³ исследуемой воды, сорбент промывают 150 см³ ацетона (для удаления с сорбента полярных органических веществ). Все фильтраты отбрасывают. Через сорбент пропускают 2 раза по 50 см³ смеси хлороформа и гексана (1:1 по объему). Дают смеси полностью стечь в стакан-приемник. Фильтрат при необходимости можно использовать для определения нефтепродуктов.

В обработанной для выделения нефтепродуктов сорбент С-1 смесью хлороформа и гексана, приливают две порции бензола по 50 см³, дают ему полностью стечь в стакан-приемник, центрифугируют при 3000 об/мин 5 мин, сливают в мерную колбу емкостью 100 см³ и доливают до метки бензолом. 20 см³ бензольного экстракта упаривают на водяной бане до объема около 0,5 см³. Приготавливают пластинку для хроматографирования. Для этого на стеклянную пластинку насыпают ровный слой оксида алюминия, так, чтобы высота слоя не превышала 1 мм. Вдоль пластинки, с правой стороны, отделяют полосу шириной 20 мм, одновременно отмечают линию старта на расстоянии 15 мм от нижнего края. На стартовую линию узкой части наносят «свидетель» – 0,1 см³ стандартного раствора 3,4-бензпирена с концентрацией 10 мкг/см³. В широкую часть пластинки на линию старта наносят 0,1 см³ исследуемого раствора. Дают подсохнуть, вновь наносят в виде полоски 0,1 см³ этого же раствора и вновь дают подсохнуть. После этого пластинку нижним концом под углом около 30° опускают в чашку Петри со смесью гексан-бензол (2:1). Чашка Петри находится в эксикаторе. Закрывают крышку эксикатора и проводят хроматографирование до тех пор, пока фронт растворителя не достигнет верхнего края пластинки. Пластинку вынимают из эксикатора, подсушивают на воздухе 1-2 мин и просматривают в ультрафиолетовом свете, отмечая зону 3,4-бензпирена на уровне флуоресцирующей полоски (пятна) «свидетеля». Одновременно просматривают и зону пятна 3,4-бензпирена (и других ПАУ) анализируемого образца. Оксид алюминия с обеих зон («свидетель», анализ) с помощью скальпеля переносят в воронки с пористой мембраной (№1 или №2), приливают туда по 50 см³ бензола, отбирают бензольные экстракты в стаканчики, испаряют бензол до объема 1 см³, далее сливают его во флуориметрическую пробирку, небольшими порциями бензола доводят объем до 10 см³ и флуориметрируют при $\lambda_{\text{возб}}=378$ нм, $\lambda_{\text{фл}}=400-410$ нм. Флуориметрирование «свидетеля» позволяет корректировать результаты контрольных определений по градуировочному графику.

Градуировочный график. Для построения градуировочного графика в воронки емкостью 250 см³ с пористым стеклянным фильтром №1 или 2 вносят по 50 г сорбента С-1 и возрастающее количество (0,0, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0, 5,0, 10,0, 20,0 см³) бензольных растворов смесей ПАУ с концентрацией 10⁻³ мг/дм³. Через сорбент пропускают 2 раза по 50 см³ смеси хлороформа и гексана (1:1 по объему). После того, как весь растворитель стечет, его отбрасывают. Через сорбент в воронку пропускают 2 раза бензол по 50 см³. Бензольные экстракты доводят до 100 см³ бензолом. По 20 см³ бензольных экстрактов выпаривают на водяной бане до объема 0,5 см³. Далее продельвают все операции, описанные в ходе определения ПАУ. Метрологические характеристики методики сорбционно-экстракционно-флуориметрического определения ПАУ в воде приведены в табл. 3.6.

Метрологические характеристики методики сорбционно-экстракционно-флуориметрического определения содержания суммы ПАУ в воде (n=6, P=0,95)

Внесено в воду ПАУ, мкг/дм ³	Найдено, $X = \bar{x} \pm t_p \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$, мкг/дм ³	
	Данным методом	С использованием методики сравнения [60]
Бензпирен		
0,00001	0,00001±0,00001	—
0,0001	0,0001±0,00005	0,0001±0,0001
0,0005	0,0005±0,00002	0,0005±0,00004
0,001	0,001±0,0003	0,001±0,0007
0,1	0,1±0,020	0,100±0,050
1,2-Бензпирен		
0,001	0,001±0,0003	0,001±0,0008
0,010	0,010±0,004	0,010±0,005
1,12-Бензперилен		
0,010	0,010±0,004	0,010±0,005
Σ ПАУ		
0,0001	0,0001±0,00005	0,0001±0,00007
0,005	0,005±0,0005	0,005±0,0007
0,010	0,010±0,004	0,010±0,0006

Как видно из результатов, приведенных в табл. 3.6, несмотря на простоту разработанной методики, ее метрологические характеристики находятся на уровне методики, являющейся главной при санитарном надзоре в России.

3.5.4. Методика определения полициклических ароматических углеводородов в почве [59]

Сами почвы являются хорошими сорбентами для различных веществ, в том числе и для ПАУ. Содержание последних, как и вообще углеводородов, для почв не нормировано. Вместе с тем, накопление устойчивых к деструкции ПАУ в почвах может приводить к их переносу в воду, а в жаркое время – и атмосферный воздух. Все это требует внимательного отношения к содержанию ПАУ в почвах и создание надежного метода их определения.

Аппаратура и реактивы. Образцы почв, обработанные последовательно смесью гексана и хлороформа (1:1) и бензола. Смесью гексана с хлороформом (1:1), бензол х.ч. или о.с.ч., посуда мерная, воронки стеклянные с пористыми керамическими фильтрами (№1 или 2). Центрифуга лабораторная, электрофлуориметр ЭФ-3М с набором стеклянных фильтров, пр.пускающих в области от 400 до 500 нм.

Выполнение определения. Сначала необходимо удалить из почвы нефтепродукты, так как они мешают определению ПАУ. Нефтепродукты экстрагируют из навесок почв по 10 г гексаном в смеси с хлороформом (1:1) по объему. Для этого почву помещают в широкогорлую банку с притертой пробкой, вносят в почву 25 см³ смеси хлороформа и гексана, плотно прикрыв крышку, встряхивают 30 мин. Экстракт выливают в отдельный стакан и при необходимости используют для определения нефтепродуктов. После того, как были экстрагированы из навески почвы нефтепродукты, в почву вносят последовательно 15 и 10 см³ бензола. Собирают бензол в отдельный стакан, центрифугируют при 3000 об/мин 5 мин, центрифугат упаривают на водяной бане до объема 0,5 см³. Приготавливают пластинку для хроматографирования. Для этого на стеклянную пластинку насыпают ровный слой оксида алюминия, так, чтобы высота слоя не превышала 1 мм. Вдоль пластинки, с правой стороны, отделяют полосу шириной 20 мм, одновременно отмечают линию старта на расстоянии 15 мм от нижнего края. На стартовую линию узкой части наносят «свидетель» – 0,1 см³ стандартного рас-

твора 3,4-бензпирена с концентрацией 10 мкг/см³. В широкую часть пластики на линию старта наносят 0,1 см³ исследуемого раствора. Дают подсохнуть, вновь наносят в виде полосы 0,1 см³ этого же раствора и вновь дают подсохнуть. После этого пластинку нижним концом под углом около 30° опускают в чашку Петри со смесью гексан-бензол (2:1). Чашка Петри находится в эксикаторе. Закрывают крышку эксикатора и проводят хроматографирование до тех пор, пока фронт растворителя не достигнет верхнего края пластинки. Пластинку вынимают из эксикатора, подсушивают на воздухе 1-2 мин и просматривают в ультрафиолетовом свете, отмечая зону 3,4-бензпирена на уровне флуоресцирующей полосы (пятна) «свидетеля». Одновременно просматривают и зону пятна 3,4-бензпирена (и других ПАУ) анализируемого образца. Оксид алюминия с обеих зон (свидетель, анализ) с помощью скальпеля переносят в воронки с пористой мембраной (№1 или 2), приливают туда по 50 см³ бензола, отбирают бензольные экстракты в стаканчики, испаряют бензол до объема 1 см³, далее сливают его во флуориметрическую пробирку, небольшими порциями бензола доводят объем до 10 см³ и флуориметрируют при $\lambda^{возб}=378$ нм, $\lambda^{фл}=400-410$ нм. Флуориметрирование «свидетеля» позволяет корректировать результаты контрольных определений по градуировочному графику.

Градуировочный график. Для построения градуировочного графика используют тот тип почв, который анализировался. В десять навесок проб почв, не содержащих ПАУ, помещенных в стеклянные воронки с пористой мембраной (№1 или 2), вносят возрастающее количество (0,0, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0, 5,0, 10,0, 20,0 см³) бензольных растворов смесей ПАУ с концентрацией 10⁻³ мг/дм³. Через почвы пропускают 2 раза бензол по 50 см³. Бензольные экстракты доводят до 100 см³ бензолом. По 20 см³ бензольных экстрактов выпаривают на водяной бане до объема 0,5 см³. Далее прodelьвают все операции, описанные в ходе определения ПАУ.

Градуировочный график – прямая в области концентраций ПАУ от 0,001 до 5 мкг в килограмме почвы.

Метрологические характеристики методики определения ПАУ в почве приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Метрологические характеристики экстракционно-флуориметрического метода определения ПАУ в почвах (n = 6; P = 0,95)

Тип почвы	Внесено дополнительно 3,4-бензпирена, мкг/кг	Найдено ПАУ, $X = \bar{x} \pm t_p \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$, мкг/кг	
		Предлагаемым методом	По методике сравнения [60]
Пески слабогумусированные	–	–	–
	0,05 0,10	0,05±0,005 0,10±0,010	0,05±0,006 0,10±0,04
Белые полупустынные супесчаные	–	–	–
	0,05 0,10	0,05±0,005 0,10±0,010	0,05±0,006 0,10±0,04
Луговые засоленные суглинистые	–	–	–
	0,05 0,10	0,05±0,005 0,10±0,010	0,05±0,006 0,10±0,02
Аллювиальные лугово-болотные глинистые	–	–	–
	0,05 0,10	0,05±0,005 0,10±0,018	0,05±0,006 0,10±0,01
Светло-каштановые солонцеватые и засоленные суглинистые	–	–	–
	0,05 0,10	0,05±0,005 0,10±0,010	0,05±0,006 0,05±0,01

Как видно из табл. 3.7, метрологические характеристики метода определения в почвах ПАУ позволяют определять их практически в любых типах почв.

3.6. Использование разработанных методик определения углеводородов в химическом мониторинге объектов окружающей среды

Было проведено определение содержания углеводородов (нефтепродуктов) и полициклических ароматических углеводородов в воде и почвах некоторых районов Астраханской области. Воду отбирали в поверхностном слое до глубины 25-30 см, усредняли пробу (обычно брали 20 проб), далее использовали флуориметрический метод, описанный выше.

Образцы почв отбирали только в поверхностном слое до глубины 10 см, пробы также усредняли и определяли содержание в них нефтепродуктов и ПАУ сорбционно флуориметрическим методом. Обычно отбирали пробы в августе и с одних и тех же участков поверхности, что позволило с определенной степенью достоверности судить о динамике изменения содержания изучаемых компонентов в разные годы. Результаты определения содержания нефтепродуктов в воде приведены в табл. 3.8-3.9, почвах – табл. 3.10-3.11., содержание ПАУ в почвах – табл. 3.12-3.13.

Таблица 3.8

Содержание нефтепродуктов (мг/дм³) в воде рек на территории Астраханской области. Данные за 1990-1995 гг. (август)

Район отбора проб	Годы					
	1990	1991	1992	1993	1994	1995
р. Волга (у Астрахани, водозабор)	0,20	0,20	0,15	0,15	0,16	0,17
р. Ахтуба (у с. Сеитовка)	0,12	0,10	0,10	0,11	0,10	0,09
р. Бузан (у ж.-д. моста)	0,15	0,15	0,11	0,20	0,10	0,10
Гл. Банк (9-я Огневка)	0,12	0,15	0,18	0,15	0,20	0,17
Кривая Болда, развилка на Бушму	0,15	0,25	0,20	0,15	0,17	0,12
р. Бузан, Красный Яр	0,16	0,20	0,25	0,15	0,22	0,22
р. Волга (у с. Енотаевки)	0,15	0,20	0,20	0,20	0,15	0,18
р. Волга (у с. Никольского)	0,18	0,20	0,20	0,22	0,22	0,15
р. Волга (у с. Черного Яра)	0,15	0,15	0,16	0,18	0,20	0,15
р. Волга (у с. Старицы)	0,16	0,25	0,20	0,15	0,10	0,15
Р. Волга (у с. Солондюков)	0,15	0,15	0,10	0,15	0,10	0,15
р. Волга (у с. Каменного Яра)	0,11	0,15	0,25	0,20	0,15	0,15
р. Волга (у с. Светлого Яра)	0,18	0,20	0,20	0,18	0,20	0,20

Таблица 3.9

**Содержание нефтепродуктов (мг/дм³) в воде рек на территории
Астраханской области. Данные за 1996-2000 гг. (август)**

Район отбора проб	Годы				
	1996	1997	1998	1999	2000
р. Волга (у Астрахани, водозабор)	0,16	0,13	0,16	0,18	0,17
р. Ахтуба (у с. Сеитовки)	0,12	0,12	0,20	0,25	0,25
р. Бузан (у ж.-д. моста)	0,10	0,11	0,15	0,15	0,15
Гл. Банк (9-я Огневка)	0,20	0,18	0,25	0,25	0,25
Кривая Болда, развилка на Бушму	0,15	0,17	0,20	0,19	0,20
р. Бузан, Красный Яр	0,17	0,17	0,16	0,25	0,20
р. Волга (у с. Еютаевки)	0,15	0,16	0,18	0,15	0,20
р. Волга (у с. Никольского)	0,18	0,20	0,21	0,18	0,20
р. Волга (у с. Черного Яра)	0,18	0,21	0,23	0,25	0,25
р. Волга (у с. Старицы)	0,18	0,20	0,20	0,22	0,25
Р. Волга (у с. Солодников)	0,19	0,21	0,21	0,23	0,25
р. Волга (у с. Каменного Яра)	0,18	0,19	0,20	0,20	0,20
р. Волга (у с. Светлого Яра)	0,25	0,20	0,20	0,25	0,25

Таблица 3.10

**Содержание нефтепродуктов (мг/кг) в почвах Астраханской области.
Данные за 1990-1995 гг. (август)**

Район отбора проб	Годы				
	1990	1992	1993	1994	1995
Астрахань. Район морского судостроительного завода	0,07	0,09	0,09	0,10	0,11
Аксарайск. 2 км к С-В от газоперерабатывающего завода	0,07	0,09	0,09	0,10	0,11
с. Бузан, у ж.-д. моста	0,08	0,08	0,09	0,10	0,12
с. Сеитовка, у а.-д. моста	0,07	0,09	0,09	0,09	0,10
с. Приволжье	0,07	0,08	0,09	0,09	0,09
с. Замьяны	0,03	0,05	0,05	0,06	0,06
с. Еютаевка	0,04	0,05	0,05	0,07	0,08
с. Никольское	0,07	0,09	0,10	0,12	0,14
с. Старица	0,08	0,09	0,10	0,11	0,12
с. Солодники	0,08	0,09	0,10	0,11	0,12
с. Каменный Яр	0,06	0,06	0,06	0,07	0,08
г. Ахтубинск (Петропавловка)	0,10	0,10	0,10	0,11	0,12
пос. Верхний Баскунчак (центр)	0,10	0,10	0,11	0,12	0,13

Таблица 3.11

**Содержание нефтепродуктов (мг/кг) в почвах Астраханской области.
Данные за август 1996 – 2000 гг.**

Район отбора проб	Годы				
	1996	1997	1998	1999	2000
Астрахань. Район морского судостроительного завода	0,18	0,25	0,30	0,30	0,30
Аксарайск. 2 км к С-В от газоперерабатывающего завода	0,09	0,12	0,14	0,16	0,25
с. Бузан, у ж.-д. моста	0,12	0,14	0,14	0,16	0,20
с. Сеитовка, у а.д. моста	0,10	0,12	0,12	0,16	0,20
с. Приволжье	0,10	0,12	0,14	0,16	0,18
с. Замьяны	0,08	0,10	0,12	0,12	0,14
с. Енотаевка	0,08	0,09	0,12	0,12	0,14
с. Никольское	0,14	0,14	0,14	0,16	0,18
с. Старица	0,14	0,20	0,25	0,20	0,20
с. Солодники	0,12	0,12	0,15	0,20	0,25
с. Каменный Яр	0,09	0,10	0,10	0,15	0,20
г. Ахтубинск (Петропавловка)	0,12	0,12	0,18	0,18	0,20
пос. Верхний Баскунчак (центр)	0,13	0,13	0,15	0,18	0,20

Таблица 3.12

**Содержание ПАУ (мг/кг) в почвах Астраханской области вдоль р. Волги
и в районе газоперерабатывающего завода.**

Район отбора проб	Годы					
	1990	1991	1992	1993	1994	1995
Астрахань. Район морского судостроительного завода	0,008	0,007	0,008	0,009	0,010	0,012
Аксарайск. 2 км к С-В от газоперерабатывающего завода	0,009	0,008	0,009	0,010	0,012	0,015
с. Бузан, у ж.-д. моста	0,015	0,013	0,014	0,016	0,017	0,019
с. Сеитовка, у а.д. моста	0,007	0,007	0,008	0,010	0,012	0,015
с. Приволжье	0,010	0,009	0,010	0,012	0,014	0,015
с. Замьяны	0,007	0,006	0,010	0,012	0,013	0,017
с. Енотаевка	0,008	0,008	0,010	0,012	0,015	0,017
с. Никольское	0,009	0,008	0,011	0,014	0,015	0,017
с. Старица	0,007	0,006	0,010	0,012	0,014	0,018
с. Солодники	0,009	0,008	0,014	0,018	0,020	0,022

Район отбора проб	Годы					
	1990	1991	1992	1993	1994	1995
с. Каменный Яр	0,004	0,003	0,008	0,010	0,009	0,015
г.Ахтубинск (Петропавловка)	0,013	0,012	0,022	0,020	0,030	0,040
пос. Верхний Баскунчак (центр)	0,022	0,022	0,030	0,035	0,040	0,045

Таблица 3.1

Содержание ПАУ (мг/кг) в почвах Астраханской области вдоль р. Волги и в районе газоперерабатывающего завода.

Район отбора проб	Годы					
	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Астрахань. Район морского судостроительного завода	0,015	0,012	0,015	0,013	0,014	0,018
Аксарайск. 2 км к С-В от газоперерабатывающего завода	0,015	0,010	0,015	0,012	0,015	0,020
с. Бузан, у ж.-д. моста	0,020	0,016	0,020	0,017	0,019	0,022
с. Сеитовка, у а.-д. моста	0,016	0,013	0,018	0,015	0,009	0,015
с. Приволжье	0,018	0,019	0,018	0,018	0,015	0,019
с. Замьяны	0,017	0,010	0,016	0,012	0,015	0,018
с. Евотаевка	0,018	0,012	0,018	0,013	0,015	0,020
с. Никольское	0,018	0,010	0,015	0,012	0,015	0,020
с. Старица	0,020	0,017	0,020	0,015	0,017	0,020
с. Солodники	0,023	0,020	0,022	0,020	0,022	0,025
с. Каменный Яр	0,015	0,013	0,016	0,012	0,019	0,020
г. Ахтубинск (Петропавловка)	0,045	0,035	0,040	0,035	0,040	0,060
пос. Верхний Баскунчак (центр)	0,050	0,040	0,045	0,040	0,050	0,080

Как видно из результатов, приведенных в табл. 3.8-3.13, наблюдается тенденция к росту содержания нефтепродуктов и ПАУ в воде и почвах Астраханской области. Вместе с тем особое внимание заслуживает рост накопления в почвах ПАУ. Это результат функционирования автотранспорта, здесь не может быть иного мнения, но как долго этот рост будет продолжаться? Почва – это прекрасный сорбент, но даже у самого лучшего сорбента существует предельная емкость. После ее достижения сорбируемые компоненты становятся свободными, начинают распространяться в атмосферном воздухе, проявляя свое токсичное воздействие на живые организмы.

Проблему накопления нефтепродуктов и ПАУ необходимо решать сегодня, но какие либо рекомендации и решений по этому вопросу еще нет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на обширный материал, накопленный в области адсорбционного, экстракционного, дистиллятного и других методов выделения углеводов, проблема как выбора концентрирующих агентов, так и выбора методов элюирования определенных веществ остается. В связи с этим был проведен поиск сорбентов, которые, обладая достаточно высокой поглощательной способностью по отношению к углеводам, имели бы высокую твердость, гранулы больших размеров и не пылили.

Лучшим из решений данной проблемы было использование сорбентов группы С, таких, как С-1. Они получают по технологиям, отличным от технологий получения сорбентов группы СВ.

Как видно из результатов исследования, приведенных в данной главе, сорбенты группы СВ и С могут служить как для сорбционного концентрирования этих углеводов в аналитической химии, так и в различных технологических схемах по очистке воды, атмосферного воздуха и почв с целью улучшения экологической обстановки.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ III

1. Клар Э. Полициклические углеводороды. М.: Химия, 1971. Т. 1.
2. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. М.: Химия, 1987.
3. Дмитриков В.П., Ларионов О.Г., Набивач В.М. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 4. С. 679-700.
4. Moore J.M., Ramamoorthy S. Organic chemical in natural waters: applied monitoring and impact assessment. N.Y., Berlin: Springer, 1984.
5. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982.
6. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986.
7. Унифицированные методы исследования качества вод. М.: Изд. отд. Управл. делами секретариата СЭВ. 1977. Часть I. Методы химического анализа вод.
8. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974.
9. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984.
10. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. М.: Химия, 1971.
11. Корейман Я.И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вят. кн. изд-во, 1973.
12. Экстракционная хроматография / Под ред. Т. Брауна, Г. Герсии. М.: Мир, 1978.
13. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. М.: Химия, 1975.
14. Коренман Я.И. // Концентрирование следов органических соединений. М.: Наука, 1990.
15. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975.
16. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 496 с.
17. Lee M.L., Novotny M.V., Bartle K.D. Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds. N.Y., London: Acad. Press, 1981.
18. Рубан В.Ф., Анисимова В.А. // Журнал аналитической химии. 1991. Т. 46. № 10. С. 2035-2040.
19. Набивач В.М., Бурьян П., Мацак И. // Журнал аналитической химии. 1978. Т. 33. С. 1416.
20. Куликов В.И., Сорокин М.Е. // Журнал аналитической химии. 1975. Т. 30. С. 1594.
21. Герасименко В.А., Набивач В.М. // Журнал аналитической химии. 1982. Т. 37. С. 110.
22. Алиханов П.П., Сакодынский К.И., Кузнецов Г.Н. // Журнал аналитической химии. 1987. Т. 42. С. 712.

23. Король А.Н., Лысюк Л.С. //Журнал аналитической химии. 1979. Т. 34. № 3. С. 577-590.
24. Яшин Я.И. //Журнал аналитической химии. 1982. Т. 37. № 11. С. 2043-2068.
25. Беликов А.Б., Другов Ю.С. // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 8. С. 1624-1648.
26. Набивач В.М., Дмитриков В.П. //Успехи химии. 1993. Т. 62. № 1. С. 27-38.
27. Бычкова Е.Г., Калашникова Е.В., Киселев А.В., Щербакова К.Д. //Вестник МГУ. Сер. Химия. 1986. Т. 27. № 4. С. 382-385.
28. Бардина И.А., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С. //Вестник МГУ. Сер. Химия. 1995. Т. 36. № 1. С. 19-25.
29. Давыдов В.Я., Рощина Т.М., Филатова Г.Н., Хрусталева Н.М. //Вестник МГУ. Сер. Химия. 1995. Т. 36. № 6. С. 518-524.
30. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991.
31. Люминесцентный анализ /Под ред. М.А. Константиновой-Шлезингер. М.: Физматгиз, 1961.
32. Степанов Б.И. Люминесценция сложных молекул. Минск: Изд. АН БССР, 1955.
33. Муравьева С.И., Казнина Н.И., Прохорова Е.К. Справочник по контролю вредных веществ в воздухе. М.: Химия, 1988.
34. Киселев А.В. //Успехи химии. 1956. Т. 25. № 6. С. 705-747.
35. Киселев А.В. //Доклады АН СССР. 1956. Т. 106. № 6. С. 1046-1049.
36. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986.
37. Белякова Л.Д., Киселев А.В. //Доклады АН СССР. 1958. Т. 119. № 2. С. 298-301.
38. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972.
39. Еременко А.М., Смирнова Н.П., Чуйко А.А. //Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 4. С. 947-951.
40. Еременко А.М., Благовещенский В.В., Янкович В.Н., Холмогоров Е.В., Чуйко А.А. //Теоретическая и экспериментальная химия. 1986. Т. 22. № 6. С. 693-698.
41. Чуйко А.А. //Теоретическая и экспериментальная химия. 1987. Т. 23. № 5. С. 597-619.
42. Еременко А.М., Благовещенский В.В., Смирнова Н.П. //Теоретическая и экспериментальная химия. 1985. Т. 21. № 1. С. 118-123.
43. Благовещенский В.В., Янкович В.Н., Еременко А.М. //Журнал физической химии. 1987. Т. 61. № 9. С. 2626-2629.
44. Цеолиты, их синтез, свойства и применение. Материалы II Всесоюзного совещания по цеолитам. М.-Л.: Наука, 1965.
45. Alykov N.M., Voronin N.I., Resnyanskaya A.S. Use of natural sorbents in ecology and analytical chemistry //Ecological Congress, Intern. J. 1997. V.1. № 4. P. 5-10.
46. Алыков Н.М., Реснянская А.С. //Астраханский край: История и современность: Мат-лы Всеросс. научно-практич. конф. 26-27 ноября 1997 года. Астрахань: Изд-во Астраханского гос. пед. ун-та, 1997. С. 241-243.
47. Алыков Н.Н. //Астраханский край: История и современность: Мат-лы Всеросс. научно-практич. конф. 26-27 ноября 1997 года. Астрахань: Изд-во Астраханского гос. пед. ун-та, 1997. С. 239-241.
48. Алыков Н.М., Реснянская А.С. //Тез. докл. III Всеросс. конф. «Экоаналитика-98» с междунар. участием, Краснодар, 1998. Краснодар: Кубанский ун-т, 1998. С. 174-176.
49. Alykov N.M., Resnyanskaya A.S. Sorption concentration by sorbent SV-1 in order to further determination of lead, copper, zinc, cadmium and mercury from water-salt systems //International congress on analytical chemistry. Moscow, Russia, June 15-21. 1997. Abstract V. 1. P. 24.
50. Алыкова Т.В., Васильев В.А., Казьмина Е.А., Кашина А.Н., Синенко И.А., Васильева Е.С. //Астраханский край: История и современность: Мат-лы Всеросс. научно-практич. конф. 26-27 ноября 1997 года. Астрахань: Изд-во Астраханского гос. пед. ун-та, 1997. С. 243-244.

51. Алыков Н.М., Клементьева А.В., Алыкова Т.В. //III Всеросс. конф. «Эколого-биологические проблемы Волги и Северного Прикаспия» Астрахань, 4-6 октября 2000 г. Астрахань: Изд-во Астр. гос. пед. ун-та, 2000. С. 15.
52. Алыкова Т.В. //Матер. IV Всеросс. конф. «Эколого-биологические проблемы Волги и Северного Прикаспия». Астрахань 4-6 октября 2001. Астрахань: Изд-во Астраханского гос. пед. ун-та, 2001. С. 46.
53. Алыков Е.Н., Дедков Ю.М. //Матер. IV Всеросс. конф. «Эколого-биологические проблемы Волги и Северного Прикаспия». Астрахань: Изд-во Астраханского гос. пед. ун-та, 2001. С. 26.
54. Алыков Н.М., Васильев В.А. //Тез. докл. III Всеросс. конф. «Экоаналитика-98» с междунар. участием, Краснодар, 1998. Краснодар: Кубанский ун-т, 1998. С. 170-171.
55. Alykov N.M., Titova O.L. Preconcentration and spectrophotometric determination of aminoglycoside antibiotics //International congress on analytical chemistry. Moscow, Russia, June 15-21. 1997. Abstract. V. 2. P. 39.
56. Alykov N.M., Alykova T.V., Vasilieva E.S., Pashenko K.P. //Ecological Congress, Int. J. 2000. V. 3. № 2. P.21-23.
57. Алыков Н.М., Алыкова Т.В., Васильева Е.С., Пащенко К.П. //Естественные науки. 1999. № 1. С. 12.
58. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел /Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986.
59. Алыкова Т.В. // Естественные науки. Журн. фундам. и прикл. иссл. 2002. № 4.
60. Алыков Н.М., Алыкова Т.В. Аналитическая химия объектов окружающей среды. Астрахань: Изд-во Астраханского гос. пед. ун-та, 1999.
61. Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. Химия, 1989.

ГЛАВА IV. СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Для определения фенолов в объектах окружающей среды используют практически весь арсенал физико-химических методов анализа [1-4]. Вместе с тем, одним из важнейших методов определения фенолов является фотометрический, основанный на образовании интенсивно окрашенных при взаимодействии с фенолами диазотированных *n*-нитроанилина или сульфаниловой кислоты [4]. Увеличение чувствительности методик определения фенолов может быть достигнуто их экстракционным или сорбционным концентрированием и дальнейшим фотометрированием продукта восстановления в щелочной среде с Mn (VII) до Mn (VI) в присутствии следов фенолов [5]. Для сорбционного концентрирования фенолов из различных объектов исследования нами выбран сорбент С-1. В данной главе обсуждаются не только проблемы определения фенолов в объектах окружающей среды, но также и вопросы влияния фенолов на живые организмы. Задача здесь простая – для чего таки нужно определять фенолы? Впервые в экологической литературе эта проблема освещена в [6].

4.1. Общие сведения о воздействии фенолов на живые организмы

Фенол и его производные – это основные загрязнители природных объектов, которые относят к соединениям второго класса опасности, то есть это вещества, попадание которых в организмы человека, животных и растений может вызвать необратимые изменения. Фенолы разнообразны по химическому строению. Это могут быть как монофункциональные вещества, так и полифункциональные, например, просто фенолы, нитрофенолы, аминифенолы, галогензамещенные.

Химические свойства фенолов определяются, с одной стороны, наличием в них гидроксильной группы с весьма подвижным атомом водорода, а с другой – фенильным радикалом с его характерными ароматическими свойствами. Вследствие взаимодействия электронной пары атома кислорода гидроксильной группы с π -электронами ароматического ядра фенолы обладают повышенными кислотными свойствами. Наличие такого взаимодействия подтверждается тем, что дипольный момент фенола ($\mu=1,4D$) значительно меньше дипольных моментов алифатических спиртов (для метилового спирта $\mu=1,69D$), в молекулах которых такое смещение электронной плотности в направлении от атома кислорода к углеродным атомам ничем не может быть вызвано из за отсутствия π -связей. Смещение электронной плотности в направлении от атома кислорода к углеродному атому бензольного ядра усиливает тенденцию атома водорода гидроксильной группы фенола к отщеплению в виде протона и образованию фенолят-иона. Благодаря этому фенолы являются слабыми кислотами и константа диссоциации фенола $K=1,7 \cdot 10^{-10}$, т.е. она в 10^6 раз выше, чем у воды. Большая группа промышленных ядов, относящихся к ароматическим нитропроизводным (динитрофенолы, нитроортокрезол, пентахлорфенол, динитробутилфенол и другие), осуществляет воздействие на ферментативные системы организма человека и животных, разобщая дыхание и фосфорилирование, вызывает нарушение процессов накопления энергии в макроэргических связях АТФ. Действие фенолов на растения связано с ингибированием биосинтеза хлорофилла в листьях.

Учеными различных стран рассматривается проблема, связанная с воздействием фенолов и их производных на различные функциональные органы живых организмов. Некоторые из этих наиболее острых проблем освещены ниже.

4.1.1. Биохимические основы действия фенолов на структурные элементы живых организмов

В числе различного рода исследований изучалось стимулирующее действие фенолов на неферментативное окисление НАД•Н и показана способность фенолов и некоторых его производных выступать в роли акцепторов электронов и повышать скорость их переноса от НАД•Н на феррицианид или на феррицитохром с. Свободный фенол примерно в 10 раз повышает скорость переноса электронов на феррицианид (константа скорости реакции увеличивается с 0,09 до $1,02 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$). Стимулирующий эффект фенола значителен при pH 9, в связи с чем предполагается участие в этом процессе фенолят-иона [6-8].

Для изучения действия фенола и бензола проводился обмен этих компонентов в макрофагах *in vitro*, в результате чего установлено, что бензол может влиять на гемопоэз, повреждая строму костного мозга. Параллельно также было показано, что бензол и его метаболиты подавляют синтез РНК, причем эффект их действия зависит от концентраций компонентов. Подавление синтеза РНК на 50 % происходит при обработке организма $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором бензола и $2,5 \cdot 10^{-3}$ М раствором фенола. Бензол подавляет синтез РНК, блокируя транспорт Urd в макрофагах, а фенол подавляет синтез РНК за счет образования ковалентно-связывающихся лигандов [9]. Кроме того установлено, что подавление синтеза РНК под влиянием бензола и фенола приводит к нарушению синтеза факторов роста, необходимых для гемопоэза. В опытах *in vitro* изучалось связывание фенола и пентахлорфенола меченых C^{14} с белками плазмы крови крыс Спрэг-Дуули и радужной форели. Связывание этих химических соединений белками плазмы крови крысы (при 25°C) определено равным в среднем 34,0 % и 99,52 %, а белками плазмы крови форели (при 11°C) – 41,6 % и 99,39 %, соответственно. Предполагается, что при связывании изученных веществ с белками плазмы крови происходит гидрофобное взаимодействие [10].

Многие мутагенные, канцерогенные и канцеростатические вещества способны непосредственно разрушать ДНК. Для выяснения механизма спонтанного канцерогенеза было исследовано разрушение ДНК под влиянием полифенолов, аминифенолов и дифениламинов [11].

Произведен анализ влияния замещенных фенолов на мембранные характеристики лецитиновых липосом. Методом равновесного диализа для ряда замещенных фенолов измеряли коэффициент распределения между водой и лецитиновыми липосомами и оценивали влияние фенолов на пассивную проницаемость мембран липосом. При анализе влияния стericеских и электронных характеристик заместителя в молекуле фенола на величину коэффициента распределения и проницаемость липосом было установлено, что фенолы вызывают повышение проницаемости мембраны и эффект возрастает с увеличением коэффициента распределения и размера заместителя в молекуле фенола [12].

Известны работы по изучению проницаемости фенола через жидкую мембрану из поверхностно-активных веществ (ПАВ), где предложена применимая к различным условиям модель переноса фенола сквозь жидкие искусственные мембраны. Перенос фенолов из внешней водной фазы во внутреннюю происходит через 5 стадий. Во внутренней водной фазе фенол переносится по механизму облегченной диффузии. Эти процессы описываются уравнениями диссоциации и баланса масс, а также нестационарным уравнением диффузии. Экспериментальные результаты по проницаемости фенолов в перемешиваемом сосуде сравнивали с результатами, полученными численным решением модельных уравнений. Отмечено хорошее согласие между ними как при использовании разных ПАВ, так и в различных экспериментальных условиях [13].

Обнаружено, что часто применяемая для инактивации гидролитических ферментов в препаратах клеточных стенок обработка смесью фенола, уксусной кислоты и воды (2:1:1) сопровождается увеличением растворимости пектина, а также уменьшением содержания Ca^{2+} на 35-50 % [14].

Изучено влияние нативных и окисленных фенольных соединений на активность мембранно-связанной β -глюкоксидазы. Установлено, что катехин, эпикатехин, хлорогеновая и кофейная кислоты ингибируют глюкоксидазу в концентрации $5 \cdot 10^{-6}$ мкМ, пирокатехин, тирозин, тирамин – $1 \cdot 10^{-6}$ мкМ, пирогаллол и галловая кислота – в концентрации $0,01 \cdot 10^{-6}$ мкМ, при этом ингибирование окисленными фенолами оказалось необратимым. Предполагается, что в процессе инактивирования происходит связывание SH-групп фермента окисленными фенольными соединениями [15].

4.1.2. Воздействие фенолов на организм животных и ростовые функции растений

В отношении действия фенола на функции спинного мозга показано, что совместное введение мышам фенола (75 мг/кг) и гидрохлорид (25-75 мг/кг) в течение 12 дней приводит к поражению спинного мозга. В других исследованиях были получены данные по поводу эстрогенного действия фенолового красного на ответ клеток гипофиза крысы на гонадолиберин. При этом показано, что феноловый красный стимулирует секрецию лютропина, а так же подавляет действие эстрадиола на секрецию лютропина [16]. Помимо этого производилось сравнение скорости проникновения галогенированных фенолов через жабры рыб в пресной и морской воде. Показано, что при pH 6, когда галогенированные фенолы находятся в неионизированной форме, скорости их проникновения через жабры радужной форели в пресной воде выше, чем в морской. При pH 9, когда эти фенолы частично присутствуют в ионизированной форме, различия в проникновении их через жабры рыб в пресной и морской воде не наблюдалось. На основании этих исследований был сделан вывод: поскольку pK_a для большинства галогенированных фенолов ниже 8, они должны быть ионизированы в морской воде и, следовательно, в меньшей степени проникать в организм рыб, чем в пресной [17].

Известно, что вещества фенольной природы также могут значительно подавлять ростовые и формообразовательные процессы у растений. Делается предположение, что фенолы, как сильные окислители, окисляют липидную или белковую составляющие мембраны, что отражается на ферментативной активности. Изучены соединения и их качественный состав, распределение в тканях листьев кукурузы и проверено их действие на активность НАДФ (маликэнзима *in vitro*). Установлено, что 30 % фенольных соединений в зеленых листьях локализованы в тканях обкладки, 70 % – в тканях мезофилла. Полное ингибирование действия фермента наблюдалось при концентрациях фенольных соединений мезофилла 2 мг/см^2 , а обкладки – не менее 5 мг/см^2 [18-20].

Изучено влияние фенольных соединений на фосфолипазную активность препарата растительной цитоплазматической мембраны. В качестве модели растительной мембраны здесь используется препарат из покоящихся и проросших клубней картофеля. Установлено, что *n*-оксибензойная и *n*-кумаровая кислоты, флоризин и суммарный препарат фенолов подавляют АТФ-азную активность препарата. В других исследованиях оценивается влияние фенолкарбоновых кислот на содержание хлорофилла и поглощение ионов проростками вины китайской. Обработка проростков этого растения сиреневой, кофейной или пирокатеховой кислотами вызывала в большинстве случаев снижение содержания хлорофилла *a*, отношения хлорофилл *a*/хлорофилл *b*, а так же поглощения N, P, K, Fe и Mo. Сиреневая и пирокатеховая кислоты ингибировали поглощение Ca проростками. В большинстве случаев уменьшение сухой массы проростков сопровождалось снижением в них содержания хлорофилла и уменьшением поглощения ионов [21-23].

Показано, что *o*-фенилфенол индуцирует рак мочевого пузыря и почек у крыс F-344. При участии монооксигеназной системы печени *o*-фенилфенол превращается в фенилгидрохинон, играющий важную роль в канцерогенезе крыс. При изучении хроноксигенного действия фенолов на мышей, установлено, что чувствительность к его токсическому действию зависит от времени введения и сильнее выражена в ночные и вечерние часы [23-24].

4.1.3. Влияние фенолов на организм человека

Были изучены метаболиты амитриптилина в моче с целью идентификации фенолов, для чего у физически здоровых лиц с выраженной депрессией после продолжительного лечения амитриптилином (125-200 мг в день) изучали метаболизм с помощью адсорбции на полистироле. У всех обследованных лиц были идентифицированы 2 изомера – дигидроксисоединения. Фенолы, а так же 1,2-дигидродиол, производный натриптилина, обнаруживались систематически [25].

При анализе воды озера и питьевой воды на юге Финляндии был обнаружен хлорфенол в повышенной концентрации. Количество потребляющих такую воду включало 3500 человек. Саркомы мягких тканей и не-Ходжкин лимфомы встречались в опытной группе чаще, чем в контроле. Методом «случай – контроль» при анализе злокачественных новообразований: толстой кишки, мочевого пузыря, мягких тканей, лимфом и лейкозов найдено значительное увеличение случаев раковых заболеваний у лиц, употребляющих рыбу из данного озера [26].

Выявлено губительное влияние фенолфталеина, содержащегося в лекарственных препаратах, на организм человека, проявляющийся в развитии массивного некроза печени, приводящего к смерти. По мнению авторов, повреждения печени, почек, развитие комы, отек легких, морфологические изменения сердца и скелетных мышц связаны с токсическими эффектами фенолфталеина [27].

4.1.4. Биодegradация фенольных соединений

Ряд исследований посвящен влиянию микроорганизмов на биодegradацию фенольных соединений. В колонке с псевдосжиженным слоем исследовали адсорбцию смешанной культуры бактерий, способной разрушать фенол в сточных водах на частицах из различного материала: активного угля, антрацита, песка, глинистого сланца. Лучше всего адсорбция проходила на активном угле. Данный процесс описывается изотермой Лэнгмюра с максимальным содержанием ($5,48 \cdot 10^{-3}$ г) сухих клеток на 1 г носителя. Адсорбция необратима за счет химического связывания или промежуточного синтеза связывающих экзополимеров, хорошо видимых при сканирующей электронной микроскопии на поздних стадиях роста. Активно растущие культуры адсорбируются быстрее и более интенсивно, чем культуры в стационарной фазе или в фазе покоя [28]. В этом плане также изучена возможность удаления из водных растворов фенола, *n*-хлорфенола сорбцией на активном угле в сжиженном слое при различных скоростях потока и концентрациях сорбируемых веществ. Выяснено, что коэффициент внешнего массопереноса зависит от размера частиц активного угля. Полученные равновесные изотермы проанализированы в рамках теории Лэнгмюра [29].

Рассматривается вопрос очистки загрязненных стоков микробиологическим путем. В частности, изучается биодegradация фенола и глюкозы, употребляемых в качестве источников углерода гетерогенными популяциями микроорганизмов. В присутствии фенола эти микроорганизмы демонстрировали лаг-период в процессе своего роста при использовании глюкозы в качестве источника питания. Скорость потребления фенола в системе практически не зависит от концентрации присутствующей глюкозы. Помимо этого, исследованы процессы потребления глюкозы при избыточной нагрузке микроорганизмов фенолами [30].

Описано влияние на биодegradацию фенола адаптации активного ила путем постепенного повышения концентрации фенола. Адаптированный ил деградирует фенол быстрее (14 мг/дм^3 в день), чем неадаптированный ($8,8 \text{ мг/дм}^3$ в день). При резком повышении концентрации фенола адаптированные микроорганизмы растут без изменений, вплоть до концентрации фенола 500 мг/дм^3 , а для неадаптированных микроорганизмов наблюдается резкое замедление роста. Наибольшей способностью деградировать фенол обладают *Pseudomonas*

sp. и *Arthrobakter* sp. При изучении скорости биодegradации фенола активным илом, инкубированным с высокими (≈ 100 мг/дм³) и следовыми концентрациями фенола показано, что ил с высокими концентрациями фенола меньше ингибировался хлорфенолами с незамещенным *o*-положением. Если биодegradацию фенола проводили в присутствии хлорфенолов с *OH*-группой в *o*-положении, ингибирующий эффект возрастал с ростом числа атомов хлора и увеличением липофильности и электрофильности хлорфенолов [31].

Смешанные микробактериальные культуры, изолированные из озерной воды в ареоле Северной Каролины после длительной адаптации в жемостате к аминокислотам, углеводам и другим природным органическим субстратам, применили для биодegradации ¹⁴C-меченых монозамещенных фенолов – *m*-крезола, *m*-аминофенола, *n*-хлорфенола. Смешанная микробактериальная культура, адаптированная к возрастающим уровням природных субстратов (от 100 до 1000 мкг/дм³), более активно разрушала монозамещенные фенолы, чем неадаптированная культура [32-33].

Изучена возможность использования биоценоз *P. putida* ATCC 11172 для дegradации фенола в сточных водах. Сообщается, что это повышает эффективность процесса при низких концентрациях фенола (0,5 г/дм³) [34].

Описан механизм действия фенольных антиоксидантов на сохранение пищи. Показано, что наряду с предотвращением аутоокисления, ряд антиоксидантов выполняют антимикробную функцию. Здесь же приведены требования безопасности к антиоксидантам и основные классы химических соединений, используемых в качестве антиоксидантов [35-36].

Таким образом, фенолы оказывают довольно сильное отрицательное воздействие на функционально важные структурные элементы живых организмов, губительно влияя на белковый обмен, мембранные характеристики различных органов человека, функции спинного мозга, а так же вызывая злокачественные опухоли. Все вышесказанное свидетельствует в пользу того, что требуется постоянный контроль над содержанием фенолов в различных объектах окружающей среды.

4.2. Сорбционные методы концентрирования с целью дальнейшего определения фенолов в объектах окружающей среды

Среди различных методов концентрирования малых содержаний веществ сорбционный метод получил широкое применение. Он продолжает развиваться благодаря исследованию уже известных и внедрению новых перспективных сорбентов и соответствующего аппаратного оформления [37-44]. Активные угли [45] достаточно хорошо сорбируют растворенные в воде органические вещества, однако необратимая сорбция и неидентичность сорбируемых и десорбируемых веществ в некоторых случаях ограничивают их применение. Наряду с перспективными пористыми полимерными сорбентами и силикагелями разработаны лишённые характерных для активных углей недостатков синтетические термические сажи (карбопаки), углеродные молекулярные сита (карбоксив, сферикарб), которые широко используются для концентрирования разнообразных органических микропримесей из воды [46-50].

В качестве сорбентов для фенолов используют не только активные угли [45, 51, 52], а также кремнеземы, в том числе модифицированные [53, 54], иониты, макропористые полимерные сорбенты [55-57] и пенополиуретаны [58-60].

В последние годы большое внимание уделяется исследованиям по перемещению и трансформации фенольных соединений. В частности, в лабораторных условиях проводили эксперименты по адсорбции и разложению фенола с использованием мелкого песка. В увлажненном песке возможно активное биологическое разложение фенола, при этом скорость разложения намного больше в аэробных условиях, чем в анаэробных, однако, присутствие в воде других органических веществ снижает скорость разложения фенола [61].

Показана эффективность использования процесса адсорбции с гранулированным активированным углеродом для очистки сточных вод, содержащих фенол, формальдегид и метанол. При нагрузке 0,3 г загрязняющих веществ на 1 г гранулированного активированного углерода эффективность удаления фенола составляла 99 % [62].

В литературе обсуждаются также известные сорбционные системы на основе гидрофильных и гидрофобных сорбентов. Во многих схемах для определения фенольных соединений предлагается использование последовательной колоночной хроматографии с Al_2O_3 . В других случаях с использованием пенополиуретанов разработаны методики определения до 0,001 мкг/см³ фенолов в сточных водах в виде 4-нитрофенил-азосоединений.

Изучен механизм выделения фенолов с помощью пенополиуретана в присутствии и в присутствии алкиламинов и некоторых неорганических солей [63, 64].

Известны методики концентрирования фенолов на пенополиуретане и их определение с использованием фотометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Показано, что предварительное концентрирование фенола и крезолов в виде азосоединений позволяет понизить их предел обнаружения в 100 - 200 раз и повысить селективность разделения крезолов, которые (в виде исходных соединений) невозможно разделить методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии [65-67].

Разработана методика определения летучих с водяным паром фенолов в пробах природной, питьевой и очищенной сточной вод с использованием жидкостного хроматографа с насадочной колонкой, предусматривающая отбор пробы на фильтр с полисорбом С, импрегнированным пентилацетатом. Пробоподготовка основана на свойстве фенолов в кислой среде переходить из водной фазы в органическую, в щелочной – из органической в водную фазу [68]. Помимо этого известна методика такого же суммарного определения фенолов в тех же объектах, но с использованием фотоколориметрического метода в диапазоне концентраций 0,5-5,0 мкг/дм³. Определение основано на предварительном экстракционно-сорбционном концентрировании летучих с водяным паром фенолов путем их сорбции из большого объема воды полисорбом С, обработанным смесью трибутилфосфата, ундецилового спирта и нонана (3:1:6), и последующей десорбции фенола в малый объем смеси растворов NaCl и NaOH. Содержание фенолов в пробе после десорбции находят фотометрически [69, 70].

4.3. Изучение адсорбции фенолов на сорбенте С-1

Сорбенты группы С и СВ – это продукты нехимической переработки опок Астраханской области. Ранее нами были изучена сорбция фенолов сорбентом СВ-1 из водных растворов, воздуха и почв [71]. Вместе с тем, в чисто эколого-химическом анализе фенолов использование СВ-1 в ряде случаев затруднительно из-за высокой распыляемости сорбента и содержания в нем, хоть и в следовых количествах, сульфидной серы. Сорбенты группы С – это высокопористые поглотители, имеющие значительную удельную поверхность (например, С-1 – 500 м²/г, С-2 – 300 м²/г, С-10 – 100 м²/г). Технология получения сорбентов группы С из опок Астраханской области исключает наличие даже остаточных количеств восстановителей в них. Это особенно важно для тех случаев, когда необходимо проведение индикаторных реакций для определения фенолов и различных органических соединений, содержащих в своей структуре фенолы. Например, широко используется реакция восстановления Mn(VII) до Mn(VI), при которой красно-фиолетовая окраска раствора переходит в зеленую. С помощью этой реакции определяют различные физиологически активные вещества, способные окисляться перманганатом в щелочной среде. Эта реакция может быть также использована и для количественного определения фенолов.

Реагенты и аппаратура. Растворы фенолов (фенол, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, галловая кислота, ксиленол, тимол, о-, м-, п-хлорфенолы, о-, м-, п-нитрофенолы, 2-хлор-4-нитрофенол, 2,4-дихлорфенол, 1-нафтол, 2-нафтол, о-оксифенинолин, фенолфталеин, тимолфталеин, крезолфталеин, некоторые другие фенольные соединения).

Буферные аммонийно-ацетатные растворы с рН от 3 до 11 с ионной силой 0,1; системы с иными значениями рН приготавливали из HCl и NaOH соответствующих разбавлений. Ионная сила поддерживалась постоянной введением в растворы хлорида калия.

p-Нитроанилин, нитрит натрия, кислота хлороводородная, гидроксид натрия, перманганат калия – реактивы квалификации ч, х.ч. или для лабораторных работ.

Сорбент С-1. Посуда лабораторная.

Фотозлектроколориметр КФК-3-МП, спектрофотометр СФ-46, иономер И-130.

4.3.1. Изучение влияния рН на адсорбцию фенолов сорбентами группы С

Приготавливают серию растворов какого-либо фенола с концентрацией $4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ и рН от 1 до 13. Общий объем раствора составляет 50 см³. Отбирают по 5 см³ каждого из растворов, вносят в них по 5 см³ смеси, состоящей из 3 см³ 1 М раствора NaOH и 2 см³ 0,01 Н раствора KMnO₄. Через 1 мин (достаточно точно) измеряют оптическую плотность каждого из растворов при 640 нм в кювете толщиной 2 см относительно щелочного раствора KMnO₄ (к 3 см³ раствора NaOH вносят 2 см³ KMnO₄ и доводят объем до 10 см³).

Следует отметить, что в зависимости от фенола и его концентрации время индукции может быть различным, оно определяется экспериментально по кинетике формирования изумрудно-зеленой окраски раствора без признаков помутнения или каких-либо видимых изменений.

В оставшиеся растворы вносят по 5 г сорбента (например, С-1), встряхивают 5 мин, дают отстояться, центрифугируют 10 см³ слегка осветленной верхней части раствора, далее в 5 см³ центрифугата вносят 5 см³ щелочного раствора перманганата калия. Через 1 мин. измеряют оптическую плотность раствора при 640 нм в кювете толщиной 1 см относительно щелочного раствора KMnO₄. По результатам измерения оптических плотностей растворов до и после сорбции строят графики в координатах «оптическая плотность – рН» (рис. 4.1.–4.2). Данные для рис. 4.2 получены по собственному поглощению красителей в видимой области.

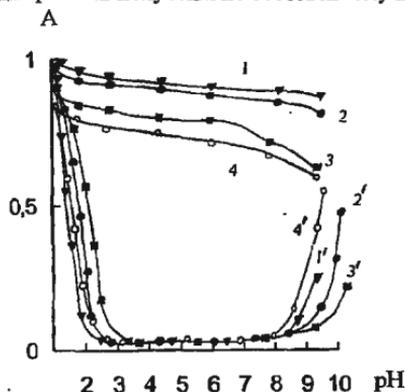


Рис. 4.1. Влияние рН на адсорбцию фенолов сорбентом С-1. Т=295 К: 1, 1' – фенол, пирокатехин, резорцин, ксиленол, тимол до и после сорбции; 2, 2' – пирогаллол, галловая кислота, хлорфенол, 2-хлорфенол до и после сорбции; 3, 3' – о-, м-нитрофенол, 2,4-дихлорфенол, 2-хлор-4-нитрофенол, до и после сорбции; 4, 4' – 1-нафтол, 2-нафтол до и после сорбции

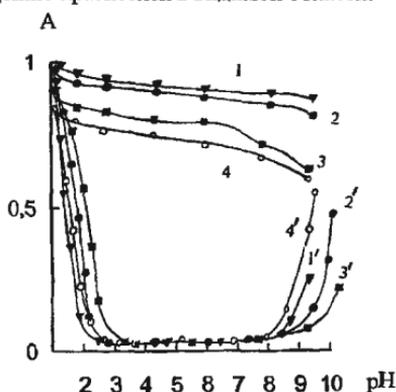


Рис. 4.2. Влияние рН на сорбцию фенолосодержащих органических соединений из водных растворов: 1, 1' – кристаллический фиолетовый до и после сорбции ($\lambda=600$ нм); 2, 2' – феноловый красный до и после сорбции ($\lambda=440$ нм); 3, 3' – пирокатехиновый фиолетовый до и после сорбции ($\lambda=430$ нм). кювета 1 см; Т=295 К

Как видно из результатов, приведенных на рис. 4.1 и 4.2, сорбент С-1 эффективно поглощает фенолы и их производные в широком диапазоне рН. Вопрос об уникальности интервала сорбции различных веществ сорбентами группы СВ (и С) обсуждался в работе [72]. Показано, что в данном случае речь идет о сложной кристаллической структуре, основой которой являются SiO_2 и Al_2O_3 , для которых величина рН изоэлектрического состояния находится в пределах от 1,2 (SiO_2) до 8,5 (Al_2O_3). Именно этот интервал рН характерен для адсорбции сорбентами СВ и С для самых различных веществ.

Для дальнейшей работы был выбран интервал рН от 5,8 до 6,3.

4.3.2. Изотермы сорбции фенолов на С-1

Изотермы сорбции фенолов в статическом режиме изучены при рН от 5,8 до 6,3. Для выполнения работы приготавливали по 50 см^3 растворов фенолов с концентрациями 0, $1 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-5}$, $6 \cdot 10^{-5}$, $8 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-4}$, $8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Отбирали по 5 см^3 от каждого раствора, вносили 5 см^3 щелочного раствора перманганата и измеряли оптические плотности, как в пункте 4.3.1. По полученным данным строили градуировочный график в координатах «оптическая плотность – концентрация», эти графики использовали для дальнейшей работы.

В оставшиеся растворы вносили по 5 г сорбента, встряхивали 10 мин, отстаивали, отбирали 10 см^3 осветленной фракции и центрифугировали. Отбирали 5 см^3 центрифугата, вносили туда 5 см^3 щелочного раствора перманганата и через 1 минуту измеряли оптическую плотность раствора, как это описано в пункте 4.3.1.

Расчитывали равновесные концентрации фенолов в растворах после сорбции, для чего использовали градуировочные графики, построенные по результатам предыдущих опытов.

Сорбцию (моль/кг) оценивали через величины исходной ($C_{\text{исх}}$), равновесной [С] концентраций фенола и массы сорбента m:

$$A = \frac{C_{\text{сорб}}}{m} = \frac{(C_{\text{исх}} - [C]) \cdot V}{m},$$

где $C_{\text{сорб}}$ – количество сорбированного вещества (моль); V – объем раствора (дм³).

Результаты опытов и расчеты позволили построить изотермы сорбции фенолов и их производных на С-1 (опыты проводились при температурах $T_1=278 \text{ К}$, $T_2=295 \text{ К}$, $T_3=315 \text{ К}$). Изотермы сорбции некоторых фенолов на сорбенте С-1 при различных температурах приведены на рис. 4.3–4.9.

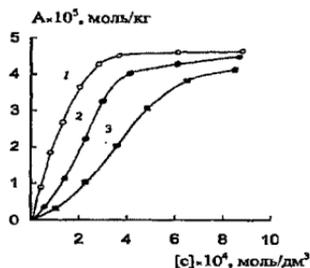


Рис. 4.3. Изотермы сорбции фенола сорбентом С-1: 1– 278 К; 2– 295 К; 3– 315 К

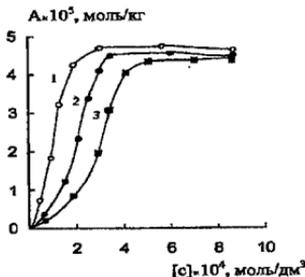


Рис. 4.4. Изотермы сорбции пирокатехина сорбентом С-1: 1– 278 К; 2– 295 К; 3– 315 К

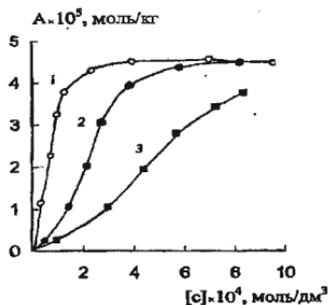


Рис. 4.5. Изотермы сорбции резорцина сорбентом С-1. 1—278 К; 2—295 К; 3—315 К

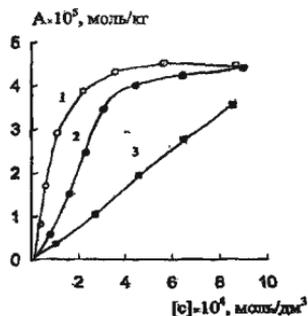


Рис. 4.6. Изотермы сорбции гидрохинона сорбентом С-1: 1—278 К; 2—295 К; 3—315 К

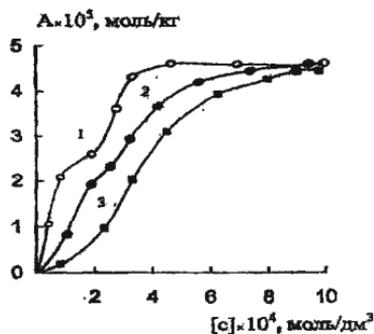


Рис. 4.7. Изотермы сорбции 2-хлорфенола сорбентом С-1. 1—278 К; 2—295 К, 3—315 К.

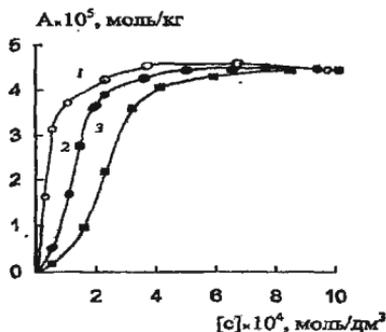


Рис. 4.8. Изотермы сорбции 2,4-дихлорфенола сорбентом С-1. 1—278 К; 2—295 К, 3—315 К

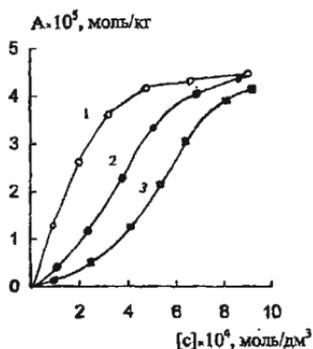


Рис. 4.9. Изотермы сорбции 2,4-динитрофенола сорбентом С-1: 1—278 К; 2—295 К, 3—315 К.

Как видно из рис. 4.3-4.9, для фенолов на сорбенте С-1 наблюдается Ленгмюровская сорбция (изотермы относятся к S-типу). Это означает, что если построить изотерму сорбции в координатах « сорбция⁻¹ – равновесная концентрация⁻¹ », то прямая отсекает от вертикальной оси отрезок, численно равный 1/A_∞, где A_∞ - предельная сорбция сорбата сорбентом. Тангенс угла наклона прямой равен 1/A_∞·K, где K – константа сорбции в уравнении Ленгмюра:

$$A = A_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + KC}$$

(A – сорбция, C – равновесная концентрация).

Так как изучение сорбции проводится при температурах T₁, T₂, T₃, то можно рассчитать константы сорбции K₁, K₂, K₃, а по ним – изменение энтальпии (ΔH) и изобарно-изотермического потенциала (ΔG) процесса сорбции:

$$\Delta H = \frac{R \cdot T_i \cdot T_k \cdot \ln \frac{K_k}{K_i}}{T_k - T_i}$$

$$-\Delta G = R \cdot T \cdot \ln K.$$

Зная ΔH и ΔG можно рассчитать изменение энтропии сорбционного процесса ΔS:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

Обычно расчет ΔG и ΔS проводят для стандартной температуры (295 К).

По данным рис. 4.3 – 4.9 были рассчитаны A_∞, K₁, K₂ и K₃, ΔH, ΔG и ΔS процессов адсорбции фенолов на сорбенте С-1. Результаты расчетов приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

**Основные характеристики сорбции фенолов сорбентом С-1
из водных растворов**

Представитель фенолов	Константы сорбции			ΔH, кДж/моль	ΔG ₂₉₅ , кДж/моль	ΔS ₂₉₅ , Дж/мол	A _∞ , мг/г
	K ₂₇₈	K ₂₉₅	K ₃₁₅				
Фенол	21,5	17,5	10,0	15,06	7,01	70	10,0
Пирокатехин	25,0	19,5	11,5	15,28	7,28	80	12,0
Резорцин	15,5	10,0	7,5	14,28	5,64	70	9,0
Гидрохинон	20,5	15,5	10,5	13,6	6,72	70	11,0
1-Нафтол	32,0	25,5	17,5	11,84	7,93	70	18,5
2-Нафтол	30,0	24,0	18,0	10,05	7,79	60	18,0
2-Хлорфенол	35,5	25,5	20,2	11,09	7,93	60	25,0
2,4-Дихлорфенол	37,0	26,5	18,5	13,64	8,03	70	26,0
2-Нитрофенол	31,5	24,5	17,5	11,56	7,84	70	21,5
4-Нитрофенол	31,5	24,5	17,0	12,34	7,84	70	22,5
2,4-Динитрофенол	25,5	17,5	12,7	13,71	7,01	70	20,5
2-Хлор-4-Нитрофенол	28,5	21,5	15,5	11,98	7,52	70	18,5
Фенолфталеин	35,5	26,5	19,5	11,79	8,03	70	25,0
К ₁ -золфталейн	37,5	25,7	21,5	10,94	7,95	60	24,0
Тимолфталеин	39,5	28,5	21,5	11,97	8,21	70	24,0
Феноловый красный	33,5	26,5	21,5	5,68	8,03	50	26,2

Результаты, приведенные в табл. 4.1, свидетельствуют о высокой сорбционной емкости С-1 по отношению к фенолам. Сорбция сопровождается образованием непрочных связей (адсорбционных комплексов), что видно из величин ΔH сорбции. По видимому, преобладающий вид взаимодействия – образование водородных связей по гидроксильным группам фенолов и силанольными группами сорбента, однако это утверждение еще требует дополнительных доказательств, например изучения кинетики сорбции.

4.3.3. Кинетика сорбции фенолов сорбентом С-1

Схема исследований общая для всех вариантов статической сорбции. В колбу емкостью 500 см^3 , которую термостатировали ($T_1=278$, $T_2=295$, $T_3=315 \text{ К}$) вносят раствор какого-либо фенола и доводят объем раствора до 500 см^3 . При этом концентрация фенола устанавливается равной $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$.

Отбирают 5 см^3 исходного раствора, проводят индикаторную реакцию с перманганатным щелочным раствором, фотометрируют при 640 нм . Получают данные для начала реакции ($\tau=0$).

В оставшийся раствор вносят 20 г сорбента, одновременно включают секундомер, смесь быстро перемешивают и отбирают пробы через $5, 10, 15, 20, 30, 60, 100 \text{ с}$, далее – через $2, 3, 4, 5, 10, 60 \text{ мин}$. Пробы (по 10 см^3) быстро центрифугируют, отбирают 5 см^3 центрифугата, также проводят индикаторную реакцию и фотометрируют при 640 нм .

По результатам измерений строят изотермы кинетики сорбции для $278, 295$ и 315 К . Изотермы кинетики сорбции некоторых фенолов приведены на рис. 4.10–4.13.

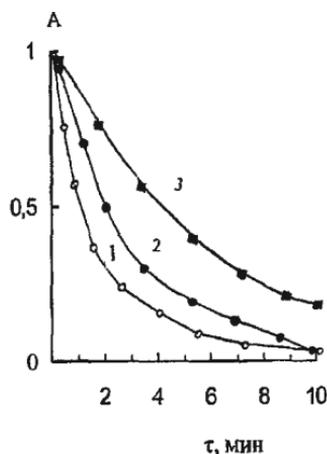


Рис. 4.10. Изотермы кинетики сорбции фенола на сорбенте С-1 из водных растворов: 1–278 К; 2–295 К; 3–315 К

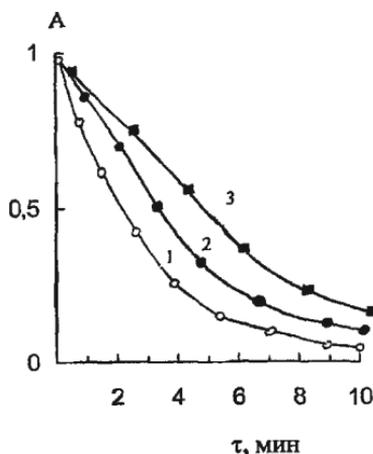


Рис. 4.11. Изотермы кинетики сорбции пирокатехина на сорбенте С-1 из водных растворов: 1–278 К; 2–295 К; 3–315 К

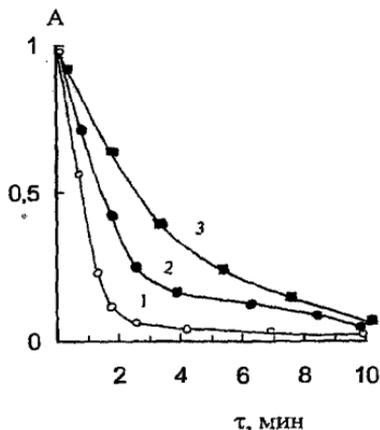


Рис. 4.12. Изотермы кинетики сорбции 2,4-дихлорфенола на сорбенте С-1 из водных растворов: 1– 278 К; 2– 295 К; 3– 315 К

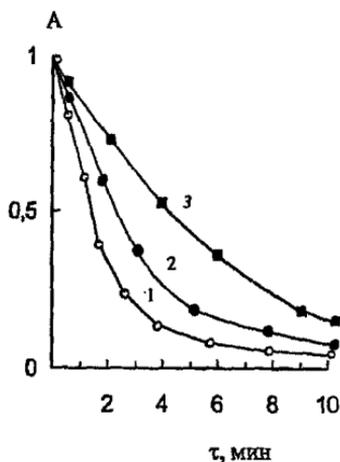


Рис. 4.13. Изотермы кинетики сорбции 2,4-динитрофенола на сорбенте С-1 из водных растворов. 1– 278 К; 2– 295 К; 3– 315 К.

Так как сорбция представляет собой односторонний процесс, подчиняющийся кинетическому уравнению первого порядка, то можно рассчитать константу сорбции:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_0 - x},$$

где C_0 – предельная концентрация (в нашем случае – исходная) сорбата, о ней можно судить по максимальной величине оптической плотности $A_{пр}$ (при $\tau=0$); x – концентрация вещества в момент времени τ , о ней можно судить по величине оптической плотности A_i ; $(C_0 - x)$ – убыль концентрации вещества за время τ , эта величина эквивалентна $(A_{пр} - A_i)$.

Были рассчитаны константы скоростей сорбции K_{278} , K_{295} и K_{315} .

По графикам Аррениуса в координатах « $\ln K - T^{-1}$ » были рассчитаны величины энергии активации кинетики сорбции ($E_{акт}$):

$$E_{акт} = -R \cdot tg \varphi,$$

где $tg \varphi$ – угловой коэффициент прямой.

Прямая отсекает от вертикальной оси отрезок, численно равный логарифму предэкспоненциального фактора ($\ln PZ_0$) в уравнении Аррениуса:

$$k = PZ_0 \cdot e^{-E_{акт}/RT}$$

С использованием уравнения Эринга $\ln PZ_0 = 10,36 + \ln T + \frac{\Delta S^\#}{R}$ были рассчитаны изменения энтропии образования активированного комплекса на сорбенте ($\Delta S^\#$).

Результаты расчетов $E_{акт}$ и $\Delta S^\#$ для адсорбции фенолов на сорбенте С-1 приведены в табл. 4.2.

**Величины термодинамических функций кинетики
адсорбции фенолов сорбентом С-1**

Вещество	Константы скоростей сорбции ($K \cdot 10^4$)			$E_{\text{акт}}$ кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/моль·К (при 295К)
	K_{278}	K_{295}	K_{315}		
Фенол	2,5	1,10	0,85	21,5	35,5
Пирокатехин	2,80	1,25	1,15	17,50	27,2
Резорцин	2,35	1,10	0,95	17,82	27,4
Гидрохинон	2,50	1,15	0,80	22,41	37,2
2-Хлорфенол	1,95	1,35	0,90	15,21	21,5
2,4-Дихлорфенол	2,10	1,35	0,95	15,60	22,0
2-Нитрофенол	2,05	1,20	0,85	17,32	27,5
4-Нитрофенол	2,15	1,45	1,05	14,10	19,5
2,4-Динитрофенол	2,25	1,25	0,95	16,96	21,5
Фенолфталеин	3,55	2,10	1,05	23,95	38,2

Представленные в табл. 4.1 и 4.2 результаты расчетов ΔS и ΔS^\ddagger свидетельствуют о двухстадийном процессе: вначале образуется активированный комплекс, при этом изменение энтропии составляет часть от общего изменения энтропии процесса. Это можно объяснить тем, что начальная стадия сорбции – это образование водородной связи между сорбентом и сорбатом. Далее происходит перегруппировка на поверхности сорбента всей молекулы фенола. Молекула как бы ложится плашмя на поверхность сорбента, при этом реализуются дополнительные возможности взаимодействия в системе сорбат-сорбент, что приводит к увеличению ΔS (табл. 4.1).

Полученные результаты можно использовать как для удаления фенолов из атмосферного воздуха и воды в целях улучшения экологической обстановки в каком то пространстве, так и для определения фенолов с их предварительным концентрированием.

4.4. Определение фенолов в объектах окружающей среды

С использованием сорбционного концентрирования на С-1 разработаны методики сорбционно-фотометрического определения фенолов в объектах окружающей среды. Естественно, для сравнения были использованы и те методики, которые являются широко используемыми и надежными [69, 73], и те, которые в разные годы были разработаны нами, причем с использованием предшественника сорбента С-1, хорошо зарекомендовавшего себя сорбента СВ-1. За 1990-2000 гг. был проведен мониторинг почв территории Астраханской области, этот материал так же вошел в данный раздел.

Было также исследовано содержание фенолов в воде различных источников и р. Волги на территории Астраханской области и результаты этих исследований приведены в данной главе.

4.4.1. Методика определения фенолов в воде по их реакции с перманганатом в щелочной среде

Методика основана на окислении фенолов перманганатом калия в щелочной среде с образованием продукта реакции – иона манганата, имеющего зеленую окраску. С использованием данной методики возможно определение до 10^{-3} мг/дм³ фенола, резорцина, пирокатехина, динитрофенолов, 2,4-дихлорфенола и др. в воде

Реагенты и аппаратура. Растворы фенолов (фенол, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, галловая кислота, ксиленол, тимол, *o*-, *m*-, *p*-хлорфенолы, *o*-, *m*-, *p*-нитрофенолы, 2-нафтол, *o*-оксихинолин, некоторые другие фенольные соединения); перманганат калия, 0,01 н. водный раствор; гидроксид натрия, 1М водный раствор.

Сорбент С-1, промытый дважды дистиллированной водой и смесью гексана и ацетона 1:1. Для этого в стеклянную воронку имеющую пористую пластинку (фильтр №4) помещают около 100 г сорбента С-1 и сквозь него пропускают 500 см³ воды, далее 200 см³ смеси ацетона и гексана, далее – 100 см³ воды, после того как вся жидкость стечет, сорбент высушивают при 95-105° С в течение одного часа).

Фотоэлектроколориметр КФК-2 или КФК-3. Общелaborаторное оборудование.

Выполнение определения. В стеклянную воронку емкостью 250 см³, имеющую пористую пластину (фильтр №4), вносят 50 г сорбента С-1, устанавливают систему вакуумирования (например, колбу Бунзена, насос Комовского и др.) и сквозь фильтр пропускают около 100 см³ дистиллированной воды. Далее, сквозь фильтр пропускают 1000 см³ исследуемой воды. Когда под тягой сорбент слегка подсушится, пропускают сквозь него 100 см³ гексана и вновь 100 см³ воды. Фильтрат отбрасывают. Подсоединяют к воронке приемник для элюэнта, далее к сорбенту приливают 100 см³ смеси, содержащей 2 см³ 1М NaOH и 98 см³ воды. Элюэнт содержит какой-либо фенол или смесь фенолов. Элюэнт центрифугируют. Отбирают 10 см³ элюэнта, вносят 5см³ смеси, состоящей из 3см³ 1М NaOH и 2см³ 0,01 н. KMnO₄, быстро перемешивают и измеряют оптическую плотность раствора при 640 нм в кювете толщиной 2см относительно раствора, содержащего 10 см³ воды, 2 см³ 0,01 н. KMnO₄ и 3 см³ 1М NaOH.

Содержание фенолов (мкг/дм³) определяют по градуировочному графику.

Градуировочный график. Через воронки, как в описании определения, пропускают по 1000 см³ растворов какого-либо фенола с концентрацией от 0 до 10 мкг/дм³. Далее продвигают все операции, описанные в методике определения.

Метрологические характеристики методики определения фенолов в воде приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Проверка правильности методики определения содержания фенолов в воде сорбционно-фотометрическим методом (сорбция на С-1, индикаторная реакция с KMnO₄ и NaOH) (n=6, P=0,95)

Внесено фенолов, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³ , $x = \bar{x} \pm t_p \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$	
	Данным методом	По методике [71]
Фенол	-	-
0,05	0,05±0,05	-
0,10	0,10±0,05	-
0,50	0,50±0,05	0,50±1,00
1,00	1,00±0,05	1,00±1,00
5,00	5,00±0,10	5,00±1,00
10,00	10,00±0,10	10,00±1,00
Пирокатексин	-	-
0,05	0,05±0,05	-
0,10	0,10±0,05	-
0,50	0,50±0,05	0,50±1,00
1,00	1,00±0,10	1,00±1,00
5,00	5,00±0,10	5,00±1,00
10,00	10,00±0,10	10,00±1,00
Резорцин	-	-
0,05	0,05±0,05	-
0,10	0,10±0,05	-
0,50	0,50±0,05	0,50±1,00
1,00	1,00±0,10	1,00±1,00
5,00	5,00±0,10	5,00±1,00
10,00	10,00±0,10	10,00±1,00

Внесено фенолов, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³ , $x = \bar{x} \pm t_p \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$	
	Данным методом	По методике [71]
Пирогаллол	-	-
0,05	0,05±0,05	-
0,10	0,10±0,05	-
0,50	0,50±0,05	0,50±1,00
5,00	5,00±0,10	5,00±1,00
10,00	10,00±0,10	10,00±1,00
2-Хлорфенол	-	-
0,05	0,05±0,05	-
1,00	1,00±0,10	1,00±1,00
5,00	5,00±0,10	5,00±1,00
10,00	10,00±0,10	10,00±1,00
2,4-Дихлорфенол	-	-
0,05	0,05±0,05	-
1,00	1,00±0,10	1,00±1,00
5,00	5,00±0,10	5,00±1,00
10,00	10,00±0,10	10,00±1,00
2,4-Динитрофенол	-	-
0,05	0,05±0,05	-
1,00	1,00±0,05	1,00±1,00
5,00	5,00±0,05	5,00±1,00
10,00	10,00±0,10	5,00±1,00
Сумма фенолов*	-	-
3,0	3,00±0,20	3,00±2,0

Примечание. * – Фениол – 0,50; пирокатехин – 0,50; 2-хлорфенол – 0,50; 2,4-дихлорфенол – 0,50; 2,4-динитрофенол – 0,50; пирогаллол – 0,50

Как видно из результатов, приведенных в табл. 4.3, разработанная методика сорбционно-фотометрического определения фенолов в воде может быть использована при экологическом мониторинге воды различных источников.

4.4.2. Сорбционно-фотометрическое определение фенолов в воде с использованием сорбента С-1 и индикаторной реакции получения азосоединения

Методика основана на сорбции фенолов сорбентом С-1, элюировании фенолов с сорбента щелочным раствором и проведения реакции азосочетания с диазотированным п-нитроанилином.

Реагенты и оборудование. Растворы фенолов (фенол, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, галловая кислота, ксиленол, тимол, о-, м-, п-хлорфенолы, о-, м-, п-нитрофенолы, 2-нафтол, о-оксихинолин, 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфо-кислота, некоторые другие фенольные соединения); аммонийно-ацетатный буферный раствор с рН 5,8 – 6,3; хлорид калия; гидроксид натрия, 1М водный раствор; ацетон, о.с.ч.; кислота уксусная, х.ч.; хлороформ, х.ч.; метиленхлорид, о.с.ч. или х.ч.; п-нитроанилин; нитрит натрия; кислота хлороводородная, х.ч.

Сорбент С-1 (промытый дважды дистиллированной водой и смесью гексана и ацетона 1:1. Для этого на стеклянный фильтр №4 помещают около 100 г сорбента С-1 и пропускают через него 500 см³ дистиллированной воды, далее 200 см³ смеси ацетона и гекса-

на, далее — 100 см³ дистиллированной воды, после того как вся жидкость стечет, сорбент высушивают при 95 - 105° С в течение одного часа).

Фотоэлектроколориметр КФК-2 или КФК-3. Общелабораторное оборудование.

Выполнение определения. В стеклянную воронку емкостью 250 см³, имеющую пористую пластинку (фильтр №4), вносят 50 г сорбента С-1 (или СВ-1), устанавливают систему вакуумирования (например, колу Бунзена, насос Комовского и др.) и сквозь фильтр пропускают 100 см³ дистиллированной воды. Далее сквозь фильтр пропускают 1000 см³ исследуемой воды. Когда под тягой сорбент слегка подсушится, пропускают сквозь него 100 см³ гексана и вновь 100 см³ дистиллированной воды. Фильтрат отбрасывают. Присоединяют к воронке приемник для элюента, далее к сорбенту приливают 100 см³ смеси, содержащей 2 см³ 1 М NaOH и 98 см³ воды. Фенол или фенолы переходят в элюент. Отбирают 10 см³ элюента и вносят 1 см³ диазотированного п-нитроанилина. Через 10 минут измеряют оптическую плотность раствора при 460 нм в кювете толщиной 5 см относительно холостой пробы. Для ее приготовления через сорбент пропускают 1000 см³ дистиллированной воды, далее проделывают все операции, как в ходе анализа. Содержание фенолов в пробе определяют по градуировочному графику.

Градуировочный график. Через воронки, как в описании определения, пропускают по 1000 см³ раствора какого-либо фенола с концентрацией от 0 до 10 мкг/дм³. Далее проделывают все операции, описанные в методике определения.

В табл. 4.4 приведены метрологические характеристики методики сорбционно-фотометрического определения содержания фенолов в искусственно приготовленных смесях.

Таблица 4.4

Проверка правильности сорбционно-фотометрической методики определения фенолов в воде с использованием реакции образования азосоединения с диазотированным п-нитроанилином (n=6, P=0,95)

Внесено фенолов, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³ , $x = \bar{x} \pm t_p \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$	
	Данным методом	По методике [73]
Вода дистиллированная	-	-
фенол		
0,05	0,05±0,05	-
0,10	0,10±0,05	-
0,50	0,50±0,05	0,50±1,0
5,0	5,0±0,05	5,00±1,0
10,00	10,00±0,10	10,00±1,00
100,0	100,0±0,50	100,0±5,0
Пирокатехин		
-	-	-
0,05	0,05±0,05	-
0,10	0,10±0,05	-
0,50	0,50±0,05	0,50±1,0
5,0	5,0±0,05	5,0±1,0
10,0	10,0±0,10	10,0±1,0
100,0	100,0±0,50	100,0±5,0
Пирогаллол		
-	-	-
0,05	0,05±0,05	-
0,50	0,50±0,05	-
5,00	5,00±0,10	5,0±1,0
100,0	100,0±0,50	100,0±5,0
2-Хлорфенол		
-	-	-
0,05	0,05±0,05	-
0,50	0,50±0,05	-
5,00	5,00±0,10	5,00±1,0

Внесено фенолов, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³ , $x = \bar{x} \pm t_p \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$	
	Данным методом	По методике [73]
100,0	100,0±0,50	100,0±5,0
2,4-Дихлорфенол	-	-
0,50	0,50±0,05	-
5,0	5,0±0,10	5,0±1,0
20,0	20,0±0,10	20,0±2,0
2,4-Динитрофенол	-	-
0,50	0,50±0,05	-
5,0	5,0±0,10	5,0±1,0
20,0	20,0±0,10	20,0±2,0
Сумма фенолов*	3,0±0,25	3,0±1,0

Примечание. * – Фенол – 0,50; пирокатехин – 0,50; 2-хлорфенол – 0,50; пирогаллол – 0,50; 2,4-дихлорфенол – 0,50; 2,4-динитрофенол – 0,50

В 1990-2001 гг. было проведено определение фенолов в воде различных источников Астраханской области с использованием методики по п. 4.4.2 (табл. 4.5-4.6)

Таблица 4.5

**Содержание фенолов (мкг/дм³) в воде различных водных источников
н р. Волги в Астраханской области (время отбора – август)**

Место отбора проб	Годы					
	1990	1991	1992	1993	1994	1995
р. Ахтуба (с. Сеитовка)	4,50	3,50	3,10	2,50	2,50	3,10
р. Ахтуба (пос. Комсомольский)	3,10	3,05	3,00	2,80	2,50	2,90
р. Бузан (с. Красный Яр)	4,50	3,85	3,60	3,30	3,20	3,05
р. Волга (с. Замьяны)	2,10	2,05	2,05	1,95	1,80	1,35
р. Волга (с. Енотаевка)	2,15	2,10	2,10	2,05	1,95	1,55
р. Волга (с. Никольское)	2,35	2,25	2,05	2,10	2,25	2,05
р. Волга (с. Черный Яр)	2,75	2,35	2,45	2,40	2,65	2,45
р. Волга (с. Старица)	2,60	2,70	2,75	2,95	2,65	2,45
р. Волга (с. Соподник)	2,75	2,80	2,95	3,15	3,05	2,90
р. Волга (с. Каменный Яр)	2,15	2,40	2,35	2,40	2,30	2,20
Затон (Петропавловка, г. Ахтубинск)	6,55	6,35	6,20	5,90	5,95	5,80

**Содержание фенолов (мкг/дм³) в воде различных водных источников
н р. Волги в Астраханской области (время отбора – август)**

Место отбора проб	Годы					
	1996	1997	1998	1999	2000	2001
р. Ахтуба (с. Сеитовка)	3,60	3,70	3,50	3,65	3,70	3,90
р. Ахтуба (пос. Комсомоль- ский)	4,10	4,15	4,20	4,50	4,20	4,10
р. Бузан (с. Красный Яр)	3,20	3,40	3,60	3,40	3,20	2,90
р. Волга (с. Замьяны)	1,95	2,20	2,10	2,30	2,60	2,50
р. Волга (с. Енотаевка)	1,95	2,10	2,20	2,40	2,50	2,35
р. Волга (с. Никольское)	2,60	2,70	2,95	3,20	3,40	3,30
р. Волга (с. Черный Яр)	2,80	2,95	3,20	3,50	3,95	3,80
р. Волга (с. Старица)	2,60	2,80	3,20	3,50	3,60	3,50
р. Волга (с. Солодники)	3,20	3,60	4,05	4,10	4,20	4,30
р. Волга (с. Каменный Яр)	2,40	2,50	2,80	3,20	3,50	3,20
Затон (Петропавловка, г. Ахтубинск)	5,90	6,10	6,05	6,00	6,20	6,40

4.4.3. Методика определения фенолов в почве

Методика основана на экстракция фенолов подкисленным HCl водным этанолом (3:1), разбавлении водного этанола водой, экстракции фенолов из воды хлороформом, упаривании хлороформа и определении фенолов фотометрическим методом после их азосочетания с диазотированными п-нитроанилином или сульфаниловой кислотой.

Аппаратура и реагенты. Фотозлектроколориметр или спектрофотометр любой системы; центрифуга лабораторная; мешалка магнитная; стаканы емкостью 2000, 1000, 500, 250, 100 и 50 см³; пипетки градуированные емкостью 10, 5 и 1 см³. Фенолы (фенол, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирагаллол, о-, м-, п-хлорфенолы, 2-нитрофенол, 2,4-дихлорфенол), водные растворы с концентрацией 0,1 мг/см³. п-Нитроанилин или сульфаниловая кислота; нитрит натрия; кислота уксусная, х. ч.

Выполнение определения. Навеску почвы 100±0,5 г помещают в стакан емкостью 2000 см³ и вносят туда 200 см³ воды, 100 см³ этанола и 1 см³ уксусной кислоты. Массу вначале перемешивают лопаточкой, после того, как образовалась легко перемешиваемая масса, включают мешалку и перемешивают 20 мин. Дают массе отстояться, жидкость пропускают через бумажный фильтр «белая лента» в стакан емкостью 2000 см³. Почву промывают водой дважды по 100 см³, промывные воды фильтруют в тот же стакан. В фильтр вносят 20 см³ хлороформа, включают магнитную мешалку и перемешивают 20 мин, дают отстояться жидкостям, после заметного расслаивания жидкостей выливают основную массу воды, а весь остаток переносят в делительную воронку, встряхивают 3 мин, после расслаивания жидкостей сливают хлороформ через пористый фильтр (№ 1) в центрифужные мерные стеклянные пробирки, центрифугируют 3 мин при 3000 об/мин, хлороформный экстракт переносят в стакан емкостью 50 см³ и упаривают хлороформ насухо на водяной бане при 50-60° С. В сухой остаток вносят 10 см³ воды, 2 г измельченного льда, 2 см³ диазотированного п-нитроанилина (или диазотированной сульфаниловой ки-

слоты), перемешивают и доводят объем раствора до 20 см³. Фотометрируют при 460 нм в кювете толщиной 2 см относительно воды.

Содержание фенолов в анализируемой почве находят с помощью градуировочного графика.

Градуировочный график. Для построения градуировочного графика используют почву, которая не содержит фенолов. Для удаления фенолов почву вначале обрабатывают смесью воды, этанола и уксусной кислоты как описано в ходе определения. Отбрасывают водные вытяжки, а почву подсушивают до исходной влажности.

В подсушенные образцы почв массой 100 г вносят 0, 0,05, 0,10, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 2,0 и 10 см³ раствора какого-либо фенола (лучше просто фенола) с концентрацией 0,01 мг/см³ и проводят все операции, описанные в методике определения. Несмотря на различие в максимумах полос поглощения азодериватов фенолов, при 460 нм эти полосы имеют примерно одинаковую интенсивность, что позволяет определять с небольшой погрешностью всю сумму фенолов.

Метрологические характеристики разработанной методики определения фенолов в почвах приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Метрологические характеристики методики определения фенолов в почвах (n=6, P=0,95)

Тип почвы	Внесено фенолов, мкг/кг	Найдено, мкг/кг, $x = \bar{x} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$	
		Данным методом	С использованием метода [73]
Пески Гумусированные	-	-	-
	0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01
	0,10	0,10 ± 0,02	0,10 ± 0,02
	1,00	1,00 ± 0,08	1,00 ± 0,10
Бурые Полупустынные Супесчаные	10,0	10,0 ± 0,80	10,0 ± 1,00
	100,0	100,0 ± 10,0	100,0 ± 15,0
	-	-	-
	0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01
	0,10	0,10 ± 0,02	0,10 ± 0,02
	1,00	1,00 ± 0,08	1,00 ± 0,10
Луговые Засолненные Суглинистые	10,0	10,0 ± 0,80	10,0 ± 1,00
	100,0	100,0 ± 10,0	100,0 ± 15,0
	-	-	-
	0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01
	0,10	0,10 ± 0,03	0,10 ± 0,03
	1,00	1,00 ± 0,10	1,00 ± 0,12
Аллювиальные лугово-болотные Глинистые	10,0	10,0 ± 1,20	10,0 ± 1,30
	100,0	100,0 ± 15,0	100,0 ± 20,0
	-	-	-
	0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01
	0,10	0,10 ± 0,03	0,10 ± 0,03

Тип почвы	Внесено фенолов, мкг/кг	Найдено, мкг/кг, $x = \bar{x} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$	
		Данным методом	С использованием метода [73]
Светло-каштановые Солощеватые и Засоленные Суглинистые	1,00	1,00 ± 0,10	1,00 ± 0,12
	10,0	10,0 ± 1,20	10,0 ± 1,30
	100,0	100,0 ± 15,0	100,0 ± 20,0
	-	-	-
	0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01
	0,10	0,10 ± 0,02	0,10 ± 0,02
	1,00	1,00 ± 0,08	1,00 ± 0,08
	10,0	10,0 ± 0,10	10,0 ± 0,10
	100,0	100,0 ± 1,00	100,0 ± 1,00

Как видно из результатов, приведенных в табл. 4.7, на метрологические характеристики методики определения фенолов в почвах мало влияет тип последних.

Разработанная методика экстракционно-фотометрического определения фенолов в почве может быть использована при экологическом мониторинге почв.

В 1990-2001 гг. был проведен мониторинг района АГКМ и территории Астраханской области по определению содержания фенолов в почвах с использованием методики п. 4.4.3. (табл. 4.8-4.9).

Таблица 4.8

**Результаты определения содержания фенолов в почвах (мкг/кг)
Астраханской области. Данные из шести определений.
Пробы отобраны в августе месяце**

Район отбора проб	Годы					
	1990	1991	1992	1993	1994	1995
Астрахань. Район морского судостроительного завода	0,80	0,85	0,90	0,95	0,97	0,90
Аксарайск. 2 км к С-В от газоперерабатывающего завода	0,50	0,60	0,65	0,70	0,95	0,75
с. Бузан, у ж.-д. моста	0,85	0,85	0,85	0,85	0,95	0,95
с. Сеитовка, у а.-д. моста	0,95	0,95	0,90	0,95	0,85	0,90
с. Привольжье	0,95	1,10	1,15	1,20	1,40	1,20
с. Замьяны	0,50	0,50	0,50	0,60	0,65	0,70
с. Е. отаевка	0,75	0,80	0,80	0,75	0,70	0,85
с. Никольское	0,75	0,75	0,70	0,75	0,78	0,80
с. Старица	0,55	0,58	0,60	0,60	0,55	0,50
с. Солодники	0,95	1,10	1,15	1,20	1,45	1,20
с. Каменный Яр	0,75	0,70	0,65	0,65	0,70	0,75
г. Ахтубинск (Петропавловка)	1,25	1,40	1,50	1,45	1,25	1,40
пос. Верхний Баскунчак (центр)	1,85	1,85	1,75	1,85	1,80	1,85

**Результаты определения содержания фенолов в почвах (мкг/кг)
Астраханской области. Данные из шести определений.**

Пробы отобраны в августе месяце

Район отбора проб	Годы					
	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Астрахань. Район морского судостроительного завода	0,95	0,90	0,85	0,80	0,80	0,85
Аксарайск. 2 км к С-В от газоперерабатывающего завода	0,80	0,85	0,85	0,90	0,95	1,00
с. Бузан, у ж.-д. моста	0,95	1,05	1,10	1,25	1,40	1,60
с. Сентовка, у а.-д. моста	0,95	1,05	1,10	1,25	1,50	1,55
с. Приволжье	0,95	0,90	0,85	0,75	0,75	0,85
с. Замьяны	0,75	0,70	0,65	0,60	0,60	0,75
с. Енотаевка	0,80	0,80	0,75	0,65	0,70	0,75
с. Никольское	0,80	0,80	0,75	0,70	0,65	0,70
с. Старица	0,55	0,50	0,45	0,55	0,60	0,65
с. Солодники	1,10	1,20	1,20	1,15	1,10	1,20
с. Каменный Яр	0,80	0,85	0,80	0,75	0,70	0,70
г. Ахтубинск (Петропавловка)	1,50	1,45	1,35	1,30	1,40	1,50
пос. Верхний Баскунчак (центр)	1,80	1,85	2,10	2,05	2,10	2,20

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фенолы в объектах окружающей среды появляются в результате нескольких причин. Во-первых, отмирание растительного покрова почвы, гниение листьев и древесины приводит к накоплению в почвах в определенные промежутки времени года, а в ряде случаев – и в течение всего года, значительных количеств фенолов. Дождевые и талые воды снежного покрова способствуют миграции этих фенолов в водоемы и реки. В самих водных объектах отмирание растительности также способствует появлению, а в ряде случаев – и значительному, накоплению фенолов. Сегодня – это главный источник поступления фенолов в почву и воду.

Во-вторых, работа нефте- и газоперерабатывающих комплексов, которые расположены, в основном, вблизи рек и больших водных систем, связана с постоянным сбросом определенного количества фенолов в объекты окружающей среды.

В-третьих, несмотря на резкое сокращение на территории России использования различных средств защиты растений, то, что является остаточным вариантом бесконтрольного использования этих средств защиты растений, дает определенный вклад в накопление фенолов в воде и почвах.

Наконец, нельзя не учитывать и работу значительного числа мелких химических предприятий, а также предприятий лесоперевала и лесопереработки, которые способствуют накоплению фенолов в объектах окружающей среды. Сами фенолы подвергаются за счет действия микроорганизмов, воды и солнечной радиации разложению, проходя ряд стадий превращений. Окончательными продуктами разложения фенолов являются углекислый газ и вода. Процесс полного превращения фенолов – это стабильный процесс, в разное время года содержание фенолов в воде и почвах может колебаться в определенных пределах, но только лишь за счет гниения растительных остатков. Постоянного увеличения содержания фенолов из года в год в объектах окружающей среды не происходит. Это

видно из табл. 4.5, 4.6, 4.8, и 4.9. Что касается резкого увеличения содержания фенолов в объектах окружающей среды Северной части Астраханской области, это связано с работой химических предприятий и судоремонтно-судостроительных заводов территорий г. Ахтубинска, Волгограда, Камышина и Саратова.

Постоянное повышение содержания фенолов в почвах у территории Астраханского газоперерабатывающего завода (Аксарайск, с. Сеитовка, с. Бузан, с. Приволжье) связано, в основном, с функционированием завода. Попадающие в почву фенолы подвергаются деструкции, но скорость их деструкции отстает от скорости сорбции. Содержание фенолов в воде различных рек и водоемов территории Астраханской области хоть и имеет тенденцию к повышению с 1990 по 2001 гг., но здесь повышение незначительное, хотя само содержание фенолов, например в р. Ахтуба у с. Сеитовка, у пос. Комсомольский, в затоне у г. Ахтубинск, значительное.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ IV

1. Москвин А.Л., Москвин Л.Н. и др. //Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55. № 4. С. 396.
2. Frenzel W., Kreckler S. //Anal. Chim. Acta. 1996. V. 310. № 3. P. 437.
3. Коренман Я.И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятское изд-во, 1973.
4. Коренман Я.И., Данилов В.Н., Крюков А.И. // Журнал аналитической химии. 1990. Т. 45. № 1. С. 51.
5. Lunsford S.K., Zhang H., Rubinson F., Marawi I., Galal A., Ridway T.H., Mark H.B. Electrochemical detection of catechol using conduction poltmer modifird dual working electrode. Pittsburg Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Atlanta, Ga., March 16-19, 1997: PITTCON'97: Booc Abstr.-[Atlanta(Ga)], 1997. P. 365.
6. Клементьева А.В. Дисс. канд. хим. наук. Астрахань: Астр. гос. пед. ун-т, 2000.
7. Post I., Snyder R. //Cell Biol and Toxicol. 1986. V. 2. № 2. P. 231
8. Schmieder P.K., Henry T.R. //Comp. Biochem. 1988. V.91.№2. P.413.
9. Ben sason Rem V., Rongee Michel //C.R. Acad. 1988. V.307. №18. P.807.
10. Eastomond D.A., Smith M.T., Grons R.D. //Toxicol and Appl. 1988. V.91. №1. P. 85.
11. Yamada Koji, Murakani Hiroki, Yazumura Katsushi, Shirahata Sanetaka, Shinohara Kazuki, Omura Hirohisa //Arg. and Biol. Chem. 1987. V. 51.№1. P. 247.
12. Mioshi Hideto, Nishioka Takoaki, Fujita Toshio. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1986. V. 59. № 4. P. 1099.
13. Katoaka Takishi, Nishiki Tadaaki, Kimura Satoshi. // S. Membr. Sci. 1989. V.41. P. 197.
14. Huber Donald J. // Phytochemistry. 1991. V. 30. № 8. P. 2523.
15. Mason Thereza, Wasserman Bruce P. // Phytochemistry. 1987. V. 26. № 8. P. 2197.
16. Dumesik Daniel A., Renk Mari, Kamel Freja. //Lafe Sci. 1989. V. 44. № 6. P. 397.
17. Part Peter //Mar. Environ. Res. 1989. V. 28. № 4. P. 275.
18. Musafarov E.N., Cojocaru A.F., Nazarova I.N., Cojocaru N.L. //Biofys. 1988. V. 126. № 3. P. 151.
19. Ладьяженская Э.П., Грикун И.Н., Кораблева Н.П., Мороз П.А. //Тезисы докладов 5 Всесоюзного симпозиума по фенол. соед. Таллинн. 22-24 сент. 1987. С. 70.
20. Опарина Л.А., Рузиева Р.Х. //Свойства флавонолов и их функции в метаболизме растительной клетки. Пушино. 1986. №10. С.116.
21. Ладьяженская Э.П., Грикун И.Н., Кораблева Н.П., Мороз П.А. //Доклады АН УССР. 1987. №6. С.66.
22. Kl. Dangyang, Saltvelef Mikal E.(Ir.) //Phisiol. plant. 1989. V.76. №3. P.418.
23. Alsaadawi Ibragim S., Al-Hadithy Satta M., Mahmod B. //J. Chem. Ecol. 1986. V.12. №1. P.221.
24. Kolachana Prema, Subrahmanyam Vangala V. //Carcinogenesis. 1991, V. 12. № 1. P. 145.

25. Бадретдинов М.А., Дмитриева Л.А., Громова Г.Н., Федорова З.И. // «Загрязнение окружающей среды. Проблемы токсикологии и эпидемиологии». Тезисы докладов Международной конференции Москва-Пермь. 11-19 мая. 1993. Пермь, 1993. С. 156.
26. Prox A., Breyer Pfaff U. // Drug. Metal. Biol. Fate. 1987. V. 15. № 6. P. 890.
27. Lampi Pentti, Haruliner Timo, Luostarinen Tapio, Pukkala Eero, Teppo Lyly. // Arch. Environ. 1992. V. 47. № 3. P. 167.
28. Sidney P.S., Wilkinson M.L., Sladen Y.E., Filip M.I., Toseland P.A. //Hum. Toxicol. 1989. V.8. №5. P.381.
29. Bhamidimaray S.M.Rao, Creenfield P.F., Bell P.R.F. // Ferment. Technol. 1987. V. 65. № 4. P. 449.
30. Mckaj Cordon. //Chem. Eng. I. 1988. V. 39.№ 2. P. 87.
31. Lallai. A., Mura J. // Proc. 4th Eur. Congr. Biotechnol. June. 14-19. Amsterdam. 1987. V. 30. P. 311.
32. Jimlietti Anna Maria, Silva Humberto I. // MJRCEN J. Apple. Microbiol. 1989. V. 5. № 3. P. 343.
33. Beltram Pado, Beltram Pier Luigi, Carniti Paolo, Juardone Donatella, Lanzetta Cecilua. // Biotechnol. and Bioeng. 1988. V. 31. № 8. P. 821.
34. Shimp Robert J., Pfaender Frederic K. // Appl. and Environ. Microbiol. 1985. V. 49 № 2. P. 394.
35. Molen J., Nilsson J. //3th Eur.Congr. Biotechnol. Munchen. 10-14 Sept. 1984. V. 3. P. 69.
36. Faddl M.B., Rescigno A., Rinaldi A., Sanna M.T., Sanjust E. //Ital. J. Biochem. 1990. V. 39. № 1. P. 44.
37. Fung Daniel J.C., Lin C. Sheree, Jailani Mohamed B. //Dept. Anim. Sci. and Ind., Kansas St. Univ., Manhattan, KS, US. 1985. V. 12. № 2. P. 153.
38. Байерман К.Н. Определение следовых количеств органических веществ. М.: Мир. 1987.
39. Концентрирование следов органических соединений. Серия «Проблемы аналитической химии» / Под ред. Н.М. Кузьмина М.: Наука, 1990. Т. 10.
40. Organic pollutants in woter. Sampling, analasis and toxicity testing. Advances in chemistry series. №24 //Suffetand. Malaiyandi M. Washington American Chemical Society. 1987. P.794.
41. Namestnik J. //Analyt. Chim. Acta. 1990. № 2. V. 237. P. 1.
42. Drestler M. // J. Chromatogr. 1979. V. 165. № 3. P. 167.
43. Глазунова Л.Д., Панина Л.И., Сакодьинский К.И. //Успехи химии. 1983. Т. 52. № 7. С. 1225.
44. Мишарина Т.А., Журавлева И.Л., Головня Р.В.// Журнал аналитической химии. 1987. Т. 42. № 9. С. 586.
45. Tipping B.// Intern. Laboratori. 1987. V. 17. № 3. P. 28.
46. Rosen A.A., Middleton F.M.// Anal.Chem. 1959. V.31. №10. P.1729.
47. Авгуль Т.В., Ковалева Н.В. // Журн. анал. химии. 1987. Т.42. №11. С.2037.
48. Di Corcia A., Samperi R., Sebastiani E.// Anal. Chem. 1980. V.52. №8. P.1345.
49. Rivera J., Ventura F., Caixach S.et.al.// Int. J. Environ. Chem. 1987. V.29. P.15.
50. Di Corcia A., Samperi R.// Anal. Chem. 1993. V.65. №7. P.907.
51. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. Адсорбция органических веществ из воды. Л. Химия. 1990. 256 С.
52. Van Vliet B.M., Weber Jr.W.J., Hosumi H.// Water Reseach. 1980.V.14. P.1719.
53. Smith S.R., Tanaka J., Futoma D.J., Smith T.E.// Crit. Rev. in Anal. Chem. 1981. V.10.№4. P.397.
54. Ланин С.Н., Лигаев А.Н., Никитин Ю.С.// Журн. анал. химии. 1986. Т.41. №8. С.1411.
55. Sezepaniak W., Szymanski A.// Chem. Anal.(Warsaw). 1987. V.32. №3. P.273.
56. Jelotte B.//J. Chromatogr. 1960. V.3. №2. P.330.
57. Determann H., Watter I.// Nature. 1968. V.219. P.609.
58. Brook A.J.W., Houslei S.// J.Chromatogr. 1969. V.41. №2. P.200.

59. Дмитриенко С.Г., Косырева О.А., Плетнев И.В., Окина О.И.// Журн. физ. химии. 1992. Т.66. №5. С.1421.
60. El-Shahawi M.S.// Talanta. 1994. V.41. №9. P.1481.
61. Schumock L. Chow A.// Talanta. 1987. V.34. №11. P.957.
62. Чжу Ваньпен, Вэнь Дунхуэй, Ян Чжихуа// AnanJing Kexue. Chin. J. Environ. Sci. 1992. V.13. №6. P.414.
63. Joedderts John J., Weber A. Scott, Jing Weichi // Environ. Progr. 1990. V.9. №2. P.110.
64. Иванов В.М. Гетероциклические азосодержащие соединения М.: Наука. 1982. 230 С.
65. Крылов А.И., Вольнец Н.Ф., Костюк И.О.// Журн. анал. химии. 1993. Т.49. №9. С.54.
66. Зенкевич И.Г., Короленко Л.И.// Вестн. Ленинградского ун-та. Серия физ.-хим. 1991. №4. С.65.
67. Юрченко И.И., Зульфикаров О.С., Мельник Д.Н., Пилипенко А.Т.// Химия и технология воды. 1990. Т.12. №5. С.457.
68. Dmitrienko S.G., Myshak E.F., Runov V.K., Zolotov Ju.A.// Chem. Anal. (Warsaw). 1995. V.40. №1. P.291.
69. Коренман Я.И., Алымова А.Т. В кн. Определение орган. веществ в объектах окр. среды. Воронеж: Изд-во Ворон. технол. акад., 1997. С.19.
70. Коренман Я.И., Алымова А.Т., Бобринская Е.В., Хизвер Д.С., Ли А.// Журн. анал. химии. 1994. Т.49. №11. С.1197.
71. Алыков Н.М., Клементьева А.В., Алыкова Т.В. // Материалы III Всероссийской конференции «Эколого-биологические проблемы Волги и Северного Прикаспия», 4-6 октября 2000 г. Астрахань: Изд-во Астр. гос. пед. ун-та С. 15.
72. Алыков Н.М. Природные сорбенты для калия, рубидия и цезия // Междунар. конф. «Концентрирование в аналитической химии». Астрахань, 26-29 ноября 2001.– Материалы Изд-во Астрахан. гос. пед. ун-та, 2000. Астрахань, 2001. С. 88.
73. Дмитриев М.Т. Казина Н.Н., Пинигина Н.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. М.: Химия, 1989

ГЛАВА V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Задача определения содержания ПАВ в природных объектах является наиболее актуальной, так как их содержание (а также содержание метаболитов ПАВ) свидетельствует о загрязнении. Можно привести пример того, что ПАВ в широких масштабах используются для промывки деталей и узлов различных машин, их гидравлических систем, для создания гидрофильных или гидрофобных поверхностей, для связывания воды [1].

Хорошо известны свойства ПАВ растворять малорастворимые ксентобиотики, в том числе хлорированные углеводороды и ПАУ. На этом основаны методы очистки загрязненных почв [2-3].

В больших масштабах для предотвращения коррозии аппаратов и трубопроводов в нефтехимической, газоперерабатывающей промышленности и при транспортировке нефти, нефтепродуктов и газа используются ингибиторы кислотной коррозии (ИКК), которые фактически являются катионными и нейтральными поверхностно-активными веществами [4-5]. С их использованием связано загрязнение водоемов и почв, здесь нужны достаточно надежные методы контроля ИКК. Наконец, различные ПАВ формируются при процессах гниения растительного материала, особенно в устьях и дельтах рек, в замкнутых водоемах и т.д. Эти ПАВ, образующиеся естественным путем, могут создавать общую напряженную экологическую обстановку, а также влиять на результаты определения содержания различных ПАВ, являющихся результатом функционирования предприятий. ПАВ также широко используют для определения ионов металлов [6-10].

5.1. Физико-химические методы определения ПАВ

Методам определения ПАВ в различных объектах посвящена обширная литература, в ряде случаев данные обобщены в обзорах и монографиях [6-11].

Подавляющее большинство методик определения содержания ПАВ в любых объектах – это электрохимические или фотометрические методики.

Фотометрическое определение анионных ПАВ (АПАВ) основано или на экстракции хлороформом или четыреххлористым углеродом ионных ассоциатов, образованных этими АПАВ с катионными красителями. В качестве катионных красителей выступают метиленовый синий, кристаллический фиолетовый, окрашенные катионные ПАВ (КПАВ), например, хлорид 2,6-дифенил-4 (4-диметиламино)стерил пиридиний в среде 1М HCl [12]. Для этих целей также используются катионные красители метиленовый голубой, основной красный [13] и родамин 6Ж [14].

Для определения следовых количеств анионных ПАВ в режиме «on-line» использован проточно-инжекционный метод анализа с флуориметрией [15].

Следовые количества неионогенных ПАВ (НПАВ) в природных водах определяют по методике, включающей сорбционное концентрирование НПАВ на природном силикатном сорбенте, элюирование их с помощью диметилформамида и спектрофотометрическое определение по цветной реакции с хромазулолом S и железом (III) [16].

Разработана методика экспрессного обнаружения и определения содержания НПАВ, КПАВ и АПАВ, основанная на образовании ими окрашенных комплексов с бромтимоловым синим и хлоридом цетилапиридиния. Реагенты связывают инертным носителем и прессуют в таблетку. На присутствие ПАВ указывает темно-синее или желтое окрасивание таблетки при опускании ее в исследуемый раствор. Предел обнаружения для АПАВ – 0,5, КПАВ – 1,5-3,0, НПАВ – 20-30 мг/дм³ [17]. Концентрацию НПАВ в водных растворах определяют титриметрическим методом с додецилсульфонатом натрия в присутствии индикатора мети-

лоранжа и модифицирующих добавок, например хлорида додецилпиридиния [18]. Разработаны и сравнены методики определения НПАВ в поверхностных водах с использованием экстракции, выдувания газом и способом, основанном на формировании комплексов и косвенного тензометрического анализа во всех случаях [19]. Применение последнего позволяет снизить предел обнаружения НПАВ на два порядка.

Катионные ПАВ определяют фотометрированием экстракта ионных ассоциатов с различными анионными красителями [20].

Предложен способ отдельного определения анионных, катионных и неионогенных ПАВ с использованием потенциометрического титрования с индикаторным ионселективным электродом (ИСЭ). ИСЭ содержит анионный ассоциат тетрафенилбората цетилпиридиния с твердым контактом. В качестве электрода сравнения использован хлорсеребряный электрод. В качестве титранта для АПАВ используют ХЦП, для КПАВ и НПАВ – тетрафенилборат натрия. Титрование НПАВ проводят в присутствии солей бария [21]. Соединение трис(2-дифенилфосфинил фенокси) этил-амин исследовано в качестве электродно-активного материала мембранных электродов, селективных по отношению к АПАВ [22].

Синтезированы 7 эфиров камекс[8]-аренов (ЭКА) и изучена возможность их использования в качестве переносчиков в мембранах ионселективных электродов для определения ПАВ [23].

Изучена возможность использования нейлоновых, хитиновых, поливинилхлоридных и других молекулярных снт в качестве модификаторов мембранной поверхности электродов, обратимых к анионным ПАВ [24].

В данном направлении проводятся успешные исследования, цель здесь одна – создание надежных методов определения ПАВ в различных объектах.

5.2. Содержание синтетических поверхностно-активных веществ в воде различных рек Астраханской области

В 1991-2000 гг. проведено определение содержания синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) в р. Волге от Астрахани до Светлого Яра, реках Бузане, Ахтубе на территории АГКМ, реках Кизани и Кривой Болде Систематический мониторинг объектов окружающей среды на содержание СПАВ стал крайне необходимым в последнее время в связи с развитием в Астраханском регионе добычи нефтяного и газового сырья. СПАВ используются в огромных количествах, основная их масса после отработки утилизируется.

Определение СПАВ проводили по известным методикам [25], однако были использованы и разработанные нами методы определения нейтральных, катионных и анионных ПАВ [26-28] после их предварительной адсорбции на силикагелях и СВ-1, анионных ПАВ с использованием спектроскопии диффузного отражения и нейтральных ПАВ с использованием явления, связанного с уменьшением оптической плотности растворов трехкомпонентных соединений в присутствии ПАВ.

В табл. 5.1 и 5.2 приведены результаты определения СПАВ. Содержание КПАВ, НПАВ и АПАВ определяли отдельно, а в таблицах представлено суммарное содержание этих ПАВ

Таблица 5.1

**Содержание синтетических поверхностно-активных веществ в р. Волге
и дельте на территории Астраханской области (мг/дм³).**

Данные за 1990-1995 гг. август

Район отбора проб	Годы					
	1990	1991	1992	1993	1994	1995
р. Волга (у Астрахани, Водозабор)	0,070	0,080	0,080	0,070	0,070	0,065
р. Ахтуба (у с. Сеитовки)	0,080	0,070	0,060	0,060	0,060	0,060
р. Бузан (у ж.-д. моста)	0,040	0,045	0,050	0,050	0,050	0,060
Гл. Банк (9-я Огневка)	0,050	0,045	0,040	0,040	0,040	0,040
Кривая Болда, развилка на Бушму	0,050	0,050	0,040	0,040	0,040	0,050
р. Бузан (Красный Яр)	0,060	0,060	0,060	0,055	0,040	0,050
р. Волга (у с. Енотаевки)	0,020	0,030	0,040	0,040	0,040	0,050
р. Волга (у с. Никольского)	0,020	0,030	0,030	0,040	0,040	0,050
р. Волга (у с. Черного Яра)	0,030	0,050	0,060	0,060	0,050	0,055
р. Волга (у с. Старицы)	0,020	0,040	0,060	0,060	0,060	0,050
р. Волга (у с. Солодников)	0,090	0,060	0,060	0,060	0,060	0,050
р. Волга (у с. Каменного Яра)	0,070	0,070	0,060	0,060	0,060	0,060
р. Волга (у с. Светлого Яра)	0,080	0,080	0,070	0,070	0,070	0,080

Таблица 5.2

**Содержание синтетических поверхностно-активных веществ в р. Волге
и дельте на территории Астраханской области (мг/дм³).**

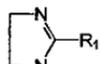
Данные за 1996-2000 гг. (август)

Район отбора проб	Годы				
	1996	1997	1998	1999	2000
р. Волга (у Астрахани, Водозабор)	0,070	0,070	0,080	0,090	0,100
р. Ахтуба (у с. Сеитовки)	0,060	0,070	0,080	0,090	0,100
р. Бузан (у ж.-д. моста)	0,060	0,070	0,080	0,080	0,090
Гл. Банк (9-я Огневка)	0,050	0,050	0,060	0,070	0,090
Кривая Болда, развилка на Бушму	0,050	0,050	0,060	0,070	0,070
р. Бузан (Красный Яр)	0,050	0,060	0,070	0,080	0,090
р. Волга (у с. Енотаевки)	0,040	0,050	0,060	0,070	0,090
р. Волга (у с. Никольского)	0,050	0,050	0,060	0,080	0,090
р. Волга (у с. Черного Яра)	0,060	0,050	0,030	0,080	0,090
р. Волга (у с. Старицы)	0,060	0,060	0,080	0,080	0,090
р. Волга (у с. Солодников)	0,060	0,070	0,090	0,090	0,110
р. Волга (у с. Каменного Яра)	0,060	0,070	0,080	0,090	0,110
р. Волга (у с. Светлого Яра)	0,070	0,070	0,080	0,090	0,120

Как видно из результатов, приведенных в табл. 5.1 и 5.2, содержание ПАВ в воде различных рек и водоемов Астраханской области в основном стабильно, за 1990-2000 гг. резкого увеличения или уменьшения их количеств не происходило. Но, вместе с тем, настоящая эксплуатация нефтегазовых месторождений в Астраханской области только начинается, а это связано с использованием огромных количеств ПАВ.

5.3 Новые методы определения содержания ингибиторов кислотной коррозии в углеводородах, газовом конденсате, в пластовой и сточной воде

В настоящее время в практике транспортировки и переработки углеводородного сырья, включая и газовый конденсат, нашли широкое использование ингибиторы кислотной коррозии, такие, как Виско-904 НИК, Сепакорр-5427, Додиген-4482-1, ИКБ-2-2, Секангаз-9Б, а также ИКК нового поколения – Геркулес 30617 и Кемеликс 1123х, имеющие общую формулу



R_1 – радикал жирной кислоты $C_{17}-C_{20}$; $n = 1$ или 2

Данные ингибиторы коррозии растворимы в спиртах, легко эмульгируются в водно-спиртовых смесях и углеводородах. В процессе эксплуатации установок для транспортировки и переработки углеводородного сырья, включая и газовый конденсат, часть ингибиторов уносится вместе с перерабатываемыми компонентами, переходит в водную фазу в нижних частях трубопроводов и оборудования, а также попадает в сточные воды.

Созданы методики количественного определения содержания ИКК в пластовой и сточной воде, а также углеводородах при их переработке и транспортировке. Методики основаны на образовании ИКК трехкомпонентных соединений (ТКС), содержащих пирокатехиновый фиолетовый (ПФ) и ионы алюминия в водных растворах при pH от 5 до 6,5. Также установлено, что данные ТКС хорошо сорбируются на силикагелях 60-Н, 60-Г и сорбенте СВ-1, являющимся продуктом нехимической переработки опок Астраханской области. С сорбента, в результате разрушения ТКС, элюируется ПФ при pH-1-3, по количеству которого можно судить и о содержании ИКК в изучаемых объектах. Кроме этого, сами ИКК из водных растворов в области pH 2-6 избирательно поглощаются перечисленными сорбентами.

5.3.1. Методика определения ИКК, основанная на образовании трехкомпонентных соединений в растворах [28]

Мешающее влияние различных веществ на формирование ТКС с участием ИКК. Обычно содержание различных веществ в углеводородном сырье, включая и газовый конденсат, вполне поддается более или менее правдоподобному описанию. Это, в первую очередь, различные серосодержащие компоненты: сероводород, концентрация которого доходит до 25 %, меркаптаны R-SH, где R – CH_3 -, C_2H_5 - ... C_nH_{2n-1} -, вода, содержащая ионы водорода, железа (II), марганца (II), кобальта (II), никеля (II), магния, натрия, фосфаты, хлориды, сульфаты, бикарбонаты и др. Именно в такой объект вносится ингибитор кислотной коррозии в концентрациях ≈ 1 мг/дм³. С позиции фотометрического определения это много, ведь нижняя граница определяемых содержаний в данном случае находится на уровне 0,01 мкг/дм³.

Выполнение определения. Так как в анализируемом объекте содержится довольно большое количество ИКК, первой стадией пробоподготовки является доведение pH объекта, взятого для анализа, вначале до pH ≈ 1 , кипячение 5 мин, отбор аликвоты, например, 1 см³, доведение аммиаком до pH 3-4 (индикаторная бумага), далее – до pH 6 ацетатно-аммонийным буферным раствором и доведение объема водой до 100 см³. При этом суммарная концентрация ионов металлов, не осажденных H₂S в исходном растворе, сульфатов и др. остается на уровне 10⁻⁹ моль/дм³. К 10 см³ полученного раствора, не содержащего по технологическому процессу каких-либо ИКК, вносят различные количества ИКК, 4 см³ 10⁻⁴М раствора ПФ и

1 см³ 10⁻⁴ М раствора алюмокалиевых квасцов. Раствор перемешивают и через 5 мин измеряют оптические плотности при 640 нм в кювете толщиной 2 см относительно воды. Градуировочные графики представляют собой прямые линии в области концентраций ИКК, от 0,1 до 3 мкг/дм³.

Метрологические характеристики методики определения ИКК в конденсатных сточных водах, в углеводородах и в газовом конденсате, а также в коммерческих образцах ИКК приведены в табл.5.3.

Таблица

Метрологические характеристики метода определения ИКК в различных объектах (n=6, степень надежности P=0,95)

Объект анализа	Внесено ИКК дополнительно, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³ $X = \bar{X} \pm t_p S / \sqrt{n}$	
		Данным методом [28]	По методу [8]
Вода очищенная из ЕСП-1	-	0,05±0,05	-
Вода, подаваемая на очистку в ЕСП-1	0,10	0,15±0,05	-
Вода таблетная	-	0,10±0,05	0,01±0,05
Газовый конденсат	0,10	0,20±0,07	0,02±0,05
Углеводороды C ₃ -C ₇	-	0,10±0,05	0,05±0,05
Торговые препараты ИКК:	0,20	0,30±0,08	0,15±0,10
Виско-904 НК	-	-	-
Секангаз-9 Б	40	-	-
Сепакорр - 5478	-	-	-
Додиген- 4482	40	10±10	-
		%	
	-	40±0,5	31±10
	-	60±0,5	40±0,5
	-	75±0,5	60±10
	-	81±0,5	74±10

Как видно из результатов, приведенных в табл. 5.3, только в воде и коммерческих средах удается прямым фотометрическим методом определить содержание ИКК при стандартных метрологических параметрах.

5.3.2. Адсорбция ИКК на различных сорбентах из водных растворов [28]

Была изучена возможность избирательной сорбции из водных и водноорганических сред с заданным содержанием ИКК. В сущности, была изучена кинетика сорбции индивидуальных ИКК из растворов, которые содержали компоненты сточных вод, углеводороды включая и газовый конденсат, специально приготовленные смеси с заведомо высоким содержанием неорганических веществ. Из наших исследований известно [26, 28], что даже в среде с pH 2 (0,01 М HCl) происходит сорбция аминокликозидов и длинноцепочечных аминов на силикагелях и сорбенте СВ-1. Это явилось обнадеживающим стимулом для проведения сорбции именно в слабокислой среде различных ИКК на 60-G, 60-N и СВ-1 и при этом ионы ТТМ, редкоземельных элементов (РЗЭ), большинство анионов, а также углеводороды H₂S, если и «зацепляются» данными сорбентами, то легко из них вымываются водным раствором уксусной кислоты с pH 3. После этого на сорбентах проводится реакция образования ТКС. Для этого в сорбент вносят измеренное количество растворов ПФ, Al³⁺ и ацетатный аммонийный буферный раствор с pH 6, при этом через несколько минут после встряхивания сорбент окрашивается в интенсивно синий или сине-зеленый цвет. Сорбент с ТКС промывают буферным раствором с pH 6, при этом с сорбента смываются практически все компоненты, кроме ТКС. После промывания на сорбенте разрушают ТКС действием хлороводородной

кислоты ($pH \approx 1-2$). При этом освобождающийся ПФ окрашивает водную фазу в красный цвет ($\lambda = 540$ нм).

Выполнение эксперимента Приготавливают 1000 см^3 смеси, состоящей из компонентов, которые могут присутствовать в анализируемом объекте, и отбирают 500 см^3 водной части данной смеси в делительной воронке, пропуская ее в широкогорлую коническую колбу емкостью 1000 см^3 . Вносят в колбу 1 см^3 водного или водно-этанольного раствора ИКК с концентрацией 100 мкг/см^3 , добавляют по 50 см^3 растворов солей металлов, различных органических веществ, сточные воды, создавая при этом значительные концентрации мешающих компонентов, вносят 1 см^3 конц. HCl (пл. 1,19), перемешивают содержимое, нагревают раствор до кипения и кипятят 10 мин. (Все операции проделывают под тягой). Раствор охлаждают, всыпают в него 20 г сорбента, одновременно включают секундомер и отбирают по 20 см^3 смеси через 5, 10, 15, 20, 30, 60 с, при этом смесь интенсивно перемешивают. Фильтруют отобранные пробы через пористые стеклянные фильтры, промывают их $0,1 \text{ М}$ раствором NH_3COOH (для каждой пробы используют по 50 см^3), два раза промывают водой по 25 см^3 , далее во все фильтры приливают по 25 см^3 $0,5 \text{ М}$ ацетатного буферного раствора с pH 6, после того, как буферные растворы стекут с фильтров, в них вносят по 10 см^3 10^{-3} М смеси ПФ и Al^{3+} в соотношении 4:1. При этом сорбенты окрашиваются в интенсивно синий или сине-зеленый цвет. Через 5 мин в подсохшие на фильтрах сорбенты вносят по 20 см^3 $0,01 \text{ М}$ раствора HCl , дают стечь окрашенным в красный цвет растворам в колбочки емкостью 50 см^3 , вновь приливают 10 см^3 кислоты, далее – по 5 см^3 кислоты. Объемы фильтратов доводят $0,01 \text{ М}$ HCl до 50 см^3 . Измеряют оптические плотности растворов в кювете толщиной 2 или 3 см относительно воды при 540 нм .

Результаты изучения кинетики сорбции некоторых ИКК сорбентом СВ-1 приведены на рис. 5.1.

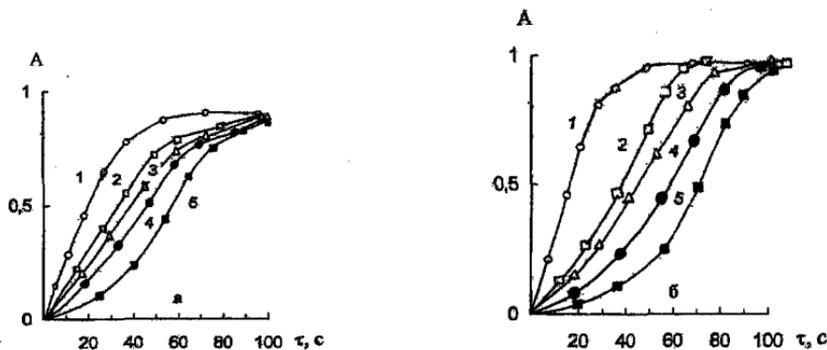


Рис. 5.1. Кинетика сорбции некоторых ИКК сорбентом СВ-1 из воды (1), $0,05 \text{ М}$ раствора (суммарно) смеси РЗЭ, Cu , Mn , Fe (III), Zn , Cd (2), воды неочищенной, подаваемой в емкости сезонного регулирования (3), из смеси 1:1 воды из емкости сезонного регулирования и дизельного топлива (4) и смеси 1:1 воды из емкости сезонного регулирования и газового конденсата (5) ИКК: а – Виско-904 НИК; б – ИКБ-2-2, $T = 295 \text{ К}$

Из рис.5.1 видно, что выбранные для концентрирования ИКК условия являются оптимальными для удаления мешающих компонентов из анализируемых растворов.

Полученные результаты использованы для разработки методики определения ИКК в промышленных сточных водах и других объектах. Кинетические характеристики сорбции ИКК сорбентом 60-Н и 60-Г идентичны кривым на рис. 5.1.

5.3.3. Определение содержания в различных объектах ИКК с их предварительной сорбцией на различных сорбентах [28]

Приготавливают растворы ИКК с концентрациями от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, вносят в полученные растворы различные органические и неорганические вещества таким образом, чтобы их концентрация находилась на уровне концентрации ИКК и выше хотя бы на два порядка, доводят объемы всех смесей 0,2 М раствором уксусной кислоты до одного уровня. Вносят во все растворы по 1 г одного из сорбентов, встряхивают 5 мин, после отстаивания сливают основную массу жидкости, вносят в остаток по 100 см³ 0,1 М уксусной кислоты, взмучивают, встряхивают 5 мин и вновь сливают с сорбента основную массу жидкости. Добавляют во все колбы по 200 см³ воды, перемешивают, встряхивают 5 мин и отфильтровывают водный слой через пористые стеклянные фильтры. Промывают остаток на фильтре 100 см³ буферного раствора с pH 6, далее пропускают через фильтры по 100 см³ смеси, содержащей 80 см³ водного раствора 10⁻⁴ М ПФ и 20 см³ 10⁻⁴ М Al³⁺. При этом сорбент (хорошо прослеживается на 60-Н и 60-Г) окрашивается в интенсивно синий цвет.

Сорбент промывают буферным раствором с pH 6 (около 100 см³), лучше промывные воды полностью отделять под вакуумом. К сорбенту приливают 10 см³ 0,1 М раствора HCl и после того, как отфильтруется жидкость, вносят еще 10 см³ 0,1 М HCl.

Фильтраты объединяют и доводят их объем 0,1 М HCl до 50 см³ (раствор окрашен в красный цвет, максимум полосы поглощения равен 540 нм).

Измеряют оптические плотности растворов и строят градуировочные графики в координатах «оптическая плотность – концентрация».

Градуировочные графики однотипны по отношению к различным ИКК, наибольшее влияние на ошибки определения оказывает H₂S, но во всех случаях наблюдается прямолинейность градуировочных графиков в широком интервале содержаний ИКК.

При определении ИКК отбирают 10 см³ анализируемой воды и прodelывают все операции описанные выше для построения градуировочного графика.

Метрологические характеристики метода определения ИКК с их предварительной сорбцией на различных сорбентах приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Метрологические характеристики метода определения ИКК с их предварительной сорбцией на различных сорбентах (n=6, P=0,95)

Сорбент	Внесено в исследуемый раствор компонентов	Найдено, мкг/дм ³ $X = \bar{X} \pm t_{rS} / \sqrt{n}$	
		Данным методом [28]	По методу [8]
1	2	3	4
Виско- 904 НИК			
Силикагель 60-Н, Силикагель 60-Г, СВ-1	Вода из ЕСР* + 0,5 мкг/дм ³ Виско	0,60±0,07	-
	A* + 0,05 мкг/дм ³ Виско	0,02±0,02	-
	A + 0,10 мкг/дм ³ Виско	0,08±0,04	-
	A + 0,50 мкг/дм ³ Виско	0,50±0,05	-
	A + 1,0 мкг/дм ³ Виско	0,95±0,10	0,50±0,08
	B* + 0,05 мкг/дм ³ Виско	0,02±0,02	-
	B + 0,10 мкг/дм ³ Виско	0,08±0,04	-
	B + 0,5 мкг/дм ³ Виско	0,50±0,05	-
	B + 10 мкг/дм ³ Виско	10,0±0,80	4,0±0,5
	C* + 0,5 мкг/дм ³ Виско	0,65±0,08	-
	ИКБ-2-2		
Силикагель 60-Н,	A + 0,05 мкг/дм ³ ИКБ-2-2	0,02±0,02	-

Сорбент	Внесено в исследуемый раствор компонентов	Найдено, мкг/дм ³ $X = \bar{X} \pm \frac{t_{pS}}{\sqrt{n}}$	
		Данным методом [28]	По методу [8]
1	2	3	4
Силикагель 60-G, СВ-1	A + 0,10 мкг/дм ³ ИКБ-2-2	0,08±0,04	-
	A + 0,50 мкг/дм ³ ИКБ-2-2	0,95±0,05	-
	A + 1,0 мкг/дм ³ ИКБ-2-2	0,95±0,10	0,50±0,08
	B + 0,05 мкг/дм ³ ИКБ-2-2	0,02±0,02	-
	B + 0,10 мкг/дм ³ ИКБ-2-2	0,08±0,04	-
	B + 0,5 мкг/дм ³ ИКБ-2-2	0,50±0,05	-
	B + 10 мкг/дм ³ ИКБ-2-2	10,0±0,80	4,0±0,5
	C + 0,5 мкг/дм ³ ИКБ-2-2	0,5±0,05	-
	C + газов. конденсат (1:1) + 5 мкг/дм ³ ИКБ-2-2	4,0±0,1	2,0±1,0
Сепакорр-5478			
Силикагель 60-Н, Силикагель 60-G, СВ-1	A + 0,05 мкг/дм ³ ИКК	0,02±0,02	-
	A + 0,10 мкг/дм ³ ИКК	0,08±0,04	-
	A + 0,50 мкг/дм ³ ИКК	0,50±0,05	-
	A + 1,0 мкг/дм ³ ИКК	0,95±0,10	0,50±0,08
	B + 0,05 мкг/дм ³ ИКК	0,02±0,02	-
	B + 0,10 мкг/дм ³ ИКК	0,08±0,04	-
	B + 0,5 мкг/дм ³ ИКК	0,50±0,05	-
	B + 10 мкг/дм ³ ИКК	10,0±0,80	4,0±0,5
	C + 0,5 мкг/дм ³ ИКК	0,5±0,08	-
C + газов. конденсат (1:1) + 5 мкг/дм ³ ИКК	4,0±0,8	2,0±1,0	
Додиген-4482			
Силикагель 60-Н, Силикагель 60-G, СВ-1	A + 0,05 мкг/дм ³ ИКК	0,02±0,02	-
	A + 0,10 мкг/дм ³ ИКК	0,08±0,04	-
	A + 0,50 мкг/дм ³ ИКК	0,50±0,05	-
	A + 1,0 мкг/дм ³ ИКК	0,95±0,10	0,50±0,08
	B + 0,05 мкг/дм ³ ИКК	0,02±0,02	-
	B + 0,10 мкг/дм ³ ИКК	0,08±0,04	-
	B + 0,5 мкг/дм ³ ИКК	0,50±0,05	-
	B + 10 мкг/дм ³ ИКК	10,0±0,80	4,0±0,5
	C + 0,5 мкг/дм ³ ИКК	0,5±0,1	-
C + газов. конденсат (1:1) + 5 мкг/дм ³ ИКК	5,0±0,8	2,0±1,0	

Примечание. ЕСР* – емкость сезонного регулирования; А* – Вода водопроводная + смесь ТТМ и РЭЭ с концентрацией 0,05 М; В* – Вода из ЕСР* + газовый конденсат; С* – Вода из ЕСР* + дизельное топливо (1:1)

Как видно из результатов, приведенных в табл. 5.4, разработанная методика определения ИКК, основой которой является их предварительное сорбционное концентрирование, вполне надежно работает в широком диапазоне концентраций ингибиторов. По сравнению с существующими в настоящее время методиками, например [8], данная обладает вполне удовлетворительными метрологическими характеристиками и может стать основой работы производственно-аналитических лабораторий и лабораторий охраны окружающей среды.

5.3.4. Методика определения содержания в воде ингибиторов кислотной коррозии Камеликс и Геркулес [29]

В настоящее время в нефтехимической промышленности нашли применение ингибиторы кислотной коррозии нового поколения – Камеликс и Геркулес.

Была разработана методика их определения в воде, основанная на способности данных ИКК образовывать ТКС с ионами алюминия и ксиленоловым оранжевым.

Реактивы и аппаратура: $4 \cdot 10^{-3}$ М растворы ингибиторов ИКК в этаноле (0,2г Геркулеса в 100 см^3 этанола и 0,2 г Камеликса в 100 см^3 этанола); 10^{-3} М раствор апомокалиевых квасцов; 10^{-3} М раствор ксиленолового оранжевого; ацетатный буфер с pH 6; 2 М раствор HCl; сорбент СВ-1 с размером частиц 0,1-0,4 мм; градуированные пробирки; химическая посуда, КФК-2, кюветы толщиной 2см; центрифуга.

Градуировочный график. В градуированные центрифужные пробирки емкостью 10 см^3 вносят 0, 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, $4,0 \text{ см}^3$ раствора ИКК, буферный раствор с pH 6 по 1 см^3 и воду до 10 см^3 . Присыпают по 0,5 г сорбента, встряхивают 10 мин, центрифугируют 10 мин и воду отбрасывают. К осадку прибавляют по 10 см^3 воды, взмучивают и снова центрифугируют. Воду отбрасывают, в пробирки вносят по 4 см^3 ксиленолового оранжевого, по 1 см^3 раствора апомокалиевых квасцов и буферный раствор с pH 6 до 10 см^3 . Встряхивают 10 мин, центрифугируют, водный слой отбрасывают, приливают буферный раствор с pH 6, центрифугируют, воду сливают и к осадку прибавляют до 10 см^3 2 М раствор HCl, встряхивают 10 мин, центрифугируют. Измеряют оптические плотности растворов относительно воды в кювете толщиной 2 см при 490 нм и строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – концентрация».

При определении ИКК отбирают 10 см^3 воды и проводят операции, описанные выше для построения градуировочного графика.

Результаты определения ИКК в воде приведены в табл. 5.5.

Таблица 5.5

Метрологические характеристики сорбционно-фотометрической методики определения содержания ИКК в воде (мкг/дм^3).

Реагент – ксиленоловый оранжевый (p=6, P=0,95)

Введено	Геркулес 30617		Введено	Камеликс 1123 X	
	Найдено			Найдено	
	Данным методом [29]	По методу [8]		Данным методом [29]	По методу [8]
0,01	$0,01 \pm 0,005$	$0,01 \pm 0,005$	0,01	$0,01 \pm 0,005$	$0,01 \pm 0,005$
0,10	$0,10 \pm 0,005$	$0,10 \pm 0,005$	0,10	$0,1 \pm 0,005$	$0,10 \pm 0,005$
0,50	$0,50 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,01$	0,50	$0,50 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,01$
1,00	$1,00 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,01$	1,00	$1,00 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,01$
5,00	$5,00 \pm 0,05$	$5,00 \pm 0,05$	5,00	$5,00 \pm 0,05$	$5,00 \pm 0,05$
10,0	$10,0 \pm 0,10$	-	10,0	$10,0 \pm 0,10$	$10,0 \pm 0,10$
50,0	$50,0 \pm 1,00$	$50,0 \pm 1,00$	50,0	$50,0 \pm 1,00$	$50,0 \pm 1,00$

Как видно из данных табл. 5.5, как новая, так и уже апробированная методики определения ИКК могут быть в равной степени применены на практике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема определения содержания различных ПАВ в воде только на первый взгляд может показаться малозначимой. Но накопление синтетических ПАВ – это не только общее загрязнение объектов окружающей среды, но и проблема деструкции этих ПАВ, в результате чего могут накапливаться в тех или иных объектах остатки метаболитов ПАВ, обладающие, по сравнению с самими ПАВ, более высокой физиологической активностью, хотя бы в каком-то временном интервале. Содержание ПАВ в Волжской воде с 1998 года резко возросло по сравнению с 1990-1997 гг. Вместе с тем, средняя их концентрация в воде различных источников и рек Волги, Бузана, Ахтубы ~ $0,06 \text{ мкг/дм}^3$, значительно ниже ПДК, составляющей $0,1 \text{ мкг/дм}^3$. Но увеличение добычи углеводородного сырья на суше и Каспийском море может

изменить картину содержания ПАВ и ИКК в природных объектах, поэтому задачей экологов и химиков-аналитиков является совершенствование известных методик мониторинга, создание новых экспресс методик и, конечно, постоянный контроль за содержанием как ПАВ, ИКК, так и остальных токсикантов в объектах окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ V

1. Савинцева С.А., Колосанова В.Д., Дхонская Ю.Н. // Научн.-практ. конф. «Сибирский стандарт жизни: экология, образование, здоровье». Новосибирск, 10-12 дек. 1997. Новосибирск, 1997. С.61.
2. A review of the interaction of Surfactants with organic contaminants in Soil // Jnt. Synp «Org. Contam. Sewage Sludges». Lancaster, 16-17 May, 1995.
3. Haigh S. // Sci. Total Environ. 1996. V. 185. N 1-3. P. 160.
4. Алыков Н.М., Литвинова Г.И. и др. //Естественные науки. Астрахань: Изд-во Астраханского гос. пед. ун-та, 2000.Т. 1. № 2. С. 57.
5. Алыков Н.М., Литвинова Г.И. и др. // Всероссийская конференция «Эколого-биологические проблемы Волжского региона и Северного Прикаспия». Астрахань, 4-6 октября 2000. Изд-во АГПУ. С. 5.
6. Абразон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1988.
7. Закупра В.А. Методы анализа и контроля в производстве поверхностно-активных веществ. М.: Химия, 1977.
8. Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. М.: Химия, 1989.
9. ГОСТ 4979-49. Вода хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения. Методы химического анализа. Отбор, хранение и транспортировка проб.
10. Методы определения химических веществ, предельно-допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК). М.: Изд-во МЗ СССР, 1985.
11. Сборник временных методик определения веществ в атмосферном воздухе предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М.: Изд-во МЗ СССР, 1985.
12. Chrenova R., Yastrebova N. // Jnt. Congr. Anal. Chem. Moscow, June 15-21, 1997. Abstr. V. 2. Moscow, 1997. P 10.
13. Fytianos K., Vasiatakakis S., Raikos N. //J. Envir Sci and Health A. 1997.V. 32. N4. P.953
14. Дрозд А.В., Климов В.Г. Моисеева И.В. //Заводск. лабор. диагност. матер. 1998. Т. 64. №5. С.6.
15. Gao T., Zhang Z., Zhu Z. //Chinese Journal of Anal. Chem. 1998.V.26. N5. P. 568.
16. Chrenova R., Yemefina S. // Jnt. Congr. Anal. Chem. Moscow, June 15-21, 1997. Abstr. V.2. Moscow, 1997. P.104.
17. Kulichenco S. //Jnt. Congr. Anal. Chem. Moscow, June 15-21, 1997. Abstr. V. 2. Moscow, 1997. P. 18.
18. Куличенко С.А., Сухан В.В. //Известия вузов. Химия и химическая технология. 1997. Т. 40. № 3. С. 12.
19. Szymanski A., Wyrmas B., Lukasrewskii R. //Anal. Chem. asta 1995. V. 305. № 1-3. P. 256.
20. Калиниченко К.П. //Гидробиологический журнал. 1996. Т. 32. № 6. С. 70.
21. Пат. 2141110, Россия, МПК С-0127/42. /А.И. Кулагин, Т.В. Аринушкина. № 98105562/28. Заявл. 31.3.98., Опубл. 10.11.99. Бюл. № 31.
22. Shvedene N., Belchenko N. Litvak J., Baulin V., Pletnev J. //Jnt. Congr. Anal. Chem. Moscow, June 15-21, 1997. Abstr. V. 2. Moscow, 1997. P. 42.
23. Shvedene N.V., Shiscanova T.V., Pletnev J.V. and other //Anal. lett. 1996. V. 29. № 6. P. 843.

24. Кулапина Е.Г. , Овчинский В.А. //Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55, № 2. С. 189
25. Унифицированные методы исследования качества вод. М.: Изд. отд. управление делам секретариата СЭВ. 1977. Часть I. Методы химического анализа вод.
26. Алыкова Т.В., Литвинова Г.И., Алыков Н.М. и др. //Естественные науки: Журн. фонд. прикл. иссл. Астрахань: Изд-во Астраханского гос. пед. ун-та, 2001. №4. С. 41.
27. Алыкова Т.В., Алыков Н.М., Кляева М.В. и др. // Эколого-биологические проблемы Волжского региона и Северного Прикаспия: Материалы III Всероссийской научной конференции Астрахань, 4-6 октября 2000. Астрахань: Изд-во Астраханского гос. пед. ун-та 2000. С.8.
28. Поверхностно-активные вещества. Строение. Свойства. Применение //Под ред Н.М.Алыкова. и Т.В. Алыковой. Астрахань: Изд-во Астрах. гос. пед. ун-та, 2002.
29. Алыкова Т.В., Алыков Н.М., Ревнивцева О.С. и др. //Эколого-биологические проблемы Волжского региона и Северного Прикаспия: Материалы IV Всероссийской научной конференции 4-6 октября 2001 г.. Астрахань: Изд-во Астраханского гос. пед. ун-та, 2001. С. 33.

ГЛАВА VI. СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НА СОРБЕНТЕ С-1 ТЯЖЕЛЫХ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Биохимическая роль тяжелых элементов общеизвестна. Многие из них необходимы для нормального функционирования живых организмов. Так, практически все жизненные процессы протекают при обязательном участии ионов железа (II), железа (III), меди (I) и меди (II), например, функции железа в ферритине (белке, накапливающем железо), цитохромах, где (II) окисляется до железа (III) и наоборот, в гемоглобине, где основную функцию акцептирования кислорода выполняет железо (II). Медь (I) и медь (II) вместе с железом (II) и железом (III) выполняют главные окислительно-восстановительные функции в цитохромоксидазах, в синих ферментах, церуллоплазмине и др.

Широко известна функция цинка в живых организмах. При его участии проходят изомерные превращения моносахаридов, окислительно-восстановительные процессы (причем сам цинк остается всегда в состоянии окисления Zn^{2+}).

Фиксация азота из атмосферного воздуха происходит при участии ферментов микроорганизмов. В состав этих ферментов входят железо и молибден, в состав ферментов нуклеаз входят магний и марганец.

Роль кобальта трудно ограничить участием в ферментативных реакциях. Кобальт входит в состав кобальт-корриноидов, причем находится в их структуре в формах Co (I), Co (II) и Co (III). Переходы Co (III) \rightarrow Co (II), Co (II) \rightarrow Co (I) и наоборот обеспечивают протекание наиболее важных реакций окисления-восстановления, гидрирования, гидратации, изомерных превращений и т. д.

Биологическая роль никеля вызывает разноречивые толкования. Хорошо известно, что субмикрочастицы этого элемента также принимают участие в различных ферментативных процессах.

Особая роль принадлежит хрому, свинцу, ртути – это элементы, присутствие которых ингибирует ферментативные процессы.

Избыток как биогенных, так и абиогенных элементов приводит к нарушению различных ферментативных функций, включая и функции, осуществляемые каким-либо из этих элементов. Обычно содержание элементов, как вообще всех загрязнителей объектов окружающей среды, регламентировано предельно-допустимыми концентрациями (ПДК) и определяется санитарными правилами и нормами (СанПиН).

Содержание тяжелых токсичных металлов (ТТМ) определяют в питьевой воде, всех видах пищевых продуктов, поверхностных, буровых и сточных водах, удобрениях, почвах, растениях, атмосферном воздухе. Для определения ТТМ в различных объектах разработаны самые разнообразные физические, физико-химические и химические методы.

Начиная с 1990 г. появилась тенденция к увеличению чувствительности определения в результате использования (в подавляющем числе вариантов и методов) сорбционного концентрирования.

Весьма эффективным для концентрирования неорганических и органических токсикантов оказался сорбент СВ-1, являющийся продуктом нехимической переработки опок Астраханской области. Из этих опок в настоящее время получают и сорбенты нового поколения С-1 – С-10.

Ниже приводятся результаты изучения концентрирования ионов металлов сорбентами СВ-1 и С-1. Что касается дальнейшего определения ионов металлов, то для этого используются стандартные методики, а для увеличения чувствительности и надежности методик применены концентраты ионов металлов на сорбентах, полученные при предварительной обработке сорбентами СВ-1 или С-1 различных объектов окружающей среды.

6.1. Сорбционное концентрирование ТТМ

Для аналитического концентрирования микроэлементов применяют разнообразные методы [1-4]: экстракцию, осаждение и соосаждение, электрохимические методы, испарение управляемую кристаллизацию, флотацию и другие. Наиболее интенсивно разввивающимся приемом выделения ТТМ из растворов является сорбция, при которой достигаются коэффициенты концентрирования до $1 \cdot 10^4$.

В сорбционных методах концентрирования, основанных на поглощении газообразных и растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями, представлены разнообразные механизмы сорбции: адсорбция, абсорбция, хемосорбция и капиллярная конденсация, которые на практике обычно сочетаются друг с другом. Так, адсорбция обычно предшествует хемосорбции. При концентрировании ТТМ наибольшее распространение получили адсорбционные и хемосорбционные методы. Существуют два варианта осуществления процесса сорбции – статический и динамический.

Для описания сорбционных процессов находят применение эмпирические уравнения Лэнгмюра, Фрейндлиха и др., связывающие количество сорбированного вещества и равновесную концентрацию вещества в растворе или газообразной фазе. Все они приводят к уравнению изотермы сорбции $a=f(c)$. Каждый процесс сорбции характеризуется своей изотермой, являющейся основной характеристикой адсорбционной способности поглотителя, и свойств сорбата. Одной из наиболее распространенных теорий адсорбции является теория Лэнгмюра [5]. Согласно этой теории, причина адсорбции заключается в ненасыщенности валентностей у поверхностных атомов или молекул адсорбента [6].

В основу теории адсорбции положено предположение, что вытеснять с поверхности оксида воду и адсорбироваться могут только те соединения, которые образуют с поверхностью химическую связь более прочную, чем водородная [6, 7]. Немаловажен при адсорбции и размер молекул. Выигрыш энергии при переходе из объема раствора на поверхность зависит не только от прочности возникающих химических связей, но и от того, сколько молекул растворителя вытесняется одной молекулой адсорбата. С изменением размера молекул могут изменяться степень ассоциации, склонность к мицеллообразованию, аттракционное взаимодействие и прочее [8].

Анализ данных литературы показывает, что большое число работ было посвящено изучению адсорбции из растворов на твердых адсорбентах [8, 9]. Попытки решить вопрос о связи между адсорбционным поведением системы и электронным строением адсорбента и адсорбата были предприняты Волькенштейном [10] при развитии теории катализа. Он показал, что решающая роль в адсорбции с образованием химической связи (хемосорбция) принадлежит электронному строению твердого тела и адсорбирующихся на нем частиц. В зависимости от относительного расположения электронных уровней в молекулах и уровня Ферми в адсорбенте изменяется энергия адсорбционного взаимодействия и его характер.

Известно, что поверхность всех оксидов покрыта гидроксильными группами $-OH$, с существованием которых при отсутствии внешнего источника тока связано возникновение зарядов и скачка потенциала на границе раздела фаз [11, 12]. Обнаружено, что адсорбированные двухзарядные ионы не перемещаются по поверхности SiO_2 , Al_2O_3 [13]. Согласно данным Фридрихсберга [14, 15], подобное явление наблюдается в том случае, если адсорбция носит специфический характер. Вопрос о механизме специфической адсорбции ионов на поверхности оксидов является в последнее время предметом дискуссии [16].

Основные направления развития представлений о специфической адсорбции, в основе которых лежит экспериментальный материал по изучению гетерогенных систем, состоящих из водных растворов солей металлов, находящихся в контакте с оксидами $Al(III)$, $Fe(III)$, $Si(IV)$:

✓ модифицированные теории Штерна, рассматривающие специфическую адсорбцию, как процесс образования ионных пар или поверхностных комплексов за счет электростатических и молекулярных сил притяжения;

✓ адсорбционно-гидролизные модели и концепция ион-сольватных взаимодействий, отражающих взаимообусловленность процессов гидролиза в объеме жидкой фазы и адсорбции, а также учитывающие роль сольватных оболочек, как барьера при взаимодействиях с активными центрами поверхности;

✓ координационные теории, трактующие специфическую адсорбцию ионов, как химический процесс замещения лигандов в координационной сфере объемного комплекса на поверхностный.

Для объяснения влияния рН на адсорбцию принимают во внимание, что вблизи рН₀ (точке нулевого заряда) на поверхности оксидов в основном присутствуют электронейтральные группы, а количество групп, имеющих заряд, незначительно. В этом случае в силу стерических препятствий, на поверхности может произойти компенсация только одного заряда иона. Другой заряд компенсируется притягивающимися из раствора ионами противоположного знака, которые формируют диффузную часть двойного слоя [17]. По мере увеличения рН число заряженных групп возрастает и создаются условия, при которых часть двухзарядных ионов может адсорбироваться с насыщением обоих зарядов. В этом случае, если адсорбция ионов сопровождается образованием химической связи (специфической адсорбции), ионы противоположного знака из раствора не притягиваются. Отсюда следует, что при достаточно высоких значениях заряда поверхности, когда практически все двухзарядные ионы будут адсорбироваться с насыщением обоих зарядов, диффузной части двойного слоя не будет. При этом под специфической адсорбцией понимается не просто сверхэквивалентная адсорбция, а адсорбция с образованием химической связи между катионами и заряженными центрами поверхности. Последнее может, видимо, наблюдаться при наличии локализованных зарядов на поверхности оксидов [18].

Адсорбционное поведение оксидов, точка нулевого заряда которых меньше двух, имеет ряд особенностей. В связи с этим более детально изучена адсорбция ионов на кремнеземе, у которого рН₀=1,8 [19]. Высказана гипотеза [20], согласно которой заряд поверхности кремнезема играет второстепенную роль; основное необходимое условие адсорбции – превышение произведением активности исходных веществ величины произведения сорбции. Гидроксилы поверхности обладают слабокислотными свойствами. Замечено, что интенсивное поглощение силикагелем ионов щелочных и щелочноземельных металлов происходит только при рН>9, ионов Cu²⁺ и Zn²⁺ при рН>6, ионов Fe³⁺ и Al³⁺ при рН>5. Учитывая данные [21] о том, что в щелочных растворах поверхностная подвижность двухзарядных катионов практически равна нулю, можно сделать вывод об их специфической адсорбции, т.е. адсорбции с образованием поверхностного химического соединения.

6.1.1. Сорбенты

Очистка воды, воздуха, различных материалов, концентрирование веществ с целью получения товарного продукта и определения их в различных объектах окружающей среды – это проблема, решение которой, в большинстве случаев, связано с использованием сорбентов. В этом направлении работают ведущие лаборатории и предприятия химической и других отраслей. Сорбенты используются как катализаторы для ускорения химических процессов и повышения их селективности, в медицине – как энтеросорбенты и гемосорбенты. Сорбенты используются как неподвижные фазы в хроматографии в ее различных вариантах.

Для концентрирования микрокомпонентов используют разнообразные сорбенты, которые наряду с хорошей поглотительной способностью и избирательностью должны быть легко регенерируемыми, химически и механически устойчивыми. По способу получения сорбенты можно разделить на синтетические и природные.

Активные угли, являющиеся селективными полифункциональными катионитами, занимают особое место. Их выгодное отличие от синтетических катионитов заключается в простоте получения. Они легко регенерируются, весьма устойчивы к химическим, термическим

и радиационным воздействиям. У окисленного угля, как сорбента, преобладают ионнообменные свойства.

Весьма часто на активных углях поглощают комплексы металлов со специально добавленными реагентами, которые подбирают так, чтобы адсорбция макрокомпонентов была значительно меньше адсорбции комплексов микрокомпонентов. Так, для концентрирования Cd, Co, Cu, Pb из водных растворов применяют дитизон, дифенилкарбазид, 8-оксихинолин для образования комплексов с металлами, а затем эти комплексы сорбируют на активном угле с последующим определением методами ААС, АЭС [22].

Синтетические ионы используются для поглощения ионов металлов, в частности тяжелых металлов. Основу синтетических ионитов составляют обычно сополимеры стирола с дивинилбензолом, поперечно сшитые за счет дивинилбензола. К полимерной матрице прививают кислотные или основные, то есть ионогенные, группы. Для поглощения ТТМ используются различные катиониты. Они обладают большой емкостью по отношению к ТТМ, однако практически не поглощают органических соединений [23].

Комплексообразующие сорбенты, интенсивно используемые в настоящее время сорбенты. Наличие огромного числа органических аналитических реагентов, обширные сведения о взаимодействии их с элементами, способствовали созданию сорбентов на полимерной основе с разнообразными функциональными группами.

В середине 70-гг. XX в. появилась новая группа сорбентов, узкоспецифичных по отношению к платиновым металлам. Их название – полиоргсы, они широко используются при концентрировании и определении драгоценных металлов, а также в аналитической химии для определения ТТМ.

Комплексообразующие группы можно прививать не только на органические, но и минеральные матрицы, прежде всего на силикагель и стеклянные шарики. Так, для концентрирования с последующим определением кобальта в растворах применяют 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), иммобилизованный на силихроме С-120 [24]. Для концентрирования и определения Cr(III), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) используют реагент ПАН, иммобилизованный на силикагеле и силихроме [25, 26]. Этот способ концентрирования и определения является основой тест-метода.

Для определения Co(II), Ni(II), Cu(II) и Fe(III) также предлагается простой и быстрый способ некавалентного связывания ПАН и ксиленолового оранжевого (КО) на гидрофобном силикагеле Диасорб С₁₆ [27, 28]. Диапазон определяемых содержаний: Ni – $2 \cdot 10^{-6}$ – $8 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, Co – $1 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, предел обнаружения Cu(II) и Fe(III) – $8 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³.

В качестве реагента, иммобилизованного на силикагеле С-120, используют 4-(2-триазилазо)резорцин для определения кобальта на уровне 0,005 - 0,03 мкг/см³ методом спектроскопии диффузного отражения [29].

Для определения Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) и др. было предложено использовать волокнистые материалы, наполненные ионитами. В качестве носителя применяют полиакрилонитрильное волокно, наполненное сильноосильным ионитом КУ-2 или КУ-2Х8-Н, иммобилизованными ПАН или КО, соответственно [30-33]. Это позволяет снизить предел обнаружения данных металлов до 0,01-0,002 мг/дм³.

Амберлит СГ-50, иммобилизованный ПАН, используют для концентрирования с последующим определением кадмия на уровне 10 мкг/дм³ [34]. Амберлит А-27-С1, иммобилизованный пирролидиндитиокарбаминатом аммония (ПДТК-НН₄), применяют для концентрирования Cu(II) и Fe(III) [35-37]. Минимальная определяемая концентрация – 1,2 мкг/дм³.

Особую группу сорбентов составляют иммобилизованные иониты. Так, анионит АВ-17Х8-С1, содержащий иодид калия, используется для концентрирования и определения Cr(VI) [38], а тот же анионит, иммобилизованный роданидом калия – для Fe(III) [39].

Катионит КУ-23, иммобилизованный 2,2'-дипиридилем, 1,10-фенантролином или ба-тофенантролином, использовали для концентрирования и определения Fe(II) [40]. Катионит КУ-2Х8-Н, иммобилизованный основным синим К и КJ, применяют для определения Pb(II) с

пределом обнаружения 93 мкг/дм^3 [41].

Иммобилизованные ферменты. В настоящее время одним из направлений в аналитической химии при определении ионов тяжелых металлов является использование иммобилизованных ферментов [42-49]. Интервал определяемых содержаний ТГ 10^{11} - 10^6 моль/дм³. Тяжелые металлы влияют как на каталитическую активность ферментов, так и реактивацию апоферментов. Термин «иммобилизованные ферменты» применяют для всех ферментов, переведенных в водонерастворимое состояние. Иммобилизация позволяет увеличить стабильность фермента при длительном хранении и возможность многократного использования одного и того же фермента [50-58]. Это направление перспективно для создания биосенсоров и тест-устройств при определении ионов тяжелых металлов в различных объектах.

Неорганические сорбенты. К числу неорганических сорбентов относятся оксиды и гидроксиды металлов и неметаллов (к примеру, силикагель и гидратированный оксид титана), многие соли металлов (фосфат циркония, сульфиды) и др. [59, 60]. Механизм их действия может быть различным, но наиболее часто – это ионный обмен и комплексообразование. На примере взаимодействия гидратированного диоксида кремния (силикагеля) с ионами металлов в водных растворах показано, что силикагель – один из типичных представителей неорганических сорбентов – обладает способностью поглощать ионы металлов, в частности кобальта, в количестве, значительно превосходящем общее содержание ионогенных групп поверхности силикагеля [61-63].

При взаимодействии ионов кобальта с гидратированными оксидами алюминия (III), титана (IV) и олова (IV) в водных растворах образуются продукты, содержание ионов кобальта в которых значительно превосходит общую концентрацию функциональных групп сорбента [64, 65]. Достоинства таких сорбентов – устойчивость по отношению к нагреванию, ионизирующим излучениям, органическим растворителям, подчас высокая избирательность. В числе их недостатков – не всегда достаточно высокая емкость.

Природные сорбенты. К природным сорбентам относятся природные материалы, которые не подвергались дополнительной химической обработке, обладающие значительной поглощательной способностью по отношению к парам, жидкостям или растворенным веществам. К природным сорбентам относят глины, туфы, трепелы, опоки, бокситы, диатомиты и другие породы, обладающие достаточно хорошими сорбционными свойствами [66]. Поглощательная способность природных сорбентов связана с их пористой структурой, обуславливающей высокоразвитую поверхность, и природой поверхности, на которой происходят процессы поглощения (адсорбции) и химического связывания (хемосорбции) [67].

Происхождение природных сорбентов крайне разнообразно. Природные сорбенты являются продуктами выветривания изверженных пород и их разложения под действием воды, углекислого газа и других факторов. В процессе выветривания изверженных горных пород при длительном воздействии воды и растворенных в ней веществ из этих пород удаляются щелочи, щелочные земли и закисное железо. В результате образуется ряд промежуточных пород более рыхлой и пористой структуры, с заметными сорбционными свойствами. Вследствие неполного выветривания изверженных пород образуются бентониты и фуллеровы земли, являющиеся гидроалюмосиликатами различного состава, которые обладают сорбционными свойствами по отношению к ТМ [68, 69]. Конечный продукт процесса выветривания – силикаты с малым содержанием щелочей (силиколиты) или гидраты полоторных окислов (бокситы и ферролиты). Высокой сорбционной емкостью обладают некоторые виды монтмориллонитовой глины [70, 71], которые используются для сорбционного концентрирования ионов ТМ.

Химический состав природных сорбентов весьма разнообразен. Связь между химическим составом и адсорбционными свойствами природных сорбентов не всегда вполне очевидна, однако при рассмотрении родственных по происхождению сорбентов по химическому составу можно судить об их адсорбционных свойствах.

Пористость природных сорбентов характеризует их качество, так как она связана с ве-

личной статической сорбции и является фактором, играющим роль в кинетике сорбции: известно, что скорость сорбции прямо пропорциональна пористости. Малый объемный вес и большая пористость природных сорбентов, обуславливающая развитую удельную поверхность и высокие адсорбционные свойства, являются важными характеристиками природных сорбентов, применяющихся в промышленности. Исследование природных сорбентов – трудная задача, так как природные сорбенты большей частью являются сложными полиминеральными образованиями с разнообразной структурой частиц и различной природой поверхности [73].

В табл. 6.1 приведены обобщенные сведения о различных сорбентах, используемых для сорбционного концентрирования ионов тяжелых металлов.

Таблица 6.1

Сорбенты, используемые для концентрирования металлов

Определяемый элемент	Сорбент	Реагент	Минимальная определяемая концентрация, мкг/дм ³	Литература
1	2	3	4	5
Cd (II)	Амберлит СС-50	ПАН*	10	34
	Силикагель	Октадециловые функциональные группы	0,8	74
	XAD-7	8-бензолсульфонамидо)-хинолин	1,9	75
	Силикагель	N,N,N',N'-тетра (2-амино-фенил)этилендиамин	-	76
	Полиоргс VII	-	-	77
	Силикагель	Поли-N-этил-4-винил-пиридинбромид	2 нг	78
	Silisorb C ₁₈	N-пропил-N'[[1-2-тиобензотиазол]2,2',2''-трихлортил]мочевина	-	79
Тиопан-13	-	0,3	80	
Co (II)	Сефадекс Q _{AE}	Нитрозо-R-соль	0,2	81
	ППУ**	NaSCN	-	82
	Силохром С-120	ПАН	100	24
	Силикагель СГ	ПАН	30	25
	Силохром С-120	4-(2-тиазолилазо)резорцин	20	29
	Целлюлозная ткань	ПАН	0,5	84
	Полиоргс VII	-	-	77
	Силикагель	Поли-N-этил-4-винил-пиридинбромид	3 нг	78
	Silisorb C ₁₈	17,18-дibenzo-1,7-диокса-4,10,13,16-тетраазоциклооктадекан	0,02	86
Тиопан-13	-	0,02	80	
Cu (II)	Амберлит А-27-С1	Батокупроиндиульфо-кислота	-	35
	Амберлит А-27-С1	ПДТК-NH ₄ ***	-	35
	ПАН-волокно с КУ-2	ПАН-2	32	30
	Пластика из ПВХ	Батокупроин, соль гидросиламина	-	88
	ПАН-волокно с КУ-2	ПАН	2·10 ⁻⁶	31
	Диасорб-С-16	ПАН	8·10 ⁻¹⁰	36
	Силохром С-120	ПАН	0,1	26
	Силикагель	Октадециловые функциональные группы	1,4	74
	полиоргс VII	-	-	77
	Силикагель	-	-	89
	Силикагель	Дитизон, ТАН****	5 нг	86
	Silisorb C ₁₈	Поли-N-этил-4-винил-пиридин бромид	-	-

Определяемый элемент	Сорбент	Реагент	Минимальная определяемая концентрация, мкг/дм ³	Литература
	Силикагель Полиоргс ХХП	17,18-дibenzo-1,7-диокса-4,10,13,16-тетраазоциклооктадекан -	0,01 -	 90
Fe (III)	AB-17X8 C1 Амберлит Пластика из ПВХ ПАН-волокно с КУ-2 Диасорб С-16 Силохром С-120	Роданид калия ПДТК-NH ₄ 2,2'-дигидроксиазобинзол кристаллический фиолетовый ПАН КО***** ПАН	1,2 1,2 0,6 0,3	91 37 92 31 36 26
Pb (II)	ПАН-волокно со слабоосновным анионообменником КУ-2Х8-Н Силикагель Силикагель Силикагель Silasorb C ₁₈ Полиоргс VII	КО Основной синий К, К1 Октадециловые функциональные группы Дитизон, ТАН Поли-N-этил-4-винил-пиридин бромид -	4 93 10 - 2 нг -	 41 74 89 78 77
Fe (II)	КУ-23	2,2'-дипиридил 1,10-фенантролин батофенантролин	0,2 0,5 0,2	40 40 40
Hg (II)	Силикагель ППУ ППУ	Дитизон, ТАН 4-адамантил-2-(2'-оксинафтил-азо-1')-тиазол Тиосемикарбозон 1,2-нафтохинона	- - -	89 79 93
Ni (II)	ПАН-волокно с КУ2 Силохром С-120 Глина Силикагель Silasorb C ₁₈	ПАН ПАН - Поли-N-этил-4-винил-пиридин бромид	 0,03 - 5 нг	 26 94 78
Zn (II)	Силохром С-120 ХАД-7 Полиоргс VII Силикагель Силикагель Silasorb C ₁₈ Тиопан-13 Полиоргс ХХП	ПАН 8-(бензолсульфонамидо)-хинолин - Дитизон, ТАН Поли-N-этил-4-винил-пиридин бромид - - -	0,03 1,6 - - 3 нг 3 -	26 75 77 89 78 80 90

Примечание. *—1-(2-пиридилазо)-2-нафтол; **—пенополиуретан; ***—пирролидиндитиокарбаминат аммония; ****—4-(2-тиазолилазо)-нафтол; *****—ксиленоловый оранжевый

6.2. Тяжелые металлы в природных средах

Поведение тяжелых металлов в различных природных средах обусловлено специфичностью их миграционных форм, доминирующим вкладом участия в экосистемах наиболее активной из них в химических, физико-химических и биохимических процессах [95].

В водных средах медь и цинк существуют в трех основных формах: взвешенной, коллоидной и растворенной, последняя из которых представлена их свободными ионами и комплексными соединениями. В кислых средах отмечено преобладание ионов Cu^{2+} . В слабощелочных средах (рН 5,5-6,5) часть растворенной меди существует в виде гидроксо-комплекса

[CuOH]⁺ [96]. Большое влияние на состояние меди в водных системах оказывают процессы гидролиза, в результате которого образуется ряд гидроксоформ, в том числе [Cu(OH)₂]⁰ и [CuOH]⁺. Свободные ионные формы меди существуют в виде гидратированных ионов [Cu(H₂O)₆]²⁺ которые образуют координационные соединения при замещении воды соответствующими лигандами [97].

Поведение цинка в природных водах имеет определенную аналогию с поведением меди. Для цинка наиболее характерен комплекс [ZnOH]⁺ и в меньшей степени [Zn(OH)₂]⁰. В природных условиях гидролиз может способствовать увеличению подвижности цинка вследствие ослабления катионной связи и увеличения концентрации малорастворимых солей [98].

Состояние никеля и кобальта в природных водах изучено недостаточно. В водных растворах никель и кобальт существуют в виде ионов Ni²⁺ и Co²⁺, которые в отличие от других металлов, подвержены гидролизу в меньшей степени. Вклад гидроксокомплексов для никеля становится ощутимым при pH>6, а для кобальта – при pH>9. В обоих случаях доминирующими гидроксоформами являются [Ni(OH)₂]⁰ и [Co(OH)₂]⁰ [99]. Доля свободных ионов при этом не превышает 10 %.

Поведение свинца в водных системах весьма сложно. Наиболее распространенными являются соединения свинца (II). Для большинства природных вод концентрация растворенного свинца, представленная гидратированными ионами Pb²⁺, весьма невелика и, как правило, не превышает 10 мкг/дм³ [100]. Для поверхностных вод наиболее характерной гидроксоформой является [PbOH]⁺ [101].

Кадмий в природных водах находится в виде свободных ионов, неорганических и органических соединений, причем эти соединения характеризуются несколько меньшей тенденцией к гидролизу, чем соединения цинка. По сравнению с другими тяжелыми металлами, его комплексообразующие свойства выражены менее ярко. Среди неорганических соединений преобладают карбонатные, хлоридные и сульфатные комплексы. Наиболее устойчивыми являются хлоридные комплексы кадмия. Для поверхностных пресных вод наиболее характерной гидроксоформой кадмия является [CdOH]⁺ [102].

В природных водах химические формы ртути многообразны. Среди них элементарная ртуть, ртуть (II) в ионной форме, комплексные соединения с неорганическими лигандами, главным образом, хлоридные и гидроксокомплексы, комплексные соединения с растворенными органическими веществами природных вод [103]. Характерная особенность ртути состоит в том, что в водных растворах она подвержена гидролизу даже в слабощелочной среде. В разбавленных растворах отмечается наличие моноядерных гидроксокомплексов. Доминирующей гидроксоформой Hg (II) в природных водах является [Hg(OH)₂]⁰ [104].

6.3. Изучение адсорбции ТТМ на сорбенте С-1

Сорбент С-1, а также сорбенты группы СВ – это продукты нехимической переработки опок Астраханской области. Ранее нами были изучена сорбция металлов сорбентом СВ-1 из водных растворов и воздуха [105-108]. Вместе с тем, в чисто эколого-химическом анализе ТТМ использование СВ-1 в ряде случаев затруднительно из-за высокой распыляемости сорбента и содержания в нем, хоть и в следовых количествах, сульфидов железа, меди и цинка. Сорбенты группы С – это высокопористые поглотители, имеющие значительную удельную поверхность (например, С-1 – 500 м²/г, С-2 – 100 м²/г, С-10 – 50 м²/г). Технология получения сорбентов группы С из опок Астраханской области исключает наличие в них даже остаточных количеств восстановителей.

Реагенты и аппаратура. Растворы солей ТТМ (сульфаты железа (III), цинка, кадмия, меди (II), никеля (II), хрома (III), ацетат свинца, нитрат ртути (II), хлорид марганца (II), молибдат аммония.

Буферные растворы аммонийно-ацетатные с рН от 3 до 11 с ионной силой 0,1; системы с иными значениями рН приготавливали из HCl и NaOH соответствующих разбавлений. Ионная сила поддерживалась постоянной введением в растворы хлорида калия.

Пиридилазорезорцин (ПАР), дитизон, сульфарсазен, 3-амино-5-сульфосалици-ловая кислота, реактивы, очищенные по известным прописям. Сорбент С-1.

Фотоэлектроколориметры КФК-2, КФК-2-МП, КФК-3-Ц, КФК-3-МП, спектрофотометры СФ-46, «Спекорд-М-40», «Хитачи-МРФ-4», иономер И-130.

6.3.1. Изучение влияния рН на адсорбцию ТТМ сорбентом С-1

Приготавливают серию растворов ТТМ с концентрацией $4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ при рН от 1 до 13. Объем каждого раствора составляет 50 см³. Отбирают по 5 см³ каждого из растворов, вносят в них по 5 см³ смеси, состоящей из 2 см³ 0,001 М раствора ПАР и 4 см³ воды. Через 1 мин измеряют оптическую плотность каждого из растворов при 540 нм в кювете толщиной 2 см относительно воды.

В оставшиеся растворы вносят по 5 г сорбента С-1, встряхивают 5 мин, дают отстояться, центрифугируют 10 см³ слегка осветленной верхней части раствора, далее в 5 см³ центрифугата вносят 5 см³ смеси, состоящая из 2 0,001 М раствора ПАР и 3 см³ воды. Через 1 мин измеряют оптическую плотность раствора при 540 нм в кювете толщиной 2 см относительно воды. По результатам измерения оптических плотностей растворов до и после сорбции строят графики в координатах «оптическая плотность – рН» (рис. 6.1.–6.8).

Как видно из результатов, приведенных на рис. 6.1 и 6.2, сорбент С-1 эффективно поглощает ТТМ в широком диапазоне рН. Вопрос об уникальности интервала сорбции различных веществ сорбентами группы СВ (и С) обсуждался в [109–110].

Для дальнейшей работы был выбран интервал рН от 5 до 7.

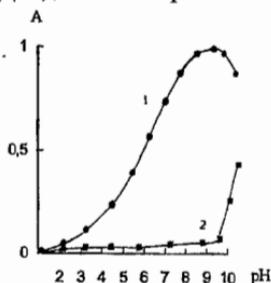


Рис. 6.1. Влияние рН на адсорбцию ионов меди сорбентом С-1 из водных растворов: 1 и 2, соответственно, – поглощение света раствором до и после сорбции; $T=295$ К $\mu=0,05$ (KCl); $C=4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; реагент – ПАР, $\lambda=540$ нм; $l=1$ см

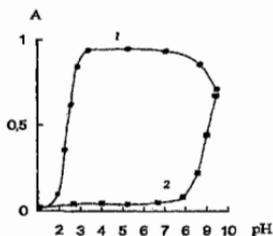


Рис. 6.2. Влияние рН на адсорбцию ионов ртути сорбентом С-1 из водных растворов: 1 и 2, соответственно, – поглощение света раствором до и после сорбции; $T=295$ К, $\mu=0,05$ (KCl); $C=4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; реагент – ПАР, $\lambda=540$ нм; $l=1$ см

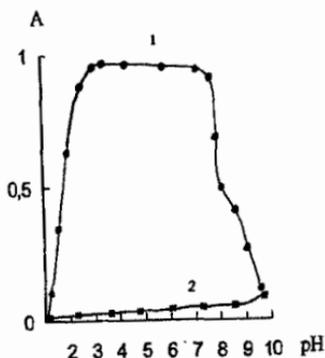


Рис. 6.3. Влияние pH на адсорбцию ионов железа сорбентом С-1 из водных растворов: 1 и 2, соответственно, – поглощение света раствором до и после сорбции; $T=295\text{ K}$, $\mu=0,05$ (KCl); $C=4\cdot 10^{-5}$ моль/дм³; реагент – ПАР, $\lambda=540\text{ нм}$; $l=1\text{ см}$

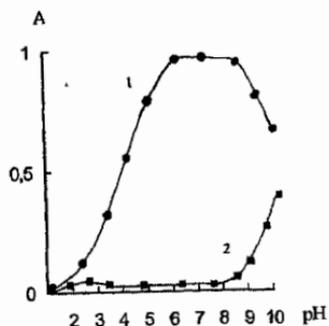


Рис. 6.4. Влияние pH на адсорбцию ионов кадмия сорбентом С-1 из водных растворов: 1 и 2, соответственно, – поглощение света раствором до и после сорбции; $T=295\text{ K}$; $\mu=0,05$ (KCl); $C=4\cdot 10^{-5}$ моль/дм³; реагент – ПАР; $\lambda=540\text{ нм}$; $l=1\text{ см}$

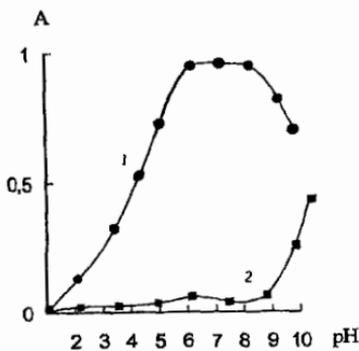


Рис. 6.5. Влияние pH на адсорбцию ионов цинка сорбентом С-1 из водных растворов: 1 и 2, соответственно, – поглощение света раствором до и после сорбции; $T=295\text{ K}$, $\mu=0,05$ (KCl); $C=4\cdot 10^{-5}$ моль/дм³; Реагент – ПАР, $\lambda=540\text{ нм}$, $l=1\text{ см}$

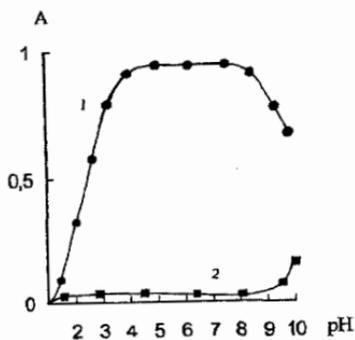


Рис. 6.6. Влияние pH на адсорбцию ионов свинца сорбентом С-1 из водных растворов: 1 и 2 соответственно – поглощение света раствором до и после сорбции. $T=295\text{ K}$, $\mu=0,05$ (KCl), $C=4\cdot 10^{-5}$ моль/дм³, Реагент – ПАР, $\lambda=540\text{ нм}$, $l=1\text{ см}$

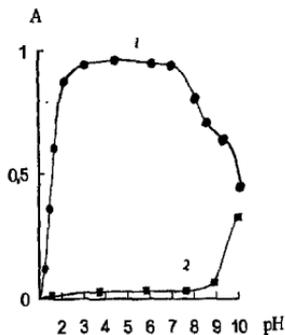


Рис. 6.7. Влияние pH на адсорбцию ионов молибдена сорбентом С-1 из водных растворов: 1 и 2, соответственно, – поглощение света раствором до и после сорбции; $T=295\text{ K}$, $\mu=0,05$ (KCl), $C=4\cdot 10^{-5}$ моль/дм³, реагент – ПАР, $\lambda=540\text{ нм}$, $l=1\text{ см}$

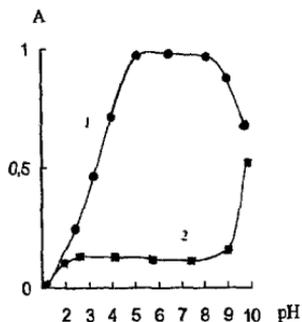


Рис. 6.8. Влияние pH на адсорбцию ионов хрома(III) сорбентом С-1 из водных растворов. 1 и 2 соответственно – поглощение света раствором до и после сорбции. $T=295\text{ K}$, $\mu=0,05$ (KCl), $C=4\cdot 10^{-5}$ моль/дм³, реагент – ПАР $\lambda=540\text{ нм}$, $l=1\text{ см}$

6.3.2. Изотермы сорбции ТТМ на сорбенте С-1

Изотермы сорбции ТТМ в статическом режиме изучены при $\text{pH} \approx 6$. Для выполнения работы приготавливали по 50 см³ растворов ТТМ с концентрациями 0, $1\cdot 10^{-5}$, $2\cdot 10^{-5}$, $4\cdot 10^{-5}$, $6\cdot 10^{-5}$, $10\cdot 10^{-5}$, $2\cdot 10^{-4}$, $4\cdot 10^{-4}$, $8\cdot 10^{-4}$, $10\cdot 10^{-4}$, $20\cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Отбирали по 5 см³ от каждого раствора, вносили 5 см³ 0,001 М раствора ПАР и измеряли оптические плотности при 540 нм в кювете толщиной 2 см относительно первого раствора серии (не содержит ТТМ). По полученным данным строили градуировочный график в координатах «оптическая плотность – концентрация», эти графики использовали для дальнейшей работы.

В оставшиеся растворы вносили по 5 г сорбента, встряхивали 10 мин, отстаивали, отбирали 10 см³ осветленной фракции и центрифугировали. Отбирали 5 см³ центрифугата, вносили туда 5 см³ раствора ПАР и через 1 минуту измеряли оптическую плотность раствора при 540 нм в кювете толщиной 2 см относительно первого раствора.

Расчитывали равновесные концентрации ТТМ в растворах после сорбции, для чего использовали градуировочные графики, построенные по результатам предыдущих опытов.

Сорбцию (моль/кг) оценивали через величины исходной ($C_{\text{исх}}$), равновесной $[C]$ концентраций ТТМ и массы сорбента (m):

$$A = \frac{C_{\text{сорб}}}{m} = \frac{(C_{\text{исх}} - [C]) \cdot V}{m},$$

где $C_{\text{сорб}}$ – количество моль вещества поглощенного сорбентом; V – объем раствора (дм³).

Результаты опытов и расчетов позволили построить изотермы сорбции ТТМ и их производных на С-1 (опыты проводились при температурах $T_1=278\text{ K}$, $T_2=295\text{ K}$, $T_3=315\text{ K}$). Изотермы сорбции ТТМ на С-1 при различных температурах приведены на рис. 6.9-6.16.

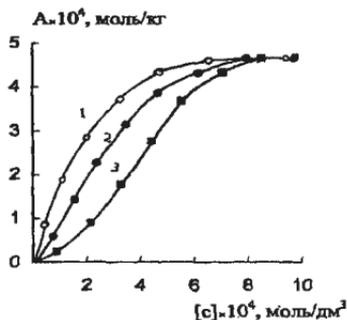


Рис. 6.9. Изотермы сорбции железа (III) из водных растворов сорбентом С-1: 1 – 278 К, 2 – 295 К, 3 – 315 К.

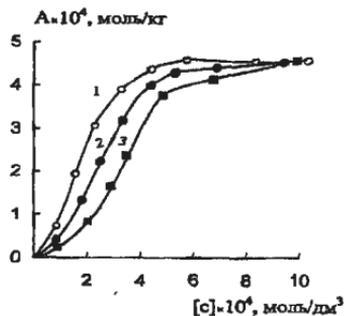


Рис. 6.10. Изотермы сорбции цинка из водных растворов сорбентом С-1: 1 – 278 К; 2 – 295 К; 3 – 315 К.

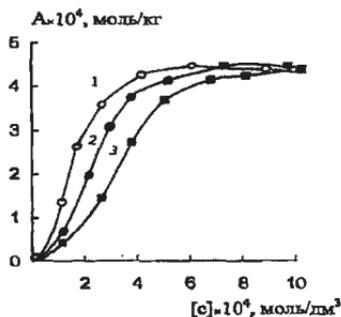
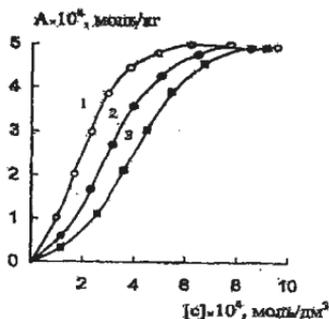


Рис. 6.12. Изотермы сорбции кадмия из водных растворов сорбентом С-1: 1 – 278 К; 2 – 295 К; 3 – 315 К.

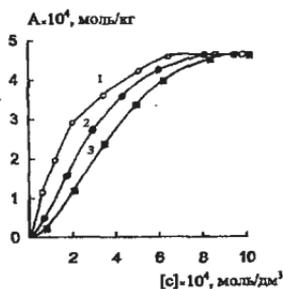


Рис. 6.13. Изотермы сорбции ртути из водных растворов сорбентом С-1:

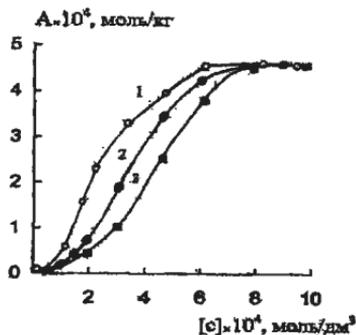


Рис. 6.14. Изотермы сорбции меди из водных растворов сорбентом С-1: 1 – 278 К; 2 – 295 К; 3 – 315 К.

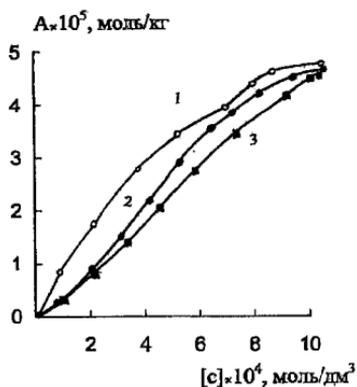


Рис. 6.15. Изотермы сорбции хрома (III) из водных растворов сорбентом С-1. 1 – 278 К, 2 – 295 К, 3 – 315 К

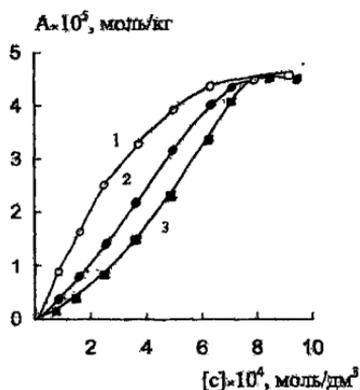


Рис. 6.16. Изотермы сорбции молибдена из водных растворов сорбентом С-1: 1 – 278 К; 2 – 295 К; 3 – 315 К

Как видно из рис. 6.9-6.16, для ТТМ на сорбенте С-1 наблюдается Ленгмюровская сорбция (изотермы относятся к S-типу). Это означает, что если построить изотерму сорбции в координатах «сорбция⁻¹ – равновесная концентрация⁻¹», то прямая отсекает от вертикальной оси отрезок, численно равный $1/A_{\infty}$, где A_{∞} – предельная сорбция сорбата сорбентом. Тангенс угла наклона прямой равен $1/A_{\infty} \cdot K$, где K – константа сорбции в уравнении Ленгмюра

$$A = A_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + KC}$$

(A – сорбция, C – равновесная концентрация).

Если изучение сорбции проводится при температурах T_1, T_2, T_3 , то можно рассчитать константы сорбции K_1, K_2, K_3 , а по ним – изменение энтальпии (ΔH) и изобарно-изотермического потенциала (ΔG) процесса сорбции:

$$\Delta H = \frac{RT_k T_l \ln \frac{K_k}{K_l}}{T_k - T_l},$$

$$\Delta G = -RT \ln K.$$

Зная ΔH и ΔG можно рассчитать изменение энтропии сорбционного процесса ΔS

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Обычно ΔG и ΔS рассчитывают для стандартной температуры (295 К).

По данным рис. 6.9-6.16 были рассчитаны A_{∞}, K_1, K_2 и $K_3, \Delta H, \Delta G$ и ΔS процессов адсорбции ТТМ на сорбенте С-1. Результаты расчетов приведены в табл. 6.2.

Основные характеристики сорбции ионов ТТМ сорбентом С-1
из водных растворов

Ионы ТТМ	Константы сорбции			-ΔH, кДж/моль	-ΔG ₂₉₅ , кДж/моль	ΔS ₂₉₅ , Дж/моль·К	A ₂₉₅ мг/г
	K ₂₇₈	K ₂₉₅	K ₃₁₅				
Fe ³⁺	40,0	25,0	12,5	22,89	22,73	0,50	10,5
Zn ²⁺	13,0	17,0	9,5	6,17	21,90	20,0	6,1
Cd ²⁺	25,0	22,0	17,0	7,60	22,23	50,0	6,5
Pb ²⁺	37,3	20,0	15,0	23,98	24,49	-163	6,5
Cu ²⁺	0,25	1,05	1,50	49,85	17,22	-109	6,1
Hg ²⁺	40,0	20,0	12,0	23,68	17,06	20	7,2
Cr ³⁺	2,0	1,5	1,0	13,63	10,35	10	2,1
MoO ₄ ²⁻	0,15	0,10	0,05	21,60	10,35	40	4,5
Mn ²⁺	8,0	4,0	2,2	25,40	18,60	20	4,6

Результаты, приведенные в табл. 6.2, свидетельствуют о высокой сорбционной емкости С-1 по отношению к ТТМ. Сорбция сопровождается образованием непрочных связей (адсорбционных комплексов), что видно из величины ΔH сорбции. По видимому, преобладающий вид взаимодействия – образование связей между парами p-электронов кислорода силанольных и силоксановых групп сорбента и свободными орбиталями (d и p) ионов ТТМ.

6.3.3. Кинетика сорбции ТТМ сорбентом С-1

Схема исследований общая для всех вариантов сорбции. В колбу емкостью 500 см³, которую термостатировали (T₁=278, T₂=295, T₃=315 К) вносят раствор какого либо ТТМ и доводят объем раствора до 500 см³. При этом концентрация ТТМ устанавливается равной 2·10⁻⁴ моль/дм³.

Отбирают 5 см³ исходного раствора, проводят индикаторную реакцию с ПАР, фотометрируют при 540 нм и получают данные для начала реакции (τ=0).

В оставшийся раствор вносят 20 г сорбента, одновременно включают секундомер смесь быстро перемешивают и отбирают пробы через 2, 4, 6, 10, 20, 30, 60, 100 с, далее – через 2, 3, 4, 5, 10, 60 мин. Пробы (по 10 см³) быстро центрифугируют, отбирают 5 см³ центрифугата, проводят индикаторную реакцию с ПАВ и фотометрируют при 540 нм.

По результатам измерений строят изотермы кинетики сорбции для 278, 295 и 315 К (рис. 6.17-6.24).

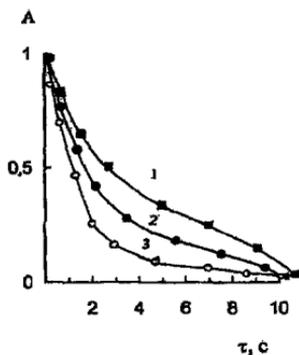


Рис. 6.17. Изотермы кинетики сорбции железа на сорбенте С-1 из водных растворов: 1 – 315 К; 2 – 298 К; 3 – 278 К

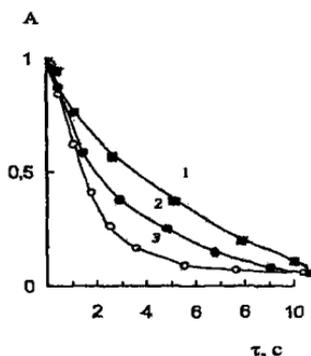


Рис. 6.18. Изотермы кинетики сорбции цинка на сорбенте С-1 из водных растворов: 1 – 315 К; 2 – 298 К; 3 – 278 К

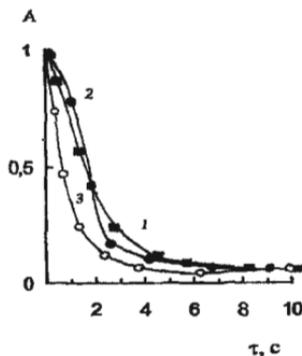
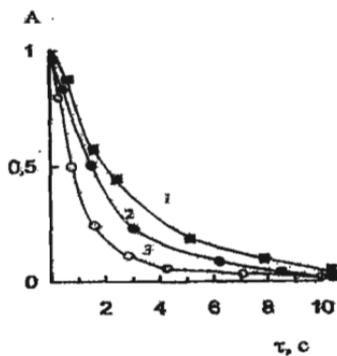


Рис. 6.21. Изотермы кинетики сорбции свинца на сорбент С-1 из водных растворов: 1 – 315 К; 2 – 298 К; 3 – 278 К



6.22. Изотермы кинетики сорбции меди на сорбент С-1 из водных растворов: 1 – 315 К; 2 – 298 К; 3 – 278 К

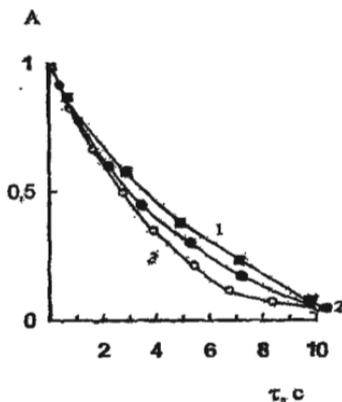


Рис. 6.23. Изотермы кинетики сорбции марганца на сорбенте С-1 из водных растворов: 1 – 315 К; 2 – 298 К; 3 – 278 К

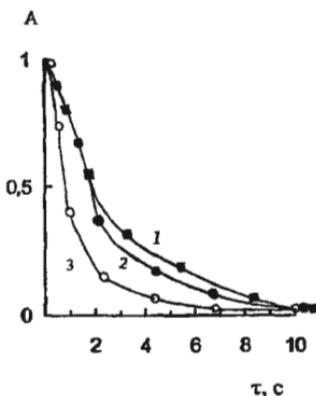


Рис. 6.24. Изотермы кинетики сорбции молибдена на сорбенте С-1 из водных растворов: 1 – 315 К, 2 – 298 К, 3 – 278 К.

С использованием изотерм кинетики сорбции ГТМ сорбентом С-1 при различных температурах были рассчитаны константы скоростей сорбции. Сорбция представляет собой одностадийный процесс, подчиняющийся кинетическому уравнению первого порядка:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_0 - x},$$

где C_0 – предельная концентрация (в нашем случае – исходная) сорбата, о ней можно судить по максимальной величине оптической плотности $A_{\text{нр}}$ (при $\tau = 0$); x – концен-

трация вещества в момент времени τ , о ней можно судить по величине оптической плотности A_i ; $(C_0 - x)$ – убыль концентрации вещества за время τ , эта величина, эквивалентна $A_{пр} - A_i$.

Были рассчитаны константы скоростей сорбции K_{278} , K_{295} и K_{315} .

По графикам Аррениуса в координатах « $\ln K_i - T^{-1}$ » были рассчитаны величины энергии активации кинетики сорбции ($E_{акт}$):

$$E_{акт} = -R \cdot tg\phi,$$

где $tg\phi$ – угловой коэффициент прямой, которая отсекает от вертикальной оси отрезок, численно равный логарифму предэкспоненциального фактора в уравнении Аррениуса ($\ln PZ_0$):

$$k = PZ_0 \cdot e^{-E_{акт}/RT}$$

С использованием уравнения Эринга $\ln PZ_0 = 10,36 + \ln T + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$ можно рассчитать изменение энтропии образования активированного комплекса на сорбенте (ΔS^\ddagger).

Результаты расчетов $E_{акт}$ и ΔS^\ddagger для кинетики адсорбции ТТМ на сорбенте С-1 приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Величины термодинамических функций кинетики адсорбции ТТМ сорбентом С-1

Ионы ТТМ	Константы скоростей сорбции			$E_{акт}$ кДж/моль	$\ln PZ_0$	ΔS^\ddagger , Дж/моль·К (при 295 К)
	$K \cdot 10^{-2}$					
	K_{278}	K_{295}	K_{315}			
Fe^{3+}	4,60	6,57	9,20	10,81	12,50	-29,5
Zn^{2+}	4,00	4,85	5,60	9,98	10,65	-44,8
Cd^{2+}	3,35	4,25	5,10	8,31	9,40	-64,3
Pb^{2+}	4,20	5,80	6,10	8,25	10,02	-50,2
Cu^{2+}	2,10	2,80	3,50	8,10	8,60	-61,9
Hg^{2+}	4,10	5,30	6,40	8,31	9,75	-52,4
Cr^{3+}	1,50	2,50	3,50	16,63	12,60	-28,7
MoO_4^{2-}	3,10	2,05	1,15	8,31	-14,95	124,3
Mn^{2+}	2,15	3,95	5,10	12,47	12,0	33,7

Представленные в табл. 6.2 и 6.3 результаты расчетов ΔS и ΔS^\ddagger свидетельствуют о двухстадийном процессе: вначале образуется активированный комплекс, при этом изменение энтропии составляет часть от общего изменения энтропии процесса. Это можно объяснить тем, что начальная стадия сорбции – это образование донорно-акцепторной связи между сорбентом и ТТМ. Далее происходит перегруппировка на поверхности всего исходного аква-комплекса ТТМ общего вида $M(H_2O)_x^{n+}$ или $M(OH)(H_2O)_{x-1}^{(n-1)+}$. Частица ложится плашмя на поверхность сорбента, при этом реализуются дополнительные возможности взаимодействия молекул воды сорбента и сорбата, что приводит к увеличению ΔS [109-111].

Полученные результаты можно использовать как для удаления ТТМ из воды в целях улучшения экологической обстановки в какой то акватории, так и для определения ТТМ с их предварительным концентрированием.

Важный интерес представляет собой образование прочных адсорбционных комплексов щелочных и щелочноземельных ионов с С-1 [110].

Концентрирование на СВ-1 (1993-1996 гг.) и на С-1 (1995-2001 гг.) ионов цинка, никеля, кадмия, ртути, свинца, железа, меди, хрома (III), молибдена (VI), марганца (II) было использовано для дальнейшего определения этих ТТМ атомно-адсорбционным и

фотометрическим методами. В подавляющем большинстве случаев такое концентрирование резко уменьшало доверительный интервал, кроме того, улучшались условия пробоподготовки воды.

6.4. Содержание ТТМ в р. Волге и некоторых водоемах Астраханской области

В течение 1990-2000 гг. был проведен систематический мониторинг воды реки Волги от Астрахани до Светлого Яра, рек Бузана и Ахтубы вблизи территории Астраханского газоперерабатывающего завода, реки Кривой Бочды у развилки на Бушму, Волго – Каспийского канала (районы 4-й и 9-й Огневки) и реки Кизани (район с. Верхней Калиновки). Определялась концентрация в воде ионов цинка, меди, кадмия, ртути, свинца, никеля, молибдена, марганца и хрома (тяжелых токсичных металлов, ТТМ). Для определения всех ТТМ, после их предварительного концентрирования, использовали атомно-абсорбционный метод [112]. Кроме того, Мо, Мп, Рв, Ст определяли также и фотометрическим методом [113].

Из исследуемых образцов воды объемом 1дм³ ТТМ в разные годы сорбировали катионитом КУ-2 (1991-1992 гг.), катионитом КУ-2, полиоргсом VII-М (1993-1994 гг.) и сорбентом СВ-1, представляющим собой продукт нехимической переработки опок Астраханской области (1995-2000 гг.). Было установлено, что СВ-1 является для ТТМ при определении их в воде наиболее эффективным концентрирующим агентом.

Результаты определения ТТМ в воде за 1990-2000 гг. приведены в таблицах 6.4-6.9. Данные таблиц – это усредненные результаты двухгодичных анализов (например, 1990 и 1991 гг. и т.д.). Отбор проб производился августе каждого года.

Таблица 6.4

Содержание ТТМ в воде различных водоемов и рек Астраханской области в 1990-1991 гг. Данные из шести определений

Место отбора проб	Содержание, мкг/дм ³								
	Zn	Cu	Cd	Hg	Pb	Ni	Mo	Mn	Cr
р. Волга, у водозабора	6,50	6,10	0,80	0,05	6,50	4,60	60	7,50	2,80
р. Ахтуба, у в/моста	6,80	6,50	1,00	0,05	6,70	4,80	60	7,50	2,80
р. Бузан, у водозабора	6,20	6,05	0,75	0,03	6,20	4,50	50	6,80	2,30
ер. Берекет, устье	6,80	6,50	1,00	0,05	6,70	4,80	50	6,80	2,30
р. Бузан, выше водозабора	6,50	6,10	0,80	0,03	6,20	4,10	50	7,00	2,50
р. Волга, вододелитель	4,80	4,50	0,60	0,02	4,50	4,60	50	6,70	2,00
Н. Лебяжье	6,50	4,50	0,50	0,02	4,50	4,60	50	6,50	2,00
В. Лебяжье	6,50	4,50	0,50	0,02	4,50	4,60	50	6,50	2,00
Сероглазовка	9,90	3,00	0,10	0,02	4,00	4,60	45	6,40	1,90
Енотаевск	10,50	5,80	0,50	0,04	5,10	5,50	50	6,80	2,50
Ветлянка (Цаган-Аман)	20,00	5,80	0,35	0,03	5,00	4,80	45	5,20	1,95
Черный Яр	19,00	11,00	0,30	0,02	3,50	4,50	40	5,00	1,95
Каменный Яр	17,00	10,00	0,20	0,02	3,10	4,40	40	5,00	2,00

Место отбора проб	Содержание, мкг/дм ³								
	Zn	Cu	Cd	Hg	Pb	Ni	Mo	Mn	Cr
Ушаковка	15,00	8,00	0,15	0,02	3,00	4,40	40	5,00	2,10
Светлый Яр	15,00	8,00	0,15	0,02	3,00	4,40	40	4,50	1,80
Волго-Каспийский канал, 9-я Огневка	12,00	8,00	0,10	0,01	2,50	3,30	35	4,00	1,70
4-я Огневка	13,50	9,00	0,15	0,02	2,95	3,90	40	4,00	1,90
р. Бахтемир, Кр. Баррикады	12,00	8,00	0,15	0,02	2,50	3,50	35	4,00	1,90
Крив. Болда, развилка на Бушму	25,00	15,00	0,35	0,04	4,80	6,50	50	6,00	4,50
р. Кизань, пос. Верхне-Калиновский	50,00	30,00	1,00	0,05	5,50	8,50	60	7,00	5,00

Таблица 6.5

Содержание ТТМ в воде различных водоемов и рек Астраханской области в 1992-1993 гг. Данные из шести определений

Место отбора проб	Содержание, мкг/дм ³								
	Zn	Cu	Cd	Hg	Pb	Ni	Mo	Mn	Cr
р. Волга, у водозабора	6,10	5,90	0,70	0,04	5,70	1,50	50	6,80	2,10
р. Ахтуба, у а/моста	6,50	6,00	0,60	0,04	5,75	1,60	60	6,90	2,20
р. Бузан, у водозабора	6,20	6,10	0,50	0,03	5,30	1,25	50	6,10	1,95
ер. Берекет, устье	6,50	6,20	0,50	0,03	5,50	1,30	60	6,30	2,10
р. Бузан, выше водозабора	6,40	6,00	0,40	0,02	4,95	1,25	50	6,10	1,95
р. Волга, водоотделитель	6,10	5,70	0,35	0,02	4,70	1,05	45	5,80	1,80
Н. Лебяжье	6,20	5,95	0,40	0,03	4,85	1,35	55	6,10	2,10
В. Лебяжье	6,20	5,95	0,40	0,03	4,85	1,35	55	6,10	2,10
Сероглазовка	8,90	3,10	0,20	0,02	4,00	1,95	45	6,00	1,90
Енотаевск	8,95	3,20	0,30	0,02	4,10	2,05	50	6,10	2,10
Ветлянка (Цаган-Аман)	15,10	6,20	0,35	0,03	5,00	4,10	50	5,80	1,95
Черный Яр	14,50	6,10	0,30	0,02	4,80	4,05	45	5,50	1,85
Каменный Яр	14,50	6,10	0,30	0,02	4,80	4,05	45	5,50	1,80
Ушаковка	13,10	6,00	0,25	0,02	4,70	3,95	40	5,10	1,80
Светлый Яр	15,10	7,50	0,35	0,03	5,10	4,15	45	5,80	2,20

Место отбора проб	Содержание, мкг/дм ³								
	Zn	Cu	Cd	Hg	Pb	Ni	Mo	Mn	Cr
Волго-Каспийский канал, 9-я Огневка	10,10	6,15	0,25	0,02	4,80	3,50	40	4,25	1,60
4-я Огневка	10,10	6,15	0,25	0,02	4,80	3,50	40	4,25	1,60
р. Бахтемир, Кр. Баррикады	9,10	5,80	0,25	0,02	4,30	3,25	35	3,70	1,60
Крив. Болда, развилка на Бушму	25,00	15,00	0,35	0,04	4,80	6,50	50	6,00	4,50
р. Кизань, пос. Верхне-Калиновский	50,00	30,00	1,00	0,05	5,50	8,50	60	7,20	4,30

Таблица 6.6

Содержание ТГМ в воде различных водоемов и рек Астраханской области в 1994-1995 гг. Данные из шести определений

Место отбора проб	Содержание, мкг/дм ³								
	Zn	Cu	Cd	Hg	Pb	Ni	Mo	Mn	Cr
р. Волга, у водозабора	3,30	3,60	0,40	0,02	3,80	4,60	50	7,40	1,90
р. Ахтуба, у а/моста	4,60	4,60	0,20	0,02	4,40	4,70	50	5,40	1,80
р. Бузан, у водозабора	3,30	3,60	0,40	0,02	3,80	4,60	50	7,50	1,90
ер. Берекет, устье	3,80	3,70	0,40	0,02	3,20	5,10	50	7,80	2,30
р. Бузан, выше водозабора	3,30	3,60	0,40	0,02	3,80	4,60	50	7,50	1,90
р. Волга, водоотделитель	4,20	3,90	0,60	0,05	4,50	4,60	50	6,70	2,00
Н. Лебяжье	6,00	2,50	0,16	0,01	1,50	4,00	25	4,00	1,80
В. Лебяжье	11,50	7,00	0,25	0,05	3,50	4,10	50	4,00	2,50
Сероглазовка	9,50	3,30	0,08	0,02	2,00	3,10	40	4,00	1,80
Енотаевск	11,00	5,00	0,20	0,02	3,00	2,20	25	1,00	1,50
Ветлянка (Даган-Аман)	19,00	3,50	0,20	0,02	4,00	2,20	25	1,00	1,50
Черный Яр	15,50	11,00	0,22	0,03	4,00	4,10	50	2,00	2,10
Каменный Яр	14,00	10,00	0,20	0,02	3,00	3,50	30	1,00	1,80
Ушаковка	11,00	4,50	0,20	0,02	3,00	3,60	40	2,00	2,00
Светлый Яр	11,50	7,00	0,12	0,02	3,50	3,35	40	2,00	2,00
Волго-Каспийский канал, 9-я Огневка	10,00	5,00	0,12	0,01	1,00	2,10	30	1,00	1,00
4-я Огневка	15,00	4,50	0,06	0,02	2,50	1,95	40	3,00	1,50
р. Бахтемир, Кр.	12,50	11,00	0,05	0,02	0,05	1,80	35	1,00	1,50

Место отбора проб	Содержание, мкг/дм ³								
	Zn	Cu	Cd	Hg	Pb	Ni	Mo	Mn	Cr
Баррикады									
Крив. Болда, развилка на Бушму	22,50	3,50	0,05	0,03	2,00	2,50	50	6,00	2,50
р. Кизань, пос. Верхне-Калиновский	59,00	7,00	0,12	0,02	3,80	2,30	45	6,00	2,50

Таблица 6.7

**Содержание ТТМ в воде различных водоемов и рек
Астраханской области в 1996-1997 гг. Данные из шести определений**

Место отбора проб	Содержание, мкг/дм ³								
	Zn	Cu	Cd	Hg	Pb	Ni	Mo	Mn	Cr
р. Волга, у водозабора	3,10	3,50	0,25	0,02	2,10	2,15	35	6,10	1,50
р. Ахтуба, у а/моста	3,85	4,10	0,30	0,03	2,80	2,95	40	6,20	2,10
р. Бузан, у водозабора	3,10	3,50	0,30	0,02	2,50	2,40	35	6,10	1,65
ер. Берекет, устье	3,90	4,00	0,30	0,03	2,60	2,50	40	6,30	2,10
р. Бузан, выше водозабора	3,20	3,60	0,30	0,02	2,50	2,40	40	6,10	1,80
р. Волга, водоотделитель	3,95	3,80	0,40	0,02	3,10	3,80	40	5,80	1,80
Н. Лебяжье	6,00	2,60	0,20	0,02	1,70	3,80	35	5,20	1,00
В. Лебяжье	10,50	6,20	0,25	0,03	2,50	3,90	40	5,05	2,30
Сероглазовка	10,00	5,10	0,25	0,02	2,70	3,85	35	4,10	2,00
Енотаевск	10,00	5,00	0,20	0,02	3,00	2,30	30	1,95	1,80
Веплянка (Цаган-Аман)	19,00	3,50	0,20	0,02	4,00	2,40	30	1,50	1,80
Черный Яр	14,00	10,00	0,20	0,02	4,00	3,10	35	2,10	2,20
Каменный Яр	14,00	10,00	0,20	0,02	3,40	3,50	35	1,80	1,95
Ушаковка	10,00	4,10	0,20	0,02	3,00	3,50	40	2,00	2,00
Светлый Яр	10,50	6,50	0,15	0,02	3,10	3,50	40	2,00	2,00
Волго-Каспийский канал, 9-я Огневка	10,00	5,00	0,12	0,02	1,50	1,95	30	1,20	1,35
4-я Огневка	13,00	4,50	0,07	0,02	2,10	1,95	35	2,80	1,60
р. Бахтемир, Кр. Баррикады	12,50	10,50	0,05	0,02	1,50	1,80	35	1,50	1,50

Место отбора проб	Содержание, мкг/дм ³								
	Zn	Cu	Cd	Hg	Pb	Ni	Mo	Mn	Cr
Крив. Болда, развилка на Бушму	20,00	4,10	0,05	0,02	2,15	2,50	40	5,80	2,10
р. Кизань, пос. Верхне-Калиновский	55,00	7,15	0,20	0,02	4,10	2,50	45	5,80	2,50

Таблица 6.8

Содержание ТТМ в воде различных водоемов и рек Астраханской области в 1998-1999 гг. Данные из шести определений

Место отбора проб	Содержание, мкг/дм ³								
	Zn	Cu	Cd	Hg	Pb	Ni	Mo	Mn	Cr
р. Волга, у водозабора	3,00	3,20	0,15	0,02	2,10	1,50	30	5,50	1,20
р. Ахтуба, у а/моста	3,50	3,80	0,20	0,02	2,70	1,30	30	4,80	1,10
р. Бузан, у водозабора	3,00	3,20	0,15	0,02	2,00	1,45	30	4,70	1,10
ер. Берекет, устье	3,90	4,00	0,30	0,03	2,70	2,55	35	6,30	2,10
р. Бузан, выше водозабора	3,15	3,20	0,15	0,02	2,00	1,45	30	4,60	1,10
р. Волга, водоотделитель	3,70	3,60	0,20	0,02	3,00	3,50	30	5,25	1,75
Н. Лебяжье	5,80	2,50	0,20	0,02	1,70	3,70	35	5,10	1,75
В. Лебяжье	9,70	3,20	0,35	0,02	2,10	3,85	40	6,10	2,10
Сероглазовка	9,70	3,20	0,30	0,02	2,20	3,90	40	5,80	1,85
Енотаевск	9,50	3,20	0,30	0,02	2,00	3,50	35	5,70	1,70
Ветлянка (Цаган-Аман)	18,50	6,50	0,95	0,02	4,00	3,60	45	5,95	2,20
Черный Яр	15,00	10,00	0,30	0,02	4,00	3,40	35	4,20	1,95
Каменный Яр	14,00	8,00	0,25	0,02	3,50	3,10	30	3,80	1,65
Ушаковка	12,00	8,00	0,25	0,02	3,50	3,20	35	3,95	1,75
Светлый Яр	12,10	8,00	0,25	0,02	3,40	3,15	35	3,50	1,80
Волго-Каспийский канал, 9-я Огневка	10,00	5,00	0,10	0,02	1,50	1,80	30	1,50	1,35
4-я Огневка	12,00	4,80	0,10	0,02	2,10	2,00	35	2,50	1,75
р. Бахтемир, Кр. Баррикады	12,00	4,50	0,1	0,02	2,05	1,90	35	2,40	1,60
Крив. Болда, развилка на Бушму	20,00	4,50	0,08	0,02	2,20	2,10	435	2,50	1,70
р. Кизань, пос. Верхне-Калиновский	60,00	8,50	0,35	0,02	4,20	2,85	40	2,90	2,40

**Содержание ТТМ в воде различных водоемов и рек
Астраханской области в 2000 г. Данные из шести определений**

Место отбора проб	Содержание, мкг/дм ³								
	Zn	Cu	Cd	Hg	Pb	Ni	Mo	Mn	Cr
р. Волга, у водозабора	3,00	3,10	0,10	0,02	2,80	1,15	35	4,50	1,05
р. Ахтуба, у а/моста	3,50	3,40	0,25	0,02	3,20	2,15	30	4,80	1,25
р. Бузан, у водозабора	3,05	3,05	0,10	0,02	2,80	1,10	30	4,10	1,00
ер. Берекет, устье	3,90	4,20	0,25	0,02	2,70	1,25	35	4,80	1,80
р. Бузан, выше водозабора	3,20	3,80	0,15	0,02	2,10	1,65	35	4,10	1,35
р. Волга, водоотделитель	3,75	3,60	0,20	0,02	2,15	1,60	35	4,05	1,20
Н. Лебяжье	6,05	2,50	0,20	0,02	1,95	1,90	30	4,85	1,55
В. Лебяжье	9,50	3,10	0,30	0,02	2,10	2,95	35	5,50	1,95
Серилазовка	9,50	3,10	0,25	0,02	2,00	2,75	30	4,90	1,75
Енотаевск	9,50	3,10	0,25	0,02	1,95	2,55	30	4,55	1,65
Ветлянка (Цаган-Аман)	17,50	6,50	1,00	0,02	4,10	3,80	45	6,10	2,30
Черный Яр	15,00	6,50	0,30	0,02	4,00	3,10	35	5,50	1,95
Каменный Яр	12,00	6,50	0,25	0,02	3,90	2,95	35	5,10	1,75
Ушаковка	12,00	6,50	0,25	0,02	3,90	3,95	35	5,05	1,70
Светлый Яр	11,50	6,10	0,20	0,02	3,55	2,10	30	4,20	1,60
Волго-Каспийский канал, 9-я Огневка	10,00	5,00	0,10	0,02	1,50	1,80	30	1,50	1,35
4-я Огневка	14,00	5,00	0,15	0,02	1,75	1,95	35	1,75	1,85
р. Бахтемир, Кр. Баррикады	13,00	4,80	0,10	0,02	1,70	1,65	30	1,60	1,50
Крив. Болда, развилка на Бушму	25,00	4,50	0,08	0,02	1,95	1,65	30	1,75	1,65
р. Кизань, пос. Верхне-Калиновский	50,00	9,50	0,35	0,02	4,10	2,70	35	2,05	2,10

Как видно из результатов, приведенных в табл.6.4-6.9, за 1990-2000 гг. наблюдается общая тенденция снижения концентрации тяжелых токсичных элементов в воде рек Волги, Бузана, Ахтубы, Кривой Болды, Кизани, а так же в районе Волго-Каспийского канала. Причиной этого можно считать не только уменьшение использования различных химических удобрений на полях сельхозпроизводства, а так же и то, что экологическая природоохранительная служба Астраханской области и России в целом, по крайней мере в Поволжье, стала более действенной.

6.5. Содержание ТТМ в почвах Астраханской области

Накопление тяжелых токсичных металлов (ТТМ) в объектах окружающей среды связано с интенсивной работой автотранспорта (свинец), химических и нефтеперерабатывающих предприятий (хром, титан, молибден, железо), горюдобывающих предприятий (свинец, цинк, кадмий, медь). Особый случай – ликвидация путем подрыва военной техники, боеприпасов, стихийные бедствия, что приводит к накоплению в объектах окружающей среды, в том числе и в почвах, хрома, молибдена, ртути, титана, меди. Есть еще один источник распространения ТТМ – использование в широких масштабах средств защиты растений. Все вместе дает основание не только к констатации фактов увеличения или уменьшения содержания ТТМ в почвах, но также и к возможности прогнозирования процесса накопления ТТМ. Вопрос весьма серьезный. В любом случае решение проблемы связано с выполнением огромного числа анализов проб на наличие в них набора ТТМ, но проблема возникла и ее надо как-то решать.

6.5.1. Методика определения ТТМ в почве

Реагенты и аппаратура. Спектрометр с индукционно связанной плазмой (ICP, Филлипс), где в качестве газа использовали аргон. Спектрофотометр ААС-302, возбуждение в пламени бутан-кислород, спектрофотометр М-40, колориметр КФК-3 МП, иономер И-130, реагенты дитизон, пиридилазорезорцин, сульфурсазен, катион-ИРЕА, диэтилдитиокарбамат натрия, купроин, диметилглиоксим, о-фенантролин квалификации ч.д.а.

Выполнение определений. Отбирали образцы почв с горизонта 10 см. Воздушно-сухую навеску (10 г) обрабатывали в фарфоровой чашке 10 см³ азотной кислоты, добавляли 1 см³ 30 %-го раствора пероксида водорода, нагревали на плитке 5 мин, вносили 50 см³ дистиллированной воды и всю массу пропускают через фильтр «белая лента». Остаток на фильтре дважды промывали водой порциями по 50 см³. Водно-кислотные вытяжки объединяли, нейтрализовали 10 %-ым водным аммиаком до pH 3-5 (контроль по индикаторной бумаге) и упаривали до 50-80 см³. Полученный раствор вновь пропускали через фильтр «белая лента», фильтр промывали двумя порциями воды по 25 см³, объем фильтрата доводили водой до 100 см³. По 10 см³ полученного раствора отбирали для определения железа, хрома, молибдена, марганца и свинца. Определение проводили фотометрическим методом по [112]. Для определения цинка, кадмия, меди и никеля атомно-адсорбционным методом по [113] отбирали 10 см³ полученного раствора и вносили туда 2 капли концентрированной азотной кислоты.

6.5.2. Результаты определения ТТМ в почвах Астраханской области

Было проведено определение содержания ТТМ в почвах некоторых регионов Астраханской области. Образцы почв отбирали в поверхностном слое до глубины 20 см в августе месяце и с одних и тех же участков поверхности, что позволило с определенной степенью достоверности судить о динамике изменения содержания ТТМ в разные годы.

Результаты определения содержания различных ТТМ в почвах некоторых регионов Астраханской области с 1990 по 2000 гг. приведены в таблицах 6.10-6.23, где даны усредненные результаты двухгодичных анализов.

Таблица 6.10

Содержание различных ТТМ в почвах Астраханской области, мг/кг.

Отбор проб проведен в 1990-1991 гг.

Место отбора проб	Fe	Zn	Cu	Mn	Co	Ni*	Pb	Cd*	Cr*	Mo
Район АГПЗ	6,50	0,15	0,02	0,20	5,0	5,0	10,0	0,10	10,0	0,50
с. Сеитовка	7,10	0,20	0,02	0,20	5,0	5,0	12,0	0,08	8,0	0,50
с. Айсалай	7,10	0,20	0,02	0,20	5,0	5,0	10,0	0,03	7,0	0,50
с. Красный Яр	15,0	0,20	0,02	0,20	5,0	5,0	10,0	0,02	6,0	0,50
с. Харабали	20,0	0,20	0,02	0,20	5,0	5,0	10,0	0,02	6,0	0,50
с. Енотаевка	17,0	0,20	0,02	0,20	4,0	4,0	12,0	0,02	6,0	0,40
с. Никольское	18,0	0,20	0,02	0,20	4,0	4,0	12,0	0,02	6,0	0,40
с. Черный Яр	20,0	0,20	0,02	0,30	5,0	5,0	15,0	0,03	6,0	0,60
с. Старица	15,0	0,20	0,02	0,20	5,0	5,0	15,0	0,02	6,0	0,40
пос. Верхний Баскунчак	20,0	0,30	0,04	0,40	5,0	5,0	20,0	0,03	8,0	0,60
с. Солонники	18,0	0,20	0,02	0,30	5,0	5,0	18,0	0,03	8,0	0,50
г. Ахтубинск	28,0	0,40	0,05	0,60	3,0	8,0	30,0	0,05	10,0	0,80

Примечание: * – мкг/кг

Таблица 6.11

Содержание различных ТТМ в почвах Астраханской области, мг/кг.

Отбор проб проведен в 1992-1993 гг.

Место отбора проб	Fe	Zn	Cu	Mn	Co	Ni*	Pb	Cd*	Cr*	Mo
Район АГПЗ	7,05	0,10	0,02	0,20	8,0	8,0	6,0	-	30,0	0,90
с. Сеитовка	8,90	0,15	0,04	0,30	9,0	9,0	6,0	-	40,0	0,90
с. Айсалай	7,02	0,16	0,05	0,40	10,0	12,0	7,0	-	50,0	1,50
с. Красный Яр	17,5	0,16	0,05	0,40	10,0	12,0	7,0	-	50,0	1,50
с. Харабали	20,2	0,16	0,06	0,45	12,0	15,0	9,0	-	50,0	1,70
с. Енотаевка	19,2	0,15	0,05	0,30	9,0	10,0	6,0	-	30,0	1,10
с. Никольское	20,0	0,15	0,05	0,40	9,0	10,0	7,0	5,0	30,0	1,20
с. Черный Яр	20,5	0,18	0,07	0,60	15,0	15,0	10,0	5,0	50,0	1,60
с. Старица	20,5	0,18	0,07	0,60	12,0	12,0	10,0	7,0	50,0	1,30
пос. Верхний Баскунчак	28,2	0,25	0,09	0,90	25,0	20,0	20,0	9,0	40,0	2,50
с. Солонники	29,8	0,20	0,10	0,80	15,0	15,0	9,0	9,0	40,0	1,50
г. Ахтубинск	35,5	0,45	0,15	0,95	45,0	50,0	40,0	9,0	40,0	4,80

Примечание: * – мкг/кг

Таблица 6.12

Содержание различных ТТМ в почвах Астраханской области, мг/кг.

Отбор проб проведен в 1994-1995 гг.

Место отбора проб	Fe	Zn	Cu	Mn	Co	Ni*	Pb	Cd*	Cr*	Mo
Район АГПЗ	8,10	0,15	0,05	0,21	7,00	7,80	8,50	4,00	22,00	1,00
с. Сеитовка	9,20	0,18	0,06	0,28	8,00	10,50	8,50	4,20	31,50	1,10
с. Айсалай	8,10	0,20	0,07	0,35	9,50	13,50	7,50	4,08	35,00	1,30
с. Красный Яр	18,50	0,18	0,08	0,38	10,50	14,00	7,05	4,10	45,00	1,50
с. Харабали	19,50	0,15	0,07	0,40	11,50	13,00	8,50	3,80	48,50	1,80
с. Енотаевка	19,80	0,16	0,06	0,32	10,0	11,15	8,00	3,50	42,00	1,30
с. Никольское	32,00	0,16	0,06	0,45	10,00	11,00	7,50	3,20	42,00	1,30
с. Черный Яр	22,50	0,20	0,08	0,55	13,00	13,00	11,50	6,010	47,50	1,50
с. Старица	21,50	0,19	0,08	0,65	12,50	14,00	10,50	6,050	44,50	1,40
пос. Верхний Баскунчак	27,50	0,28	0,10	0,95	22,5	22,50	22,00	10,50	46,50	2,80
с. Солонники	28,50	0,30	0,15	0,90	17,0	25,0	10,05	10,05	47,00	2,10
г. Ахтубинск	36,50	0,50	0,18	1,15	42,0	56,5	42,50	11,05	49,00	5,10

Примечание: * – мкг/кг

Таблица 6.13

Содержание различных ТГМ в почвах Астраханской области, мг/кг.

Отбор проб проведен в 1996-1997 гг.

Место отбора проб	Fe	Zn	Cu	Mn	Co	Ni*	Pb	Cd*	Cr*	Mo
Район АГПЗ	8,15	0,20	0,15	0,35	7,50	6,50	7,50	4,50	25,00	1,20
с. Сеитовка	9,70	0,25	0,07	0,45	8,50	10,00	7,20	4,50	36,00	1,90
с. Айсапай	9,50	0,24	0,08	0,55	9,00	13,00	7,00	4,80	40,00	1,40
с. Красный Яр	15,15	0,22	0,08	0,45	11,00	13,50	6,50	4,50	45,00	1,60
с. Харабали	18,50	0,20	0,09	0,40	13,00	14,00	7,50	2,10	48,00	1,80
с. Енотаевка	21,50	0,21	0,09	0,35	10,00	12,00	8,00	2,05	41,00	1,60
с. Никольское	24,00	0,25	0,08	0,70	10,00	10,50	8,50	4,00	35,00	1,25
с. Черный Яр	21,50	0,95	0,08	0,60	14,00	16,00	12,50	6,00	45,00	1,70
с. Старица	21,50	0,25	0,10	0,80	14,00	13,00	12,80	8,00	35,00	1,45
пос. Верхний Баскунчак	31,50	0,30	0,11	0,95	23,50	22,50	18,50	10,50	45,00	2,80
с. Солодники	30,50	0,38	0,15	0,90	18,50	18,00	10,50	9,50	40,50	1,90
г. Ахтубинск	32,50	0,55	0,20	1,05	42,50	49,00	43,50	10,00	48,00	5,10

Примечание. * – мкг/кг

Таблица 6.14

Содержание различных ТГМ в почвах Астраханской области, мг/кг.

Отбор проб проведен в 1998-1999 гг.

Место отбора проб	Fe	Zn	Cu	Mn	Co	Ni*	Pb	Cd*	Cr*	Mo
Район АГПЗ	4,10	0,35	0,04	0,35	10,00	6,00	7,50	4,50	25,00	1,05
с. Сеитовка	7,50	0,25	0,05	0,40	10,00	8,00	7,50	4,20	35,00	1,10
с. Айсапай	7,50	0,25	0,04	0,45	7,50	10,50	8,50	4,20	40,00	1,30
с. Красный Яр	15,10	0,18	0,06	0,35	9,50	10,50	8,50	3,80	45,00	1,40
с. Харабали	22,50	0,15	0,05	0,50	11,50	12,00	10,50	4,10	48,0	1,85
с. Енотаевка	18,50	0,15	0,05	0,25	10,00	8,50	8,50	4,30	38,00	1,35
с. Никольское	19,50	0,13	0,06	0,45	10,00	8,80	9,50	4,50	35,00	1,40
с. Черный Яр	24,50	0,25	0,09	0,45	13,50	10,00	10,50	4,50	35,00	1,10
с. Старица	22,50	0,22	0,10	0,55	13,50	13,00	10,50	6,50	38,50	1,25
пос. Верхний Баскунчак	32,50	0,38	0,10	1,05	28,00	18,00	21,50	7,80	45,00	2,10
с. Солодники	30,50	0,25	0,12	1,00	20,50	18,00	17,50	8,50	42,50	1,95
г. Ахтубинск	40,00	0,50	0,20	1,10	50,00	47,50	42,50	9,50	45,00	5,10

Примечание. * – мкг/кг

Таблица 6.15

Содержание различных ТГМ в почвах Астраханской области, мг/кг.

Отбор проб проведен в 2000 г.

Место отбора проб	Fe	Zn	Cu	Mn	Co	Ni*	Pb	Cd*	Cr*	Mo
Район АГПЗ	8,10	0,22	0,05	0,30	10,0	10,0	15,50	0,05	50,0	1,20
с. Сеитовка	8,90	0,22	0,05	0,30	6,0	6,50	15,0	0,05	50,0	1,20
с. Айсапай	8,20	0,20	0,05	0,30	8,0	10,50	16,0	0,05	50,0	1,50
с. Красный Яр	8,20	0,25	0,03	0,30	8,0	10,50	15,0	0,05	45,0	1,80
с. Харабали	20,50	0,25	0,03	0,30	8,0	9,50	15,50	0,05	50,0	2,10
с. Енотаевка	20,50	0,20	0,02	0,30	8,0	8,50	15,0	0,05	55,0	2,00

Место отбора проб	Fe	Zn	Cu	Mn	Co	Ni*	Pb	Cd*	Cr*	Mo
с. Никольское	21,2	0,15	0,03	0,40	7,0	8,0	16,0	0,05	60,0	2,5
с. Черный Яр	22,0	0,25	0,10	0,35	12,0	12,50	18,0	0,06	60,0	3,50
с. Старипа	21,00	0,20	0,15	0,45	11,50	12,50	18,00	0,07	65,0	4,00
пос. Верхний Баскунчак	29,0	0,35	0,15	0,55	12,5	15,00	35,0	0,08	75,00	4,50
с. Солонники	29,5	0,30	0,13	0,60	12,5	15,0	35,0	0,07	70,0	4,5
г. Ахтубинск	41,50	0,40	0,15	0,65	15,5	15,5	38,5	0,09	75,0	50

Примечание. * – мкг/кг

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из результатов, приведенных в табл. 6.4-6.15, за период времени с 1990 по 2000 гг. резко и динамичного увеличения содержания ионов ТТМ в воде и почвах Астраханской области практически не наблюдалось. Но это еще не означает, что самих ТТМ в объектах окружающей среды мало. Просто для них установился достаточно высокий уровень, который и сохраняется длительное время.

ЛИТЕРАТУРА К VI ГЛАВЕ

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп /Под ред. В.А. Филова. Л.: Химия, 1988.
2. Альковы Н.М., Алькова Т.В. Аналитическая химия объектов окружающей среды. Астрахань: Изд-во Астраханского педагогического университета, 1997.
3. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988.
4. Москвин Л.Н., Царицин Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Л.: Химия, 1991.
5. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982.
6. Парфит Г., Рочестер К. //Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел /Пер. с англ. под ред. Б.Н. Тарасовича. М.: Мир, 1986. С. 14.
7. Ликлела Я. //Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел /Пер. с англ. под ред. Б.Н. Тарасовича. М.: Мир, 1986.
8. Нечаев Е.А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. Харьков.: Изд-во Харьк. ун-та, 1989.
9. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971.
10. Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. М., 1973.
11. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Химия, 1972.
12. Киселев В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Химия, 1970.
13. Фролов Ю.Г., Балаян Г.Г., Назаров В.В. // Коллоидная химия. 1981. Т. 43. № 4. С. 725.
14. Фридрихсберг Д.А., Герасимов Н.Г., Попкова Л.П. // Коллоидная химия. 1960. Т. 22. № 4. С. 489.
15. Фридрихсберг Д.А., Барковский В.Я. //Коллоидная химия. 1964. Т. 26. № 6. С. 722.
16. Лыгин В.И., Фариков А.Дж., Тугушев Р.Э. //Физическая химии. 1995. Т.69. № 2. С. 315.
17. Соренты на основе силикагеля в радиохимии /Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: Атомиздат, 1977.
18. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984.
19. Нечаев В.А., Кан Э.В. //Коллоидная химия. 1979. Т. 41. № 1. С. 71-76.

20. Рак Р.В., Пономарева Л.В., Душина А.П., Алесковский В.Б. //Журнал прикладной химии. 1970. Т. 43. № 11. С. 2443.
21. Нечаев Е.А., Романов В.П //Коллоидная химия. 1974. Т. 36. № 6. С. 1095.
22. Dogan M., Eici L. //Spectrochim. acta. 1984. V. 39. P. 1189.
23. Vassileva E., Proinova I, Hadjiivanov K. //Analyst. 1996. 121. № 5. P. 607.
24. Иванов В.М., Морозко С.А., Золотов Ю.А. //Журнал аналитической химии. 1993. Т. 48. № 8. С. 1389.
25. Иванов В.М., Морозко С.А., Качин С.В. //Журнал аналитической химии. 1994. Т. 49. № 8. С. 857.
26. Морозко С.А., Иванов В.М. //Журнал аналитической химии. 1995. Т. 50. № 6. С. 629.
27. Максимова И.М., Моросанова Е.И. //Журнал аналитической химии. 1994. Т. 49. № 6. С. 602.
28. Максимова И.М., Моросанова Е.И., Кухто А.А., Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. //Журнал аналитической химии. 1994. Т. 49. № 11. С. 1210.
29. Иванов В.М., Кузнецова О.В. //Журнал аналитической химии. 1995. Т. 50. № 5. С. 489.
30. Швоева О.П., Саввин С.Б., Трутнева Л.М. //Журнал аналитической химии. 1990. Т. 45. № 2. С. 476.
31. Швоева О.П., Саввин С.Б., Трутнева Л.М. // Журнал аналитической химии. 1990. Т. 45. № 2. С. 476.
32. Трутнева Л.М., Швоева О.П., Саввин С.Б. // Журнал аналитической химии. 1989. Т. 44. № 10. С. 1804.
33. Швоева О.П., Дедкова В.П., Титлиц А.Г., Саввин С.Б. // Журнал аналитической химии. 1997. Т. 52. № 1. С. 89.
34. Седух М., Полотебнова И.А., Козленко А.А. / Деп; в Молд. НИИГЭИ. 29.04.92; РЖХим. 1992. 16Г221ДЕП. Молд. ун-т. Кишинев. 1992.
35. Ohzeki K., Minorikawa M., Yokota F., Nakatsuka I., Ryoei I. //Analyst, 1990. V. 115. № 1. P. 23.
36. Ohzeki K., Tatehana M., Nukatsuka I., Ishida R. //Analyst. 1991. V. 116. № 2. P. 199.
37. Ососков В.К., Железко А.М., Карнелли М.Э. //Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 2. С. 528.
38. Николаева Т.М., Лазарев А.И. //Заводск. лаборатория. 1992. Т. 58. № 10. P. 10.
39. Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А. //Журнал аналитической химии. 1990. Т. 45. № 5. С. 1624.
40. Штокало М.И., Костенко Е.Е., Жук И.З. //Журнал аналитической химии. 1992. Т. 47. № 10. С. 1827.
41. Шеховцова Т.Н., Чернецкая С.В., Белкова Н.В., Долманова И.Ф. //Журнал аналитической химии. 1994. Т. 49. № 8. С. 788.
42. Будников Г.К., Медянцева Э.П., Бабкина С.С., Волков А.В. // Журнал аналитической химии. 1989. Т. 44. № 12. С. 2253.
43. Медянцева Э.П., Будников Г.К., Бабкина С.С., Ли Фа-шень, Каргина И.Ф. //Аналитическая химия объектов окружающей среды: Тез. докл. СПб.-Сочи, 1991. С. 229.
44. Tran-Minh C. //Ion-selective Electrode Rev. 1981. V. 7. № 1. P. 703.
45. Mattiasson B., Danielsson B., Hermanson Ch., Mosbach K. //Febs lett., 1978. V. 85. № 2. P. 203.
46. Черкасова Т.А., Лсийкин Ю.А., Венский В.Е., Деева М.В. //Аналитическая химия объектов окружающей среды: Тез. докл. СПб.-Сочи, 1991. С. 200.
47. Ogren L., Johansson G. //Anal. chim. acta. 1978. V. 96. № 1. P. 12.
48. Sandi E., Soos K., Liebmman R., Hellwig A. //Chem. Technik. 1970. V. 22. № 9. P. 557.
49. Winquist F., Lundstrom I., Danielsson B., //Anal. Lett. 1988. V. 21. № 10. P. 1801.
50. Liu C.C., Fryburg P.M., Cben A.K. //Bioelectrochem. Bioenerg. 1981. V. 5. № 6. P. 703.

51. Долманова И.Ф., Никольская Е.Б., Шеховцова Т.Н., Чернецкая С.В. Патент РФ №2013770 //Б.И. 1994.-№ 10.
52. Шеховцова Т.Н., Чернецкая С.В., Никольская Е.Б., Долманова И.Ф. // Журнал аналитической химии. 1994. Т. 49. № 8. С. 793.
53. Иванова Л.В., Бровко Л.В., Долманова И.Ф., Шеховцова Т.Н., Угарова Н.Н. //Прикладная биохимия и микробиология. 1982. Т. 18. № 5. С. 718.
54. Ригин В.И. // Журнал аналитической химии. 1979. Т. 34. № 4. С. 680.
55. Stone J.V., Townshend A. //J.C.S. Chem.Comm. 1972. № 9. P. 502.
56. Stone J.V., Townshend A. //J.Chem. Soc. Dalton. Trans. 1973. № 5. P. 495.
57. Jasaitis J.J., Rasumas V.J., Kulis J.J. //Anal. Chim. acta. 1983. V. 152. № 1. P. 271.
58. Будовицкая Т.А., Кващенко А.П., Бортун А.И. //Известия вузов. Химия и химическая технология. 1990. Т. 33. № 37. С. 82-85.
59. Бекренев А.В., Пяртман А.К. //Журнал неорганической химии. 1995. Т. 40. № 6. С. 938.
60. Алесковский В.Б., Душина А.П., Комиссаренков А.А. и др. Способ получения силикатов металлов: А. с. 361979 СССР//Б. И. 1973. № 2.
61. Комиссаренков А.А., Душина А.П., Алесковский В.Б. //Журнал прикладной химии, 1976. Т. 49. № 2. С. 270.
62. Душица А.П., Алесковский В.Б. //Журнал прикладной химии. 1976. Т. 49. № 2. С. 41.
63. Комиссаренков А.А., Федоров В.А. // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. 1990. Т. 26. № 12. С. 2562.
64. Chakrabarti C.L., Gregoire D.C. Abstr. 42nd Int. Conf. Anal. Sci. and Spectrosc., London. Ontario, Aug. 10-13 //ICP Inf. Newslett. 1996. № 5. P. 364.
65. Rayson G.D., Lujan J., Stark P.C. //Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Chicago, Ill., Febr.27- March 4, 1994: Abstr. - [Chicago (III)], 1994. P. 083.
66. Тарасович Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наук. думка, 1981.
67. Khan S.A., RiazurrcInnan, Khan M.A. //J. Radioanal. and Nucl. Chem. Art. 1996. V. 207. № 1. P. 19-37.
68. Itoh J., Komata M., Kondou Y. //Bunseki Kagaku. 1996. V. 45. № 9. P. 859.
69. Navagalve G., Fetter G., Bosch P., Bulbulian S. //J. Radioanal. and Nucl. Chem. Art. 1996. V. 207. № 2. P. 263.
70. Alykov N. M., Resnyanskaya A. S. //Int. Congr. Anal. Chem. Moscow, June 15-21, 1997: Abstr. V. 1. - Moscow, 1997. P. 24.
71. Sorokina N.M., Kovalev I.A., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A. //Int. Congr. Anal. Chem., Moscow, June 15-21, 1997: Abstr. V. 1. Moscow, 1997. P.26.
72. Физико-химическое исследование природных сорбентов и ряда аналитических систем. /Под ред. Ф.А. Силсаренко. Саратов: Саратовский университет, 1967.
73. Ma R., Van Mol W, Adams F. //Anal. chim. acta. 1994. V 285. № 1-2. P. 33.
74. Compano R., Ferrer R., Guiteras J., Prat M.D. //Analyst. 1994. V 119. № 6. P. 1225.
75. Chambaz D., Haerdi W. //J. Chromatogr. 1992. V.600. № 2. P. 203.
76. Starshinova N., Sedykh E., Shcherbinina N., Myasoedova G., Trutneva L. //Int. Congr. Anal. Chem., Moscow, June 15-21, 1997: Abstr. V. 1. Moscow, 1997. P. 36.
77. Свинцова Н.В., Смоленков А.Д., Крохин А.В., Пирогов А.В., Обрезков О.Н., Шпигун О.А. //Журнал аналитической химии. 1998. Т. 53. № 4. С. 397.
78. D'yachenko N.A., Karetnikova E.A., Trophimchuk A.K., Sukhan V.V. // Int. Congr. Anal. Chem., Moscow, June 15-21, 1997: Abstr. V. 1. Moscow, 1997. P. 54.
79. Татьянакина Э.М. //Журн. аналит. химии. 1993. Т.48. № 10. С. 1664.
80. Nakashima I., Yoshimura K., Waki H. //Talanta. 1990. V. 37. № 7. P. 755.
81. Abbas M.N., El-Assy N.B., Abdel-Moniem Sh. //Anal. Letters. 1989. V. 22. № 6. P. 1555.

82. Velicorodny A., Morsanova E., Zolotov Yu. //Int. Congr. Anal. Chem., Moscow, June 15-21, 1997: Abstr. V. 1. Moscow, 1997. P. 33.
83. Трутнева Л.М., Швоева О.П., Саввин С.Б. //Журнал аналитической химии. 1994. Т. 49. № 5. С. 473.
84. Satake M., Ri Lee J., Puri B.K., Katyal M. //Analist. 1992. V 20. № 2. P. 43.
85. Моросанова Е.И., Селиверстова И.С., Золотов Ю.А. //Журнал аналитической химии. 1993. Т. 48. № 4.С. 617.
86. Basargin N., Salikhov V., Oskotskaya E., Anikin V., Grebennikova R., Salikhov D., Karpushina G., Ignatov D., Diachenko A., Rozovskij Y., Zibarova Y. //Int. Congr. Anal. Chem., Moscow, June 15-21, 1997: Abstr. V. 1. Moscow, 1997. P. 38.
87. Takashi S.//Бунсэки кагаку. 1991. V.40. № 5.Р. 227.
88. Zaporozhets O., Petruniok N., Sukhan V. //Int. Congr. Anal. Chem., Moscow, June 15-21, 1997: Abstr. V. 1. Moscow, 1997. P. 26.
89. Ишмярова Г.Р., Щербинина Н.И., Мясоедова Г.В., Седых Э.М., Каговец Я., Швец Ф. Лилева Л.В. //Журнал аналитической химии. 1993. Т. 48. № 2. С. 262.
90. Sedykh E., Starshinova N., Bannykh L., Nosal S., Venitsianov E., Ershova E. //Int. Congr. Anal. Chem., Moscow, June 15-21, 1997: Abstr. V. 2. - Moscow, 1997, № 33.
91. Kaneko E., Tanno H., Yotsuyanagi T. //Microchim. acta. 1991. V. 248. № 1-2. P. 37.
92. Zuy M., Nabivanets B., Sukhan V. //Int. Congr. Anal. Chem., Moscow, June 15-21, 1997: Abstr. V. 1. Moscow, 1997:
93. Al-Suhybani A.A. //J. Saudi Chem. Soc. 1997. V. 1. № 1. P. 69.
94. Роева Н.Н., Ровинский Ф.Я., Кононов Э.Я. //Журнал аналитической химии. 1996. Т. 51. № 4. С. 384.
95. Гаррелс Р. Минеральные равновесия. М.: ИЛ, 1962.
96. Leckie J.O., Daviss J.A. //Copper in environment. New York: John Wiley, 1979. V. 30. P. 723.
97. Baes C.F., Mesmer R.E. The hydrolysis of cations. New-York. A Wiley-Interscience Publication, 1976. P. 489.
98. Кулматов Р.А. //Доклад АН СССР. 1983. Т. 269. № 1. С. 208.
99. Figura P., McDuffie B //Anal. Chem. 1977. V. 49. № 13. P. 1950.
100. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. С. 192.
101. Линник П.Н., Набивнец Б.И.Формы миграции металлов в пресных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. С. 270.
102. Варшал Г.М., Папина Т. С. //Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах. Аналитический обзор. Новосибирск, 1989. Ч. 1. Физико-химические методы определения ртути и других тяжелых металлов в природных объектах. С. 112.
103. Turner D.R., Whitfield M., Dickson A.G. //Geochim. Cosmochim. Acta. 1981. V. 45. № 6. P. 855.
104. Алыков Н.М., Реснянская А.С. //Иzv. академии коммунального хозяйства. 1999. Т. 1. С. 17.
105. Alykov N.M., Voronin N.J., Resnyanskaya A.C. //Ecol. Congr. Int. J. 1997. V. 1. № 1. P. 41.
106. Alykov N.N., Vasiliev V.A., Goleva Y.A., Dudina Y.V. //Ecol. Congr. Int. J. 1988. V. 2. № 1. P. 42.
107. Алыков Н.М. //Материалы Всероссийской конференции «Эколого-биологические проблемы Волжского региона и Северного Прикаспия». Астрахань: Изд-во Астрах. гос. пед. ун-та, 1999. С. 5.
108. Алыков Н.М., Власова П.Е., Пащенко К.П., Алыкова Т.В. и др. //Тезисы докладов III Всеросс. конф. «Экоаналитика-98».Краснодар: Изд-во Кубанского ун-та, 1998. С. 5:

109. Алыков Н.М. //Международная конференция «Концентрирование в аналитической химии». Астрахань, 26-29 ноября 2001 г. Матер. конф. Астрахань: Изд-во Астрах гос. пед. ун-та, 2001. С. 88.
110. Алыкова Т.В. //Материалы Всероссийской конференции «Эколого-биологические проблемы Волжского региона и Северного Прикаспия». Астрахань: Изд-во Астрах гос. пед. ун-та, 1999, С. 5.
111. Дмитриев М.Т., Казина Н.Н., Пинигина Н.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. М.: Химия, 1989.
112. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1972.

ГЛАВА VII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФАТОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Создание надежных, быстрых и удобных методов определения серы в различных природных и промышленных материалах имеет большое значение в связи с распространенностью этого элемента в природе и важностью многих соединений серы в промышленности. В ряде случаев необходимо определение серы в разных агрегатных состояниях и разной степени окисления. При совместном присутствии соединений серы разной степени окисления эта задача является чрезвычайно трудной и требует специального подхода к каждой такой системе в зависимости от химического состава анализируемого образца, иногда от его агрегатного состояния и других факторов.

Часто бывает необходимо определение суммарного содержания серы в анализируемом объекте. В большинстве случаев это целесообразно сделать, переведя все формы серы в соединения с наивысшей степенью окисления серы, т.е. в сульфаты. Сульфатная сера является наиболее распространенной как в природе, так и промышленности, поэтому, естественно, что разработке методов определения сульфат-ионов уделяется наибольшее внимание. К настоящему времени разработано и описано в литературе более сотни разнообразных методов определения сульфат-ионов – физических, физико-химических и химических.

Не все разработанные методы определения сульфат-ионов аналитически одинаково ценны. Многие из них многостадийны, связаны со сложной процедурой подготовки объекта к анализу, с применением сложной аппаратуры и т.д. Это приводит к увеличению продолжительности анализа, что является существенным препятствием для решения многих современных задач: контроля какого-либо химического производства, контроля качества питьевых и сбросных вод, а также природных вод является недопустимым. Важным фактором является удобство и простота выполнения анализа, что обеспечивает проведение массовых анализов в лабораториях и в полевых условиях.

Наиболее подходящими методами определения сульфат-ионов, которые обеспечивают выполнение всех перечисленных выше условий, являются объемные и фотометрические методы с применением органических реагентов. Все эти методы основаны на одном, достаточно простом принципе, а именно на образовании окрашенных комплексных соединений ионов металлов с органическими реагентами и последующем разрушении этих комплексных соединений ионами SO_4^{2-} с исчезновением или изменением окраски раствора. Может решаться и обратная задача. Титруют исследуемый раствор солью металла в присутствии металлохромного индикатора. Вначале металл образует с сульфатами труднорастворимое соединение, окраска индикатора не изменяется. При переходе точки эквивалентности образуется соединение металла с индикатором и его окраска изменяется.

Предложенные в разное время органические реагенты для определения сульфат-ионов также неравноценны в аналитическом отношении. Поскольку основной метод определения сульфат-ионов является цветная реакция ионов металлов с этими реагентами, аналитическая ценность реагента во многом определяется основными характеристиками этой цветной реакции. Большое значение имеет контрастность цветной реакции, интенсивность длинноволновой полосы поглощения комплекса, что определяет чувствительность реакции. Большое значение имеет также избирательность реакции, т.е. степень влияния на основную реакцию присутствующих в растворе анионов и катионов, и многие другие факторы. Выбор реагента определяется также особенностями протекания реакции взаимодействия сульфат-ионов с комплексом металла и реагента.

По многим из этих показателей наиболее перспективными для определения SO_4^{2-} -ионов являются реагенты группы арсеназо III, т.е. 2,7-бис-азозамещенные хромотроповой кислоты, содержащие одну или две сульфогруппы в о-положениях к азогруппам в бензольных ядрах (диазосоставляющих): органиловый К, органиловый Б, нитрохромазо (нитроорганиловый С), органиловый С (сульфоназо III).

Вместе с тем, для определения сульфат-ионов широко используются моноазозамещенные хромотроповой кислоты, например, торон, арсеназо-I, сульфофенилазохромотроповая кислота (СПАНДС). Несомненный интерес представляют и реагенты других классов, такие

как флуорексон, ксиленоловый оранжевый и дитизон [1].

7.1. Методы аналитической химии, используемые при определении сульфат-ионов

7.1.1. Титриметрия

Титриметрические методы определения сульфат-ионов имеют определенные преимущества по сравнению с гравиметрическим и другими методами. В большинстве случаев определение сульфат-ионов титриметрическими методами занимает несколько минут, тогда как на то же определение гравиметрическим методом потребовалось бы несколько часов. Точность определения обычно составляет 0,1 %. При определении сульфат-ионов могут быть использованы реакции нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения и комплексобразования.

Метод нейтрализации. Различные формы серы могут быть окислены до серной кислоты и определены алкалиметрически с рН-индикаторами: метиловым оранжевым, метиловым красным, фенолфталеином и др. Для увеличения четкости перехода окраски часто применяют смесь метилового красного с метиленовым голубым.

Большой частью окисление проводят раствором пероксида водорода [2-10]. Этот метод широко используется в анализе сталей, чугунов, руд, концентратов и др. [2-8]. Определен сульфат-ионов титриметрическим методом проводят либо щелочью, либо кислотой оттитривают остаточную щелочность поглотительного раствора. Описано определение концентрации ионов SO_4^{2-} по изменению рН поглотительного раствора. При определении рН с точностью до 0,1 чувствительность определения составляет 0,2 мкг/см³ [8].

Если анализируемое соединение состоит лишь из С, Н, О, S, то серную кислоту в поглотительном растворе непосредственно титруют раствором щелочи. В соединениях, содержащих кроме перечисленных выше элементов еще и галоиды, сульфат-ионы определяют либо гравиметрическим, либо по разности кислотностей поглотительного раствора до и после осаждения BaSO_4 [10-11].

Описано полуколичественное определение серы в почвах, основанное на окислении раствором H_2O_2 и титровании раствором NaOH с индикатором бромкрезоловым пурпурным.

Другой возможностью перевода SO_4^{2-} -ионов в серную кислоту является использование ионообменных смол [12-16]: Анализ различных вод на содержание сульфат-ионов проводят по разности кислотностей элюатов двух проб, к одной из которых добавлено известное количество соли бария [12, 13].

При анализе материалов на содержание сульфата бария осадок BaSO_4 встряхивают течение 12 час с катионитом в горячей воде. Выделившуюся серную кислоту титруют щелочью. Метод ионного обмена может быть также использован при анализе на содержание сульфат-ионов хромаммонийных квасцов [14], смесей гипса, ангидрита, CaO и CaS [15], пиритовых концентратов, золы горючих сланцев и углей [16, 17].

Поглотителями оксидов серы кроме H_2O_2 , могут служить также натронная известь и раствор AgNO_3 . Выделившуюся азотную кислоту определяют алкалиметрически.

Сульфат-ионы осаждают стандартным раствором BaCl_2 . Избыток последнего связывают титрованным раствором Na_2CO_3 . После отделения осадка алиquotную часть фильтрата титруют кислотой [18]. Ошибка определения в этом случае составляет + 1,5 %. В работе [19] избыток раствора хлорида бария титруют этанольно-бутанольным раствором пальмитата стеарата калия по фенолфталеину или эриохром черному Т.

Анализ различных объектов на содержание серной кислоты описан в [20-22]. Взвешивание

ную в городском воздухе кислоту поглощают бумажными фильтрами и затем титруют бурой с индикатором бромтимоловым синим [20].

Метод осаждения. В титриметрическом анализе, так же как и в гравиметрическом, широко используется выделение сульфат-ионов в виде осадка бензидинсульфата. Бензидиновый титриметрический метод довольно широко применяется в промышленности. Он основан на осаждении SO_4^{2-} избытком солянокислого бензидина по реакции



Далее осадок после высушивания взвешивают. Гораздо удобнее, однако, избыток солянокислого бензидина в растворе после отделения осадка оттитровать щелочью. Чаще же используют титрование щелочью осадка сульфата бензидина после его отделения и суспендирования в воде или полного растворения [23-24].

Изучение этого метода показало, что растворимость осадка возрастает при температуре выше 50° и особенно резко увеличивается в присутствии Cl^- -ионов. В связи с этим при переводе осадка в раствор рекомендуется добавлять хлористый натрий. При осаждении сульфата бензидина хлорид-ионы предварительно отделяют в виде AgCl , а катионы – ионообменным способом. В качестве промывной жидкости используют изопропиловый спирт [23], ацетон или насыщенный раствор сульфата бензидина. Для ускорения анализа рекомендовано вместо фильтрования осадка использовать центрифугирование. Ошибка определения не превышает + 0,5 %. Ввиду большой растворимости осадка предложено вместо солянокислого бензидина использовать 4-амино-4'-хлордифенил-гидрохлорид [25]. Мешающие определению фосфат-ионы отделяют в виде MgNH_4PO_4 .

Образование BaSO_4 также используется в титриметрическом анализе. В этом случае определение проводят путем измерения объема центрифугированного осадка. Седиментационный объем осадка зависит от скорости добавления осадителя, температуры, перемешивания во время осаждения, pH и состава анализируемого раствора. Точку эквивалентности находят по отсутствию помутнения раствора над осадком при добавлении очередной капли раствора осадителя и центрифугировании.

Описан метод определения сульфат-ионов с дилатометрической индикацией конечной точки, основанный на непрерывном измерении изменения объема титрованного раствора за счет выделения осадка BaSO_4 [26].

Метод окисления-восстановления. Этот раздел титриметрического анализа занимает в определении сульфат-ионов довольно большое место.

Для определения сульфат-ионов в основном применяются различные вариации хроматного и иодометрического методов.

В хроматном методе ионы SO_4^{2-} осаждают хроматом бария. После подщелачивания отделяют осадок – смесь BaSO_4 и BaCrO_4 . В фильтрате титруют ионы CrO_4^{2-} в количестве, эквивалентном содержанию SO_4^{2-} , раствором двухвалентного железа. В качестве индикатора используют дифениламинсульфокислоту или ферроин. Возможно иодометрическое окончание метода. В этом случае к фильтрату добавляют йодистый калий и выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия [27].

Иодометрический метод заключается в переводе сульфат-ионов в H_2S , который поглощают раствором ацетата кадмия [28], цинка или водным раствором иода [29]. В качестве восстановителя используют смесь SnCl_2 с фосфорной кислотой, смесь иодисто-водородной и муравьиной кислот с KH_2PO_2 [28], фосфат титана или смесь кислот иодистоводородной, соляной и фосфорноватистой. Количество образующегося CdS или ZnS находят иодометрическим методом. Этот метод анализа в результате сравнительного исследования ряда методов сожжения и титрования образующихся SO_4^{2-} и S^{2-} авторы работы [30] сочли наиболее на-

дежным для микроопределения серы в органических соединениях.

Изучена возможность применения труднорастворимого $Va(JO_3)_2$ для определения малых количеств сульфат-ионов в присутствии фосфатов [31]. Растворимость $Va(JO_3)_2$ в смеси с $0,02 M PO_4^{3-}$ минимальна при pH 2,5-5,5. Чувствительность реакции еще более повышается в уксусной среде. Определению мешают катионы, окисляющиеся или образующие нерастворимые иодаты. Фосфат-ионы не мешают в количествах до 0,02 M. При определении свыше 0,9 мг сульфат-ионов в пересчете на серу в присутствии 6,0 мг фосфора (в виде фосфат-ионов) стандартное отклонение составляет менее 1 %.

Описан иодометрический метод определения P, S или Cl в веществах, не содержащих азота [32]. В качестве поглотительного раствора используется пероксид водорода. Помехи последней устраняются ведением титрования в 50 %-ой уксусной среде. Метод состоит в сожжении вещества в колбе с кислородом с образованием соответствующей кислоты. К полученному раствору добавляют иодид-иодатную смесь. Кислота способствует протеканию реакции и выделению эквивалентного количества иода, который оттитровывают тиосульфатом.

Другие методы. Для определения серы в органических соединениях предложено использовать поглощение оксидов серы электролитическим серебром и титрование образующегося Ag_2SO_4 раствором роданида аммония с использованием в качестве индикатора железомонийных квасцов. Минимальная определяемая концентрация 0,01 %, абсолютная ошибка определения $\pm 0,2$ %.

Методом ионного обмена сульфаты определяют по количеству Cl^- , вытесненных ими из анионита в Cl^- -форме. Раствор с концентрацией около $2 \text{ мг/см}^3 SO_4^{2-}$, не содержащий ионов PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} , пропускают вначале через катионит, затем через анионит в Cl^- -форме. Вытесненные ионы хлора определяют аргентометрически. Определение занимает 20 мин [33].

Термометрический метод определения сульфат-ионов основан на измерении зависимости температуры раствора от объема добавленного титранта [34, 35].

7.1.2. Фотометрические методы

Фотометрия – один из основных методов анализа, применяющихся в аналитической химии.

Определение по избытку осадителя. В фотометрическом анализе применяется модификация бензидинового метода определения сульфат-ионов. В этом случае осадок сульфата бензидина после отделения диазотируют, сочетают с подходящей азосоставляющей и фотометрируют [36].

Фильтрат, содержащий избыток 4-амино-4'-хлорди-фенила, который также используют для осаждения сульфат-ионов, после отделения осадка можно непосредственно фотометрировать в УФ-области [37, 38]. Мешающие фосфат-ионы предварительно удаляют осаждением их в виде $MgNH_4PO_4$. Реагент используется для определения микрограммовых количеств сульфат-ионов.

Метод окисления-восстановления. Значительно большее число работ посвящено хроматному методу определения ионов SO_4^{2-} и реакции образования метиленовой сини.

Принцип хроматного метода основан на обмене хроматом бария ионов CrO_4^{2-} на сульфат-ионы. Далее фотометрируют фильтрат, имеющий желтую окраску самих ионов хромата [39] или окраску фиолетового комплекса CrO_4^{2-} с дифенилкарбазидом [40]. При фотометрировании растворов, содержащих CrO_4^{2-} , прямая зависимость между оптической плотностью раствора и концентрацией сульфат-ионов наблюдается в пределах $10-80 \text{ мг/дм}^3$

[39]. Мешающее влияние ионов фосфатов можно устранить отделением их в виде $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при использовании в качестве коллектора CaCO_3 . Метод позволяет определять $1 \cdot 10^{-4} \% \text{SO}_4^{2-}$ в растворах, содержащих 500-кратный избыток PO_4^{3-} . Изучение этого метода показало, что для осаждения лучше использовать не раствор, а суспензию BaCrO_4 .

Ион CrO_4^{2-} имеет в области 230-450 нм два максимума – 275 и 370 нм. Комплекс с дифенилкарбазидом в области 400-640 нм имеет один максимум при 545 нм. Определению мешают Pb^{2+} , Cu^{2+} , PO_4^{3-} , VO^{3-} , SeO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , SeO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Метод применен к анализу природных вод [40] и селена высокой чистоты.

При определении сульфат-ионов большое распространение получило восстановление сульфат-ионов до сульфидов и последующее фотометрирование метиленовой сини, образующейся в присутствии ионов железа при реакции *p*-амино-диметиланилина с ионами S^{2-} [41, 42]. Сульфат-ионы восстанавливают до S^{2-} смесью HJ , HCOOH и красного фосфора, HJ , H_3PO_2 и CH_3COOH [36], SnCl_2 в H_3PO_4 , Na_3PO_2 , CH_3COOH и HJ [43] и др.

Цветная реакция ионов S^{2-} с *p*-аминодиметиланилином была подробно изучена в работе [42]. Показано, что на реакцию влияют кислотность раствора, температура, присутствие тяжелых металлов, окисление кислородом воздуха, потери H_2S . При определении 2 мкг S стандартное отклонение составляет 0,05 мкг. Определению мешают окислители и азотсодержащие органические вещества. Описано применение метода для анализа почв и растительных материалов [41], металлов, вод [42] и органических соединений [43, 44].

Каталитическое действие ионов S^{2-} на реакцию восстановления ионов серебра двухвалентным железом используется для определения микроколичества серы. Реакция высокочувствительна, позволяет определять $5 \cdot 10^{-10}$ - 10^{-8} г S^{2-} в 5 см^3 раствора [45].

Другие фотометрические методы. Сульфат-ионы могут быть определены по окраске образующегося сульфатного комплекса трехвалентного железа. Определяемые количества: 0,1-10 мг SO_4^{2-} в 50 см^3 раствора. Метод применен к анализу пирита, шлаков, стали.

При определении сульфат-ионов предложено использовать дегидратирующее действие серной кислоты на сахарозу [46]. Сульфат-ионы переводят в серную кислоту пропусканием раствора через колонку с катионообменной смолой в *H*-форме и полученный элюат выпаривают досуха в присутствии сахарозы. При этом остаток окрашивается в зеленый цвет, а при растворении образуется коричнево-желтый раствор, интенсивность окраски которого пропорциональна концентрации сульфат-ионов. Определению мешают сильные минеральные и органические кислоты. При определении 14-21 мкг/ см^3 SO_4^{2-} ошибка составляет ~3 %.

7.1.3. Турбидиметрический и нефелометрический методы

Турбидиметрический и нефелометрический методы анализа основаны на одном и том же принципе: определяемый компонент переводят в нерастворимое взвешенное состояние и измеряют интенсивность рассеянного света (нефелометрия) или ослабление светового потока (турбидиметрия) этой суспензией. Интенсивность рассеянного светового потока зависит от многих факторов. Весьма важным при этом является сохранение постоянства степени дисперсности коллоидных частиц. Эти величины зависят от концентрации исходных растворов, порядка и скорости смешения, времени существования суспензии, температуры, наличия примесей, защитных коллоидов и др. Это показывает что, получение воспроизводимых результатов весьма затруднено.

В ряде случаев для повышения точности определений проводят фототурбидиметрическое титрование. Например, серу в органических соединениях после сжигания титруют раствором BaCl_2 в 90 %-ом метаноле порциями по $0,5 \text{ см}^3$. После добавления каждой порции

раствор перемешивают и измеряют его оптическую плотность. Кривая зависимости оптической плотности от количества израсходованного BaCl_2 состоит из двух линейных ветвей, точка пересечения которых соответствует точке эквивалентности. Относительная ошибка определения до 30 мкг S составляет $\pm 10\%$, для количества свыше 30 мкг S ошибка $\pm 2\%$ [47].

Для повышения устойчивости суспензий в качестве стабилизаторов используют желатину, глицерин-этанольную смесь (1 : 2), гуммиарабик, дипропиленгликоль и др.

Несмотря на сложности проведения анализа, число работ, посвященных этим методам определения, велико. Турбидиметрическим методом определяют содержание сульфатов в водах [48], газах [49], биохимических материалах [50, 51], органических веществах [52], металлах [53] и продуктах химического производства [54, 55]. Описано нефелометрическое определение сульфат-ионов в водах и почвах [56], органических [57] и неорганических продуктах [58]. Введение в анализируемый и стандартный растворы суспензии BaSO_4 для создания центров кристаллизации способствует стабилизации числа частиц и улучшает воспроизводимость результатов [59]. Добавление этанола способствует формированию осадка. Устойчивость суспензий возрастает при введении азотной кислоты. Метод позволяет определять 0,01-100 мкг SO_4^{2-} . При определении 3 мкг S точность определения $\pm 1\%$.

Описано применение при нефелометрическом определении сульфат-ионов солянокислого 4-амино-4'-хлордифенила с применением пептоина, гуммигута или аравийской камеди в качестве стабилизаторов суспензии [60]. В случае использования аравийской камеди воспроизводимость метода улучшается, и чувствительность метода повышается до $1 \cdot 10^{-4}\%$. Определению не мешают 10-кратные количества хлоридов и нитратов. Чувствительность этого метода на порядок выше определения в виде BaSO_4 .

Предложен хронофотометрический вариант нефелометрического метода [61, 62]. Определение основано на измерении зависимости времени достижения определенной оптической плотности от концентрации сульфатов. Содержание SO_4^{2-} рассчитывают по градуировочному графику. Метод по точности равноценен гравиметрическому.

7.1.4. Люминесцентные методы анализа

Флуориметрическое определение количеств сульфат-ионов порядка микрограммов основано либо на возникновении флуоресценции в присутствии сульфат-ионов [63, 64], либо, наоборот, гашении ими люминесценции [65]. Так, в противоположность свободному триокси-фенилфлуорону, его комплекс с торием в УФ-свете не флуоресцирует. При введении сульфат-ионов торий переходит в сульфатный комплекс, освобождая эквивалентное количество свободного реагента. Флуоресценцию раствора сравнивают со шкалой стандартов, содержащей 2 мкг SO_4^{2-} . Определению мешают фториды и фосфаты [63].

Солянокислый хинин с сульфат-ионами образует сульфат хинина, ярко флуоресцирующий голубым светом в УФ-свете. Используя эту реакцию, определяют 10^{-7} - 10^{-5} г S в бериллии, цирконии, ниобии и их оксидах [64].

Показана возможность определения до 40 мкг SO_4^{2-} по гашению ярко-зеленой флуоресценции моринового комплекса тория в присутствии сульфат-ионов. Флуоресценция стабилизируется через 20 мин и сохраняется в течение нескольких часов. Увеличение температуры снижает флуоресценцию. Определению не мешает присутствие до 1 мг Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cl^- , NO_3^- , Br^- , J^- , CO_3^{2-} , ClO_3^- , ClO_4^- , SCN^- и до 0,1 мг SiO_3^{2-} , Bi^{3+} , Ba^{2+} , UO_2^{2+} , La^{3+} . Мешают: F^- , PO_4^{3-} , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , VO_3^- , Fe^{3+} , Al^{3+} , ZrO^{2+} и цитраты [65].

7.2. Определение сульфат-ионов в природных и промышленных водах с различными индикаторами

Методы определения сульфат-ионов в природных и промышленных водах основаны на предварительном отделении прочих элементов хроматографическим методом и последующем титровании сульфат-ионов солями бария в присутствии индикаторов карбоксиарсеназо [66], нитхромазо [66,67], ортанилового К [68-71] и хлорфосфоназо III [72,73].

В присутствии индикатора карбоксиарсеназо и нитхромазо рекомендовано определение сульфат-ионов в природной, водопроводной и фосфатированной котловой водах в интервале концентраций от одного до нескольких сот мг/дм^3 методом безбюреточного капельного титрования. Оптимальное значение pH при титровании с индикатором карбоксиарсеназо составляет 5,6-6,5; титрование проводят в среде 50 %-го ацетона или этанола. Переход окраски из фиолетовой в голубую. Определению SO_4^{2-} с карбоксиарсеназо мешают ионы кальция, магния и фосфат-ионы. Ионы калия, натрия и аммония не являются помехой при титровании. На предварительное катионирование, подготовку к титрованию и непосредственно титрование пробы затрачивается 30-40 мин. Ошибка определения не превышает 2 отн. % [67].

При титровании сульфат-ионов в присутствии индикатора нитхромазо оптимальное значение pH 2; титрование проводят в среде 50 %-го ацетона или спирта. Переход окраски из фиолетовой в светло-голубую. В условиях титрования сульфат-ионов с нитхромазо мешают ионы Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , которые растягивают переход окраски, Mg^{2+} не мешает. Фосфат-ионы не мешают до 50-кратного избытка. Ошибка определения не выше 1,3 % [66, 67].

В присутствии индикатора ортанилового К рекомендуется определение сульфат-ионов в высокочистой воде при содержании 50-100 мкг/дм^3 SO_4^{2-} [68], в водопроводной [69,71], речной, морской и океанической водах, а также атмосферных осадках при содержании от 1,68 мг/см^3 и выше [70] и в сточных водах при содержании выше 50 мг/см^3 [74]. Определение сульфат-ионов в высокочистой воде включает предварительное концентрирование SO_4^{2-} на аннионите АВ-17 в карбонатной форме и определение при pH 5 в среде 80-85 %-го ацетона или спирта, переход окраски из сиреневой в синюю.

С достаточной точностью метод позволяет определять 50 мкг сульфат-ионов в объеме 50 см^3 . Поэтому при содержании 50-100 мкг/дм^3 сульфат-ионов достаточно пропустить через анионит 1 дм^3 воды. При меньших концентрациях сульфат-ионов концентрирование следует проводить из больших объемов воды. На пропускание 1 дм^3 воды через смолу затрачивается в среднем 30 мин. Средняя ошибка определения составляет ± 5 %. Точность можно повысить, если концентрировать на смоле большие количества ионов SO_4^{2-} .

В качестве металлиндикатора при определении тех же количеств сульфат-ионов можно также использовать арсеназо III [68]. Условия титрования аналогичны указанным выше. Окончание титрования устанавливают по переходу розово-фиолетовой окраски в ярко-синюю.

Определение сульфат-ионов в водопроводной, речной, морской, океанической и сточной водах, а также в атмосферных осадках в присутствии индикатора ортанилового К проводится при pH 4 в среде 50-60 %-го ацетона или спирта до перехода окраски из красно-фиолетовой в устойчивую зеленовато-голубую. При определении сульфат-ионов в сточных водах сульфит-ионы окисляют бромной водой. Фторид-ион не мешает до 10-кратных количеств. Ошибка определения составляет ± 3 %. Время определения сульфат-ионов в 1-20 пробах вместе с очисткой на колонке составляет 15-60 мин в зависимости от содержания сульфат-ионов и объема взятой пробы.

7.2.1. Методики определения сульфат-ионов в воде

Определение сульфат-ионов в природных водах с карбоксиарсеназо. Пробу воды в количестве 50 см^3 фильтруют через колонку с катионитом в Н-форме (первые 10 см^3 фильтрата отбрасывают). К 5 см^3 фильтрата (при содержании менее $5 \text{ мг/дм}^3 \text{ SO}_4^{2-}$ берут 25 см^3 фильтрата и упаривают до $\sim 5 \text{ см}^3$) прибавляют 12 см^3 этанола, 5 см^3 ацетатной буферной смеси (рН 5,5-6,5) и 1 каплю 0,1 %-го раствора индикатора и титруют 0,01 н раствором $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (или 0,02 н раствором $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ при содержании SO_4^{2-} выше 100 мг/дм^3) до перехода фиолетовой окраски раствора в голубую, используя автоматический счетчик капель. Для определения индикаторной ошibки проводят холостое титрование.

Определение сульфат-ионов в котловой, речной и водопроводной водах с карбоксиарсеназо или нитхромазо. В коническую колбу емкостью 50 см^3 отбирают 5-25 см^3 воды (в зависимости от предполагаемого содержания SO_4^{2-}), предварительно пропущенной через лабораторный, малых размеров катионитовый фильтр (катионит КУ-2 в Н⁺-форме). После этого устанавливают необходимое значение рН (рН 5,6 для карбоксиарсеназо или рН 2 для нитхромазо), добавляют 1-2 капли 0,2-0,3 %-го раствора индикатора. Затем вводят равный объем спирта или ацетона и титруют 0,02 н раствором $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, непрерывно перемешивая раствор в колбе 30-40 с вначале титрования. При достижении точки эквивалентности раствор окрашивается в голубой цвет, фиолетовый оттенок исчезает. Титр раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ устанавливают по стандартному раствору SO_4^{2-} в условиях определения.

Определение сульфат-ионов в воде с органическим К. Подготовка смолы к работе.

При определении сульфат-ионов в высокоочищенной воде 100-200 г анионита АВ-17 промывают в стакане 15-20 раз 1 н раствором NaOH , затем 10 раз 6 %-ым раствором карбоната аммония. В хроматографическую колонку ($h=400 \text{ мм}$ и $d=10 \text{ мм}$) загружают 7 см^3 анионита в набухшем состоянии и отмывают его от примесей путем пропускания $150-200 \text{ см}^3$ карбонатного раствора той же концентрации со скоростью 30-35 $\text{см}^3/\text{мин}$ и 100 см^3 со скоростью 1,5-2,0 $\text{см}^3/\text{мин}$. Чтобы установить полноту отмывки смолы, собирают в мерную колбу последние 25 см^3 вытекающего карбонатного раствора и контролируют титриметрически, согласно методике, описанной ниже. Если от одной капли добавленного 0,005 М раствора BaCl_2 наблюдается ясный переход окраски индикатора, то обработку карбонатом заканчивают и затем промывают колонку 200-300-мл воды. Поскольку на одной колонке можно работать длительное время, рекомендуется через 10-15 определений контролировать ее чистоту аналогичным образом.

При определении сульфат-ионов в водопроводной, речной, морской, океанической и сточной водах и атмосферных осадках катионит КУ-2 обрабатывают несколько раз 2 и HCl : для удаления следов железа (проба с роданидом аммония). Далее смолу промывают несколько раз дистиллированной водой. Хроматографическую колонку ($h = 320 \text{ мм}$ и $d_B=20 \text{ мм}$) заполняют на $2/3$ объема отмытым катионитом. В процессе работы регенерацию смолы проводят промывкой 2-3 н HCl и дистиллированной водой. Частота регенерации зависит от содержания солей в воде и от объема анализируемой воды, пропущенной через колонку. Для пресных вод возможно 5-10-кратное использование колонки. Для морских и океанических вод необходима подготовка колонки к работе перед каждым анализом.

Определение сульфат-ионов в высокоочищенной воде. Через колонку пропускают 1 дм^3 воды, содержащей 50-100 $\text{мг/дм}^3 \text{ SO}_4^{2-}$, со скоростью 30-35 мл/мин , затем колонку промывают 50 см^3 чистой воды, не содержащей сульфат-ионов (чистую воду получают с помощью смеси катионита КУ-2 и анионита АВ-17). Ионы SO_4^{2-} десорбируют 6%-ым раствором карбоната аммония со скоростью 1,5-2,0 $\text{см}^3/\text{мин}$; раствор собирают в мерную колбу емкостью 50 см^3 , доводя до метки. Колонку промывают 200 см^3 воды со скоростью 35 $\text{см}^3/\text{мин}$ (промывные воды отбрасывают), после чего она может быть использована для следующего опыта.

Полученный раствор переносят в колбу емкостью 150 см^3 , упаривают до объема $\sim 3 \text{ см}^3$ (для разрушения карбоната аммония) и после охлаждения прибавляют 7 см^3 воды (конечны

объем водного раствора составляет 10 см^3 , 40 см^3 ацетона, 10 капель $0,002 \text{ M}$ ($\sim 0,1 \text{ \%}$ -го) раствора ортанилового К, 2 капли конц. HCl , $0,5 \text{ см}^3$ 2 \% -го раствора уротропина с pH 5 (при приготовлении раствор подкисляют соляной кислотой) и титруют из микробюретки (цена деления $0,01 \text{ см}^3$) $0,05 \text{ M}$ раствором BaCl_2 до перехода окраски из сиреневой в синюю. Применять менс или более концентрированные растворы BaCl_2 не рекомендуется, так как в первом случае конечная точка титрования выражена не отчетливо, а во втором случае при определении менее $100 \text{ мкг SO}_4^{2-}$ расход титранта невелик. При вычислении концентрации ионов SO_4^{2-} учитывают расход титрованного раствора хлорида бария на контрольную пробу. В качестве контрольной пробы применяют 1 дм^3 воды, не содержащей SO_4^{2-} , и проводят ее через весь ход анализа. Расход титранта на контрольную пробу составляет $0,02 \text{ см}^3$. При замене ацетона этиловым спиртом конечная точка титрования более отчетлива.

Определение сульфат-ионов в водопроводной воде. Пропускают $50\text{-}100 \text{ см}^3$ воды через хроматографическую колонку со скоростью $2\text{-}3 \text{ см}^3/\text{мин}$. Первую порцию воды в количестве $10\text{-}15 \text{ см}^3$ отбрасывают. Далее отбирают 18 см^3 воды, предположительно содержащей $200 \text{ мкг SO}_4^{2-}$ или более, в колбу емкостью 100 см^3 , добавляют 2 см^3 $0,05 \text{ \%}$ -го раствора ортанилового К, 1 каплю $0,1 \text{ N}$ HCl , 1 каплю 10 \% -го раствора уротропина для создания в водном растворе pH 4 и 30 см^3 ацетона. Содержимое колбы тщательно перемешивают и раствор титруют из микробюретки или пипетки со шприцем $0,01 \text{ M}$ раствором BaCl_2 до перехода фиолетово-красной окраски в устойчивую ярко-голубую. Титрование проводят вначале медленно, перемешивая в течение $15\text{-}20$ с каждый раз после добавления $2\text{-}3$ капель раствора BaCl_2 .

При расчете содержания SO_4^{2-} в пробе учитывают объем хлорида бария, пошедшего на холостой опыт. Холостой опыт готовят аналогично, используя дистиллированную воду. Расход титранта на холостой опыт не превышает $0,1 \text{ см}^3$.

Определение сульфат-ионов в речной, морской, океанической водах и атмосферных осадках. К $10\text{-}20 \text{ см}^3$ воды добавляют 2 капли $0,1 \text{ \%}$ -го водного раствора pH -индикатора p -нитрофенола, подкисляют 1 н . HCl до перехода окраски индикатора из желтой в бесцветную и дают избыток в количестве 1 капли 1 н . HCl . Полученный раствор с pH $4,9$ пропускают через колонку с катионитом КУ-2 со скоростью $5\text{-}10$ капель в 1 мин . В случае определения сульфат-ионов в речных водах и атмосферных осадках колонку промывают $5\text{-}10$ раз дистиллированной водой порциями по $2\text{-}3 \text{ см}^3$, присоединяя элюат к основному раствору. При анализе морских и океанических вод 10 см^3 воды, пропущенной через колонку, собирают в мерную колбу на 100 см^3 и, промывая колонку дистиллированной водой, разбавляют пробу до 100 см^3 . Для титрования берут $1\text{-}10 \text{ см}^3$ разбавленного раствора.

При прохождении воды через катионит pH раствора уменьшается, поэтому элюат нейтрализуют $0,1 \text{ н}$ раствором NaOH или разбавленным аммиаком до pH 4 по потенциометру и вводят $0,5 \text{ см}^3$ $0,05 \text{ \%}$ -го раствора ортанилового К. Добавляют равный объем этилового спирта или ацетона и титруют $0,01 \text{ M}$ раствором BaCl_2 до перехода окраски из красно-фиолетовой в зеленовато-голубую. На начальной стадии титрования микрокристаллический осадок BaSO_4 образуется медленно, особенно в пробах с небольшим содержанием сульфат-ионов. Это может приводить в начале титрования к медленному исчезновению голубой окраски комплекса.

Определение сульфат-ионов в сточных водах. Пробу анализируемой сточной воды в количестве $50\text{-}100 \text{ см}^3$, содержащей растворимый сульфит-ион, помещают в стакан емкостью 200 см^3 , доводят pH раствора концентрированным аммиаком до ~ 10 и окисляют бромной водой при нагревании на водяной бане. Бромную воду приливают до исчезновения желтой окраски. Затем объем испытуемого раствора доводят до первоначального, устанавливают pH раствора ~ 5 . Если вода не содержит сульфит-ионов, проводят нейтрализацию воды до pH ~ 5 разбавленными растворами аммиака (1:5) или соляной кислотой (1:5). Далее анализируемую воду пропускают через хроматографическую колонку ($h=300 \text{ мм}$ и $d_{\text{в}}=18 \text{ мм}$, заполненную) на $2/3$ объема катионитом КУ-2 в H -форме, со скоростью $2\text{-}3 \text{ см}^3/\text{мин}$. Первые порции $15\text{-}20 \text{ см}^3$ сточной воды отбрасывают, из последующих порций элюата отбирают аликвотную часть не

более 20 см³, предположительно содержащую 500 и более сульфат-иона, помещают ее в ническую колбу емкостью 100-200 см³, приливают 2-3 капли ~0,12 %-го раствора динитрофенола и нейтрализуют 10 %-ым раствором уротропина до появления слабо-желт окраски (рН ~ 4). Далее добавляют 2 см³ 0,05 %-го раствора ортанилового К (в качестве таллиндикаторов могут быть использованы также нитхромазо и хлорфосфоназо III. Для э го к анализируемому раствору с рН 2-3 добавляют 3-4 капли 0,2 %-го водного раствора н хромазо или хлорфосфоназо III, 30 см³ ацетона и титруют 0,01 М раствором соли бария перехода окраски раствора из сине-фиолетовой в ярко-голубую. Титрование проводят вна ле медленно, при непрерывном помешивании после добавления каждых 2-3 капель раств хлорида бария. При расчете содержания сульфат-ионов учитывают результаты холост опыта, проводя его аналогичным образом, используя дистиллированную воду и все при ныемые реактивы. Расход 0,01 М раствора хлорида бария обычно не превышает 0,1 см³. 1 с 0,01 М раствора ВаСl₂ соответствует 0,96 мг сульфат-иона.

7.2.2. Определение сульфат-ионов в дымовых газах с арсеназо III [1]

Метод предложен для определения общего содержания окисленной серы и SO₃ в ды мых газах. Определение основано на поглощении анализируемого газа раствором перокси водорода и последующем титровании в среде 80 %-го изопропилового спирта раство хлорида бария с индикатором арсеназо III. При определении SO₃ газ пропускают через 80 %- изопропиловый спирт и далее титруют раствором хлорида бария. Определению не меша Cl⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻. В присутствии фосфат-ионов получаются завышенные результаты.

Определение общего содержания окисленной серы. Анализируемый газ пропускают рез 3 %-ый раствор H₂O₂, который затем разбавляют водой до 250 см³. К 10-20 см³ получ ного раствора прибавляют 4-кратное количество изопропилового спирта, 1 см³ ледяной сухой кислоты, 3 капли 0,4 %-го раствора арсеназо III и титруют 0,01 н. раство Ва(CH₃COO)₂ до изменения окраски.

Определение SO₃. Объем газа пропускают через 50 см³ 80 %-го изопропилового сп та и разбавляют последним до 100 см³. Далее добавляют реагенты в тех же количествах, и выше, и титруют. Параллельно проводят холостое определение.

7.3. Сульфаты в воде и почвах Астраханской области

Для Астраханской области содержание сульфатов в объектах окружающей среды ян ется важным показателем, так как всегда при работе газоперерабатывающего завода в ат сферу выбрасывается, вместе с другими оксидами (азота, углерода) и диоксид серы (SO₂ результате фотохимических реакций и окисления в воздухе, SO₂ превращается в SO₃, о зуя в атмосферном воздухе серную кислоту, а на поверхности почвы – сульфаты, в основи с ограниченной растворимостью, например, сульфат кальция.

Естественно, в почву вносят в качестве средств регулирования рН различные колич ва сульфата, оксида и гидроксида кальция. Сульфат кальция попадает в почвы и как чи суперфосфата. Вместе с тем, газоперерабатывающий завод круглосуточно выбрасывает в мосферу количество диоксида серы, эквивалентное сотням тонн сульфата кальция. Это о чает, что этот процесс будет продолжаться довольно длительный период, исчисляемый м гими десятками лет. В связи с этим необходим постоянный контроль за содержанием су фатов в воде, в почвах (и серной кислоты в атмосфере). Сама по себе процедура определе содержания сульфатов сильно упрощается, если использовать способность к образованию ионами свинца (II) труднорастворимого соединения при взаимодействии с сульфат-ио Если титровать раствор, содержащий сульфат-ионы, раствором соли свинца (нитрат, ацет

используя в качестве индикатора дитизон, то в точке эквивалентности зеленая или синезеленая окраска индикатора переходит в кирпично-красную. Мешающие определению катионы поглощают катионитом КУ-2.

7.3.1. Методика определения сульфат ионов в воде титриметрическим методом с дитизоном

Реагенты и аппаратура. Спирт этиловый или пропиловый о.с.ч. или х.ч. Кислота уксусная, х.ч.

Водный 0,01 М раствор ацетата свинца. Навеску соли ацетата свинца $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ массой 3,794 г растворяют в 150-200 см³ воды, добавляют 1 см³ концентрированной уксусной кислоты и доводят объем раствора до 1000 см³ водой.

Дитизон, индикатор. Около 0,10 г дитизона растворяют в 20-25 см³ хлороформа, после того, как полностью растворится весь дитизон, доводят объем раствора до 200 см³ хлороформом.

Катионит КУ-2. Около 100 г катионита помещают в стакан емкостью 500 см³, приливают 400 см³ 1М раствора уксусной кислоты, перемешивают 10-15 мин, сливают кислоту (отфильтровывают катионит), промывают на фильтре 500 см³ дистиллированной водой и подсушивают 1 час при 65-70° С в токе воздуха.

Выполнение определения. К 100 см³ исследуемой воды вносят 5 г катионита КУ-2, 1 каплю концентрированной уксусной кислоты, включают магнитную мешалку и перемешивают 5 мин. Выключают мешалку, через 2 мин отбирают 25 см³ обработанной катионитом воды в колбу для титрования, вносят туда три капли раствора дитизона и 25 см³ этанола или пропанола. Титруют раствором ацетата свинца до перехода окраски от зеленой (синезеленой) до отчетливой красной (кирпично-красной). Обычно проводят три титрования, рассчитывая средний результат.

7.3.2. Методика определения содержания сульфатов в почвах

Усредненную пробу почвы высушивают до воздушно-сухого состояния. Для этого во взвешенную фарфоровую чашку вносят 100 г почвы (взвешивание с точностью до 0,05 г, помещают в сушильный шкаф, время от времени перелопачивая почву, доводят ее массу до постоянного значения.

Далее помещают 50 г воздушно-сухой почвы в стакан емкостью 500 см³, приливают 100 см³ воды, быстро перемешивают стеклянной палочкой и включают магнитную мешалку. Перемешивают 10 мин, пропускают через воронку диаметром 100 мм через двойной фильтр «белую ленту». После того, как стечет вся жидкость в приемную градуированную колбу емкостью 250 см³, осадок на фильтре промывают 100 см³ воды.

После того, как промывная вода стечет в приемную колбу, доводят объем всех фильтратов до 200 см³, вносят туда 10 г катионита КУ-2 и 1 см³ уксусной кислоты, включают магнитную мешалку, перемешивают 5 мин. Отбирают 50 см³ воды, вносят 50 см³ этанола или пропанола, 3-4 капли индикатора (дитизон) и титруют раствором ацетата свинца. Колбы для титрования должны иметь объем не менее 500 см³. Обычно берут среднее значение результатов из трех титрований.

7.3.3. Результаты определения сульфатов в почвах

Было проведено определение содержания сульфатов в почвах ряда мест, прилегающих к Астраханскому газоперерабатывающему заводу (АГПЗ), а так же в различных точках территории Астраханской области в 1990-2000 гг. Образцы почв отбирали в августе каждого

года. Результаты этих определений приведены в табл. 7.1-7.6. В этих таблицах даны усредненные результаты двухгодичных анализов.

Таблица 7.1

Содержание сульфатов в почвах района Астраханского газоперерабатывающего завода и некоторых регионов Астраханской области за 1990-1991 гг.

Место отбора проб	Содержание сульфатов, мг/кг	Место отбора проб	Содержание сульфатов, мг/кг
Совхоз Картубинский (20 км Ю-В от Аксарайска)	205	Левый берег р. Ахтубы у пос. Комсомольского	1050
Совхоз Бузанский	240	Левый берег р. Берекета, 0,5 км выше устья	2400
с. Сеитовка	144	пос. Молодежный (Лесопосадки, разделяющие поселок)	96
с. Куянлы, 1 км-Ю	1100	с. Замьяны	190
Колхоз «Ленинский путь» (10 км к Ю-В от Аксарайска)	480	Камызяк	170
Айсалай, 0,5 км-В от АГПЗ	1008	25 км на В. от Харабалей	1000
Айсалай, 1,5 км-Ю от АГПЗ	3792	Харабали, 2 км Ю-В	750
3 км к Ю-В от АГПЗ	144	Окрес. с. Тамбовки	1200
1,5 км к В. от АГПЗ	192	Черноярский р-н, с. Ушаковка	200
Татаро-Башмаковка, низина	95	Баскунчак, С-В села	240
Володарский р-н, с. Цветное	240	Ахтубинский р-н, совхоз Успенский	140
Приволжский р-н, закрепленные барханы	144		

Таблица 7.2

Содержание сульфатов в почвах района Астраханского газоперерабатывающего завода и некоторых регионов Астраханской области за 1992-1993 гг.

Место отбора проб	Содержание сульфатов, мг/кг	Место отбора проб	Содержание сульфатов, мг/кг
Совхоз Картубинский (20 км Ю-В от Аксарайска)	210	Левый берег р. Ахтубы у пос. Комсомольского	1100
Совхоз Бузанский	250	Левый берег р. Берекета, 0,5 км выше устья	2450
с. Сеитовка	150	пос. Молодежный (Лесопосадки, разделяющие поселок)	100
с. Куянлы, 1 км-Ю	1200	с. Замьяны	190
Колхоз «Ленинский путь» (10 км к Ю-В от Аксарайска)	480	Камызяк	180
Айсалай, 0,5 км-В от АГПЗ	1100	25 км на В. от Харабалей	1050
Айсалай, 1,5 км-Ю от АГПЗ	3900	Харабали, 2 км Ю-В	780
3 км к Ю-В от АГПЗ	180	Окрес. с. Тамбовки	1200
1,5 км к В. от АГПЗ	180	Черноярский р-н, с. Ушаковка	180
Татаро-Башмаковка, низина	100	Баскунчак, С-В села	220

Место отбора проб	Содержание сульфатов, мг/кг	Место отбора проб	Содержание сульфатов, мг/кг
Володарский р-н, с. Цветное	250	Ахтубинский р-н, совхоз Успенский	130
Приволжский р-н, закрепленные барханы	150		

Таблица 7.3

Содержание сульфатов в почвах района Астраханского газоперерабатывающего завода и некоторых регионов Астраханской области за 1994-1995 гг.

Место отбора проб	Содержание сульфатов, мг/кг	Место отбора проб	Содержание сульфатов, мг/кг
Совхоз Картубинский (20 км Ю-В от Аксарайска)	250	Левый берег р. Ахтубы у пос. Комсомольского	1100
Совхоз Бузанский	280	Левый берег р. Берекета, 0,5 км выше устья	2400
с. Сеитовка	170	пос. Молодежный (Лесопосадки, разделяющие поселок)	140
с. Куянлы, 1 км-Ю	1200	с. Замьяны	195
Колхоз «Ленинский путь» (10 км к Ю-В от Аксарайска)	460	Камызяк	200
Айсапай, 0,5 км-В от АГПЗ	1150	25 км на В от Харабалей	1050
Айсапай, 1,5 км-Ю от АГПЗ	3500	Харабали, 2 км Ю-В	800
3 км к Ю-В от АГПЗ	160	Окрес. с. Тамбовка	1200
1,5 км к В. от АГПЗ	170	Черноярский р-н, с. Ушаковка	170
Татаро-Башмаковка, низина	100	Баскунчак, С-В села	210
Володарский р-н, с. Цветное	240	Ахтубинский р-н, совхоз Успенский	140
Приволжский р-н, закрепленные барханы	140		

Таблица 7.4

Содержание сульфатов в почвах района Астраханского газоперерабатывающего завода и некоторых регионов Астраханской области за 1996-1997 гг.

Место отбора проб	Содержание сульфатов, мг/кг	Место отбора проб	Содержание сульфатов, мг/кг
Совхоз Картубинский (20 км Ю-В от Аксарайска)	220	Левый берег р. Ахтубы у пос. Комсомольского	1150
Совхоз Бузанский	260	Левый берег р. Берекета, 0,5 км выше устья	2480
с. Сеитовка	160	пос. Молодежный (Лесопосадки, разделяющие поселок)	120
с. Куянлы, 1 км-Ю	1250	с. Замьяны	190
Колхоз «Ленинский путь» (10 км к Ю-В от Аксарайска)	490	Камызяк	190
Айсапай, 0,5 км-В от АГПЗ	1250	25 км на В. от Харабалей	1100

Место отбора проб	Содержание сульфатов, мг/кг	Место отбора проб	Содержание сульфатов, мг/кг
Айсапай, 1,5 км-Ю от АГПЗ	3800	Харабали, 2 км Ю-В	790
3 км к Ю-В от АГПЗ	190	Окрес. с. Тамбовка	1100
1,5 км к В. от АГПЗ	190	Черноярский р-н, с. Ушаковка	160
Татаро-Башмаковка, низина	90	Баскунчак, С-В села	200
Володарский р-н, с. Цветное	250	Ахтубинский р-н, совхоз Успенский	120
Приволжский р-н, закрепленные барханы	150		

Таблица

Содержание сульфатов в почвах района Астраханского газоперерабатывающего завода и некоторых регионов Астраханской области за 1998-1999 гг.

Место отбора проб	Содержание сульфатов, мг/кг	Место отбора проб	Содержание сульфатов, мг/кг
Совхоз Картубинский (20 км Ю-В от Аксарайска)	270	Левый берег р. Ахтубы у пос. Комсомольский	1200
Совхоз Бузанский	305	Левый берег р. Берекета, 0,5 км выше устья	2500
с. Сеитовка	190	пос. Молодежный (лесопосадки, разделяющие поселок)	180
с. Куянлы, 1 км-Ю	1350	с. Замьяны	210
Колхоз «Ленинский путь» (10 км к Ю-В от Аксарайска)	495	Камызяк	210
Айсапай, 0,5 км-В от АГПЗ	1350	25 км на В от Харабалеи	1250
Айсапай, 1,5 км-Ю от АГПЗ	3800	Харабали, 2 км Ю-В	950
3 км к Ю-В от АГПЗ	190	Окрес. с. Тамбовка	1300
1,5 км к В. от АГПЗ	190	Черноярский р-н, с. Ушаковка	190
Татаро-Башмаковка, низина	130	Баскунчак, С-В села	240
Володарский р-н, с. Цветное	250	Ахтубинский р-н, совхоз Успенский	160
Приволжский р-н, закрепленные барханы	145		

Таблица

Содержание сульфатов в почвах района Астраханского газоперерабатывающего завода и некоторых регионов Астраханской области за 2000 г.

Место отбора проб	Содержание сульфатов, мг/кг	Место отбора проб	Содержание сульфатов, мг/кг
Совхоз Картубинский (20 км Ю-В от Аксарайска)	280	Левый берег р. Ахтуба у пос. Комсомольский	1150
Совхоз Бузанский	310	Левый берег р. Берекет, 0,5 км выше устья	2450
с. Сеитовка	180	пос. Молодежный (Лесопосадки, разделяющие поселок)	150
с. Куянлы, 1 км-Ю	1250	с. Замьяны	210

Место отбора проб	Содержание сульфатов, мг/кг	Место отбора проб	Содержание сульфатов, мг/кг
Колхоз «Ленинский путь» (10 км к Ю-В от Аксарайска)	480	Камызяк	210
Айсапай, 0,5 км-В от АГПЗ	1200	25 км на В. от Харабалей	1150
Айсапай, 1,5 км-Ю от АГПЗ	3600	Харабали, 2 км Ю-В	900
3 км к Ю-В от АГПЗ	180	Окрес. с. Тамбовка	1250
1,5 км к В. от АГПЗ	180	Черноярский р-н, с. Ушаковка	180
Татаро-Башмаковка, низина	120	Баскунчак, С-В села	220
Володарский р-н, с. Цветное	260	Ахтубинский р-н, совхоз Успенский	150
Приволжский р-н, закрепленные барханы	250		

Как видно из результатов, приведенных в табл. 6.16-6.21, содержание сульфатов в почвах отличается в значительной степени от расположения изучаемого участка (газоперерабатывающего завода). Здесь не может быть случайностей – отдельные села Астраханской области имеют значительное содержание сульфатной серы в почвах. Кроме того, наблюдается рост содержания сульфатов в почвах по всей Астраханской области.

7.3.4. Результаты определения сульфатов в воде различных водоемов

В 1990-2000 гг. было проведено определение содержания сульфатов в воде различных водоемов, больших и малых рек в районе Астраханского газоперерабатывающего завода, рек, протекающих в районе г. Астрахани, а также в реке Волге на территории Астраханской области. Была использована методика описанная в данной главе. Результаты определения сульфатов в воде на территории Астраханской области приведен в табл. 7.7-7.12.

Таблица 7.7

Содержание сульфатов в воде различных водоемов на территории Астраханской области в 1990-1991 гг.

Район отбора проб	Содержание сульфатов, мг/дм ³	Район отбора проб	Содержание сульфатов, мг/дм ³
р. Прямая Болда (у а/д моста)	41,0	р. Волге, выше водоотделителя	49,5
р. Кривая Болда (у а/д моста)	40,5	р. Волга, у с. Никольского	43,5
р. Бушма, у пос. Тумака	42,5	р. Волга, у с. Черного Яра	41,0
р. Бузан, у с. Красного Яра	62,5	р. Волга, у с. Старицы	41,0
р. Бузан, у Ново-Урусовки	58,0	р. Волга, у с. Каменного Яра	44,5
р. Бузан, выше водозабора	58,0	р. Волга, у с. Солодников	43,0
р. Берекет, устье	43,5	р. Волга, с. Ушаковки	43,0
р. Ахтуба, у а/д моста	43,5	Затон г. Ахтубинска (Петропавловка)	57,5
р. Волга, Астрахань, у водозабора	55,0		

**Содержание сульфатов в воде различных водоемов на территории
Астраханской области в 1992-1993 гг.**

Район отбора проб	Содержание сульфатов, мг/дм ³	Район отбора проб	Содержание сульфатов, мг/дм ³
р. Прямая Болда (у в/д моста)	44,0	р. Волга, у с. Никольского	45,0
р. Кривая Болда (у в/д моста)	45,0	р. Волга, у с. Черного Яра	42,0
р. Бушма, у пос. Тумака	46,0	р. Волга, у с. Старицы	42,0
р. Бузан, у с. Красного Яра	65,0	р. Волга, у с. Каменного Яра	46,0
р. Бузан, у Ново-Урусовки	59,0	р. Волга, у с. Солодников	45,0
р. Бузан, выше водозабора	59,0	р. Волга, у с. Ушаковка	45,0
р. Берекет, устье	42,0	Затон г. Ахтубинска (Петропавловка)	65,0
р. Ахтуба, у в/д моста	44,0		
р. Волга, Астрахань, у водозабора	58,0		

Таблица

**Содержание сульфатов в воде различных водоемов на территории
Астраханской области в 1994-1995 гг.**

Район отбора проб	Содержание сульфатов, мг/дм ³	Район отбора проб	Содержание сульфатов, мг/дм ³
р. Прямая Болда (у в/д моста)	45,0	р. Волга, выше водо- отделителя	54,0
р. Кривая Болда (у в/д моста)	45,0	р. Волга, у с. Никольского	46,0
р. Бушма, у пос. Тумак	48,0	р. Волга, у с. Черного Яра	44,0
р. Бузан, у с. Красный Яр	65,0	р. Волга, у с. Старицы	44,0
р. Бузан, у Ново-Урусовки	62,0	р. Волга, у с. Каменного Яра	48,0
р. Бузан, выше водозабора	62,0	р. Волга, у с. Солодников	46,0
р. Берекет, устье	44,0	р. Волга, у с. Ушаковки	46,0
р. Ахтуба, у в/д моста	46,0	Затон г. Ахтубинска (Петропавловка)	68,0
р. Волга, Астрахань, у водозабора	60,0		

Таблица 7.10

**Содержание сульфатов в воде различных водоемов на территории
Астраханской области в 1996-1997 гг.**

Район отбора проб	Содержание сульфатов, мг/дм ³	Район отбора проб	Содержание сульфатов, мг/дм ³
р. Прямая Болда (у в/д моста)	42,0	р. Волга, выше водоотделителя	58,0
р. Кривая Болда (у в/д моста)	42,0	р. Волга, у с. Никольского	43,0
р. Бушма, у пос. Тумак	44,0	р. Волга, у с. Черного Яра	42,0
р. Бузан, у с. Красный Яр	58,0	р. Волга, у с. Старицы	42,0
р. Бузан, у Ново-Урусовки	52,0	р. Волга, у с. Каменного Яра	44,0
р. Бузан, выше водозабора	52,0	р. Волга, у с. Солодников	46,0
р. Берекет, устье	42,0	р. Волга, у с. Ушаковки	46,0
р. Ахтуба, у в/д моста	44,0	Затон г. Ахтубинска (Петропавловка)	58,0
р. Волга, Астрахань, у водозабора	58,0		

Таблица 7.11

**Содержание сульфатов в воде различных водоемов на территории
Астраханской области в 1998-1999 гг.**

Район отбора проб	Содержание сульфатов, мг/дм ³	Район отбора проб	Содержание сульфатов, мг/дм ³
р. Прямая Болда (у в/д моста)	44,0	р. Волга, выше водоотделителя	60,0
р. Кривая Болда (у в/д моста)	44,0	р. Волга, у с. Никольского	46,0
р. Бушма, у пос. Тумака	46,0	р. Волга, у с. Черного Яра	46,0
р. Бузан, у с. Красного Яра	60,0	р. Волга, у с. Старицы	46,0
р. Бузан, у Ново-Урусовки	56,0	р. Волга, у с. Каменного Яра	48,0
р. Бузан, выше водозабора	56,0	р. Волга, у с. Солодников	49,0
р. Берекет, устье	45,0	р. Волга, у с. Ушаковки	50,0
р. Ахтуба, у в/д моста	45,0	Затон г. Ахтубинска (Петропавловка)	64,0
р. Волга, Астрахань, у водозабора	60,0		

**Содержание сульфатов в воде различных водоемов на территории
Астраханской области в 2000 г.**

Район отбора проб	Содержание сульфатов, мг/дм ³	Район отбора проб	Содержание сульфатов, мг/дм ³
р. Прямая Болда (у в/д моста)	44,0	р. Волга, выше водоотделителя	51,0
р. Кривая Болда (у в/д моста)	44,0	р. Волга, у с. Никольского	44,0
р. Бушма, у пос. Тумака	46,0	р. Волга, у с. Черного Яра	42,0
р. Бузан, у с. Красного Яра	62,0	р. Волга, у с. Старицы	44,0
р. Бузан, у Ново-Урусовки	60,0	р. Волга, у с. Каменного Яра	46,0
р. Бузан, выше водозабора	60,0	р. Волга, у с. Солодников	45,0
р. Берекет, устье	42,0	Р. Волга, у с. Ушаковки	45,0
р. Ахтуба, у в.-д. моста	42,0	Затон г. Ахтубинска (Петропавловка)	59,0
р. Волга, Астрахань, у водозабора	55,0		

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты определения сульфатов в воде различных источников района Астраханского газоперерабатывающего завода и р. Волги на территории Астраханской области свидетельствуют о стабильной концентрации SO_4^{2-} , находящейся на порядок ниже уровня ПД. Это достаточно обнадеживающий фактор, но во всех случаях растворенные сульфаты р. Волги выносятся в Каспийское море. В дальнейшем необходим постоянный контроль сульфатами и в воде Каспийского моря, однако до сегодняшнего времени (2002 г.) эта задача, по существу, никем не ставилась.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ VII

1. Саввин С.Б., Акимова Т.Г., Дедкова В.П. Органические реагенты для определения Ba^{2+} SO_4^{2-} . М.: Наука, 1971.
2. Fulton J.W., Frysell R.E. //Anal. Chem. V. 31. № 3. P. 401
3. Яцък И.Е., Токарев П.И. //Сборник научных трудов Всесоюзного научн исследовательского горнометаллургического ин-та цвет. Металлов. 1960. № 6. С 472.
4. Hill W. Я. //Metallurgia, V. 67. № 1. P. 103.
5. Kapitanczyk K., Miedzinski M., Pflants J. //Zesz. nauk Politechn. Poznansk. V. 23. № 1. P. 47.
6. Сыч З. Я., Мирошниченко Н.А. Заводская лаборатория. 1967. Т. 33. № 1.С. 31.
7. Blechta Z., Blechta V. //Chem. prumysl. V. 17.№ 1. P. 40.
8. Пономарев А.И., Астанина А.А. //Труды Ин-та металлургии АН СССР. 1962. № 10. С. 231.
9. Резницкая Т. В., Григорьян В. П. //Заводская лаборатория.1965. Т. 31. № 12. С. 1329.
10. Федосеев П. Я., Лагошная Р. М. //Известия вузов. Химия и химическая технология. 1991. № 3. С. 320.
11. Dixon J. P. //Analyst. V. 86. № 5. P. 597.
12. Арсеньев В. И. //Заводская лаборатория. 1953. Т.19. № 4. С. 425.
13. Gomolka E. //Gas. woda i teclm. Sanit. 1966. V. 40.№ 2. P. 272.

14. Забияко В.И., Шарарова Г.Н. //Труды Уральского научно-исследовательского химического ин-та. 1964. № 11. С. 49.
15. Rabbins L.A., Wheelock T.D. //Anal. Chem. 1964. V. 36. № 3. P. 429.
16. Вильбок Х.О. Труды Таллинского политехнического ин-та. 1964. № 210. С. 83.
17. Nicolai H., Ellermann G. //Chem. techn., 1966. V.18.№5. P.634
18. Szilagyi M. //Chemist-Analyst.1966. V. 55. № 3. P. 109.
19. Ceausescu D. //Studii si cercetari stiinte chim. Acad. RPB. Baza Timisoara. 1960. V. 7. № 1. P. 39.
20. Commins В.Т. //Analyst. 1963. V. 88. № 3. С. 364.
21. Грибова Е.А. //Заводская лаборатория. 1961. Т. 27. № 1. С. 154.
22. Бараненко С.Е. Заводская лаборатория. Т. 28. № 3. С. 414.
23. Bruno E., Bellomo A., Ciurlo R. //Ressegna chim. 1965. V. 17. № 2. P. 216.
24. Page J.O., Spurlock W.W. //Analyt. chim. acta. 1965. V. 32. № 5. P. 593.
25. Belcher R., Fildes J. E. //Analyt: chim. acta. 1962. V. 26. № 1. P. 155.
26. Jahr K.F., Wiese G., Ultch R. Z. //Anal. Chem. 1968. V. 241. № 1. P. 110.
27. Резников А.А., Муликовская Е.П. Методы анализа природных вод. М.: Госгеолтехиздат, 1954.
28. Соколов В.А. Методы получения радиоактивных препаратов». М.: Госатомиздат, 1962. С. 134.
29. Nitsche D., Wild P. //Helv. chim. acta. 1964. V. 47. № 2. P. 379.
30. Debal E., Levy J. //Mikrochim. acta. 1966. V. 1. № 2. P. 202.
31. Jaselskis B., Vas S. F. //Anal. Chem. 1964. V. 36. № 12. P. 1965.
32. Prokopov T. S. //Mikrochim. acta. 1968. V. 36. № 4. P. 675.
33. Mikes J. A., Szanto J. //Talanta. 1959. V. 3. № 1. P. 105.
34. Perchec H., Gilot B. Bull. //Soc. chim. France. 1964. V. 3. № 5. P. 619.
35. Sajo, Sipos B. //Mikrochim. acta. 1967. V. 2. № 2. P. 248.
36. Hakkinen I.P. //T. Nature. 1960. V. 186. № 2. P. 232.
37. Jones A.S., Letham D.C. //Analyst. 1956. V. 81. № 1. P. 15.
38. Ahmed M.N., Lawson G. J. //Talanta. 1958. V. 1. № 1. P. 142.
39. Бабкин Г.Н., Вебер Я.Ф., Авербух М.Е. //Известия вузов. Химия и химическая технология. 1966. № 9. С. 154.
40. Соловьев Н.Ф. //Гидрохимические материалы. 1966. № 41. С. 36.
41. Freney J.R. //Soil. Sci. 1958. V. 86. № 2. P. 241.
42. Gustafsson L. //Talanta. 1960. V. 4. № 2. P. 236.
43. Fildes G.E., Kirsten W.J. //Microchem. J. 1960. V. 9. № 3. P. 411.
44. Skerrett E.J., Dickes G.J. //Analyst. 1961. V. 86. № 1. P. 69.
45. Вабко А.К., Максименко Т.С. //Журн. аналит. химии. 1967. Т. 22. № 4. С. 570.
46. Ohiweiler O.A., Meditsch J.O. //Analyt. chim. acta. 1961. V. 25. № 2. P. 233.
47. Wickbold R. //Angew. Chem. 1953. V. 65. № 1. P. 159.
48. Сулаташвили Г.Д. //Гидрохимические материалы. 1961. Т. 33. № 1. С. 138.
49. Zimmermann H. //Angew. Chem. 1959. V. 71. № 3. P. 336.
50. Butters B., Chenery E.M. //Analyst. 1959. V. 84. № 2. P. 239.
51. Chandhry I. A., Cornfield A. H. //Analyst. 1966. V. 91. № 4. P. 528.
52. Zdybek G., Me Cann D.S., Boyle A.J. //Anal. Chem. 1960. V. 32. № 4. P. 558.
53. Резник В.Е., Скарге О.К., Гречановский В.Ф., Длугач Р.Е. //Химическая промышленность. 1963. № 5. С. 381.
54. Haslam J., Squirrel D.C.J. //Appl. Chem. 1961. V. 11. №2. P. 244.
55. Чепелевский М.Л., Макаревич В.М. //Заводская лаборатория. 1964. Т. 30. № 9. С. 935.
56. Koter W., Grzesiuk W. //Roczn. gleboznawcze. 1967. V. 18. № 1. P. 25.
57. Fielder R.S., Jackson R.J., Raask E.J. //Inst. Fuel. 1960. V. 33. № 1. P. 84.

58. Горюшина В.Г., Бирюкова Е.Я. В Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Наука. 1965. С. 220.
59. Ковальцов В.А., Коновалов Г.С. //Гидрохимические материалы. 1966. Т. 41. № 1. С. 43.
60. Martin J.M., Stephen W.I. //Analyt. cliim. acta. 1967. V. 39. P. 525.
61. Пономарева Д.К., Соколова А.А. //Заводская лаборатория. 1966. Т. 32. № 1. С. 16.
62. Мошкина А.А., Пономарева Л.К., Козлова И.Г. //Заводская лаборатория. 1966. Т. 32. № 12. С. 1329.
63. Назаренко В.А., Шустова М.Б. //Заводская лаборатория. 1958. Т. 24. № 12. С. 1344.
64. Фиолетово А.Ф. //Журнал аналитической химии. 1964. Т. 19. № 7. С. 868.
65. Сууп J.C., Logah E.J. //Anal. Chem. 1966. V. 38. № 1. P. 155.
66. Басаргин Н.Я., Ногина А.А. //Журнал аналитической химии. 1967. Т. 22. № 3. С. 394.
67. Басаргин Я.Я., Ногина А.А. //Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР. 1969. Т. 17. С. 331.
68. Каралова З.К., Шибяева Н.П. //Журнал аналитической химии. 1964. Т. 19. № 2. С. 258.
69. Акимова Т.Г., Дедкова В.П., Саввин С.Б. Применение органических реагентов в химико-аналитическом контроле качества материалов. М.: Изд. Московского дома научно-технической пропаганды им. Ф.Э. Дзержинского. 1967. № 2. С. 9.
70. Саввин С.Б., Акимова Т.Г., Дедкова В.П., Варшал Г.М. Журналы аналитической химии 1969. Т. 24. № 12. С. 1879.
71. Саввин С.В., Дедкова В.П. Акимова Т.Г. //Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР. 1969. Т. 17. С. 322.
72. Лукин А.М., Зеличенков С.Л., Чернышева Т.В. //Журнал аналитической химии. 1968. Т. 19 № 2. С. 1513.
73. Лукин А.М., Чернышева Т.В. //Заводская лаборатория. 1966. № 34. С. 1054.
74. Немодрук А.А. //Журнал аналитической химии. 1967. Т. 22. № 5. С. 629.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I. ПРОБООТБОР, ПРОБОПОДГОТОВКА И ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ МОНИТОРИНГЕ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	4
1.1. Вода	4
1.1.1. Природные воды	4
1.1.1.1. Отбор проб	4
1.1.1.2. Консервирование проб	5
1.1.1.3. Определенне основных компонентов	5
1.1.1.4. Определение кислорода	7
1.1.2. Сточные воды	14
1.1.2.1. Отбор проб и их консервирование	14
1.1.2.2. Определение основных характеристик сточных вод	14
1.1.2.3. Окисляемость	15
1.2. Почвы	18
1.2.1. Отбор проб и пробоподготовка	18
1.2.2. Определение воднорастворимых веществ, гигроскопической воды и рН водной вытяжки почвы	19
1.3. Донные отложения	23
1.4. Воздух	23
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	25
ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ I	25
ГЛАВА II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	26
2.1. Определение токсичных элементов в воде, почве и донных отложениях	26
2.1.1. Бериллий	26
2.1.1.1. Определение бериллия в воде	26
2.1.2. Молибден, хром	29
2.1.2.1. Определение молибдена в почве	29
2.1.2.2. Определение молибдена в воде	30
2.1.2.3. Определение хрома в почве	33
2.1.2.4. Определение хрома в воде водоемов	35
2.1.2.5. Определение хрома в сточных водах	36
2.1.3. Медь, никель, цинк	37
2.1.3.1. Определение меди, никеля и цинка в почве	37
2.1.3.2. Определение меди в воде	40
2.1.3.3. Определение никеля в воде	41
2.1.3.4. Определение цинка в воде	43
2.1.4. Ртуть	44
2.1.4.1. Определение ртути в почве	44
2.1.4.2. Определение ртути в воде	45
2.1.5. Кадмий	46

2.1.5.1.	Определение кадмия в воде	46
2.1.5.2.	Определение кадмия в почве	48
2.1.6.	Свинец	49
2.1.6.1.	Определение свинца в почве полярографическим методом	49
2.1.6.2.	Определение свинца в воде фотометрическим методом	50
2.1.7.	Сорбционное концентрирование меди, свинца, кобальта, никеля и кадмия из морской воды и их электротермическое атомно-абсорбционное определение в суспензии сорбента	52
2.1.8.	Мышьяк	53
2.1.8.1.	Фотометрический метод определения мышьяка в воде	53
2.2.	Определение органических веществ в воде и почве	54
2.2.1.	Определение углеводов	54
2.2.1.1.	Определение нефтепродуктов в воде	54
2.2.2.	Методы определения фенолов	66
2.2.2.1.	Определение фенолов в воде водоемов	66
2.2.3.	Меркаптаны и органические сульфиды	70
2.3.	Определение токсичных веществ в атмосферном воздухе	73
2.3.1.	Аммиак	73
2.3.2.	Диоксид азота	76
2.3.3.	Оксид азота	78
2.3.4.	Фтороводород	79
2.3.5.	Формальдегид	81
2.3.6.	Сероуглерод	82
2.3.7.	Меркаптаны, сульфиды, дисульфиды (этилмеркаптан, изопропилмеркаптан, бутилмеркаптан, диметилсульфид, диэтилсульфид, диизопропилсульфид)	83
2.3.8.	Ацетон	84
2.3.9.	Катионоактивные поверхностно-активные вещества	85
2.3.10.	Ароматические углеводороды	86
2.3.11.	Олово и его соединения (сульфат, хлорид, оксид, диоксид)	87
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	91
	ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ II	91

ГЛАВА III. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

3.1.	Методы концентрирования и определения углеводов	93
3.2.	Некоторые свойства углеводов	98
3.3.	Механизм адсорбции углеводов на кремнеземах и люмосиликатах	100
3.4.	Изучение адсорбции углеводов на сорбенте С-1	101
3.4.1.	Влияние рН на сорбцию углеводов сорбентом С-1 из водных растворов	102
3.4.2.	Изотермы сорбции углеводов из водных растворов сорбентом С-1	103
3.4.3.	Кинетика сорбции углеводов на сорбенте С-1	105
3.5.	Методы определения углеводов и нефтепродуктов в объектах окружающей среды	107
3.5.1.	Методика флуориметрического определения нефтепродуктов в воде с предварительным сорбционным концентрированием на С-1	107
3.5.2.	Методика определения нефтепродуктов в почве	109

3.5.3.	Методика определения полициклических ароматических углеводородов в воде	110
3.5.4.	Методика определения полициклических ароматических углеводородов в почве	112
3.6.	Использование разработанных методик определения углеводородов в химическом мониторинге объектов окружающей среды.....	114
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
	ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ III	118

ГЛАВА IV. СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ..... 121

4.1.	Общие сведения о воздействии фенолов на живые организмы.....	121
4.1.1.	Биохимические основы действия фенолов на структурные элементы живых организмов.....	122
4.1.2.	Воздействие фенолов на организм животных и ростовые функции растений	123
4.1.3.	Влияние фенолов на организм человека	124
4.1.4.	Биодеградация фенольных соединений	124
4.2.	Сорбционные методы концентрирования с целью дальнейшего определения фенолов в объектах окружающей среды	125
4.3.	Изучение адсорбции фенолов на сорбенте С-1	126
4.3.1.	Изучение влияния рН на адсорбцию фенолов сорбентами группы С	127
4.3.2.	Изотермы сорбции фенолов на С-1	128
4.3.3.	Кинетика сорбции фенолов сорбентом С-1	131
4.4.	Определение фенолов в объектах окружающей среды	133
4.4.1.	Методика определения фенолов в воде по их реакции с перманганатом в щелочной среде.....	133
4.4.2.	Сорбционно-фотометрическое определение фенолов в воде с использованием сорбента С-1 и индикаторной реакции получения азосоединения.....	135
4.4.3.	Методика определения фенолов в почве	138
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	141
	ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ IV	142

ГЛАВА V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 145

5.1.	Физико-химические методы определения ПАВ.....	145
5.2.	Содержание синтетических поверхностно-активных веществ в воде различных рек Астраханской области	146
5.3.	Новые методы определения содержания ингибиторов кислотной Коррозии в углеводородах, газовом конденсате, в пластовой и сточной воде	148
5.3.1.	Методика определения ИКК, основанная на образовании трехкомпонентных соединений в растворах	148
5.3.2.	Адсорбция ИКК на различных сорбентах из водных растворов.....	149

5.3.3.	Определение содержания в различных объектах ИКК с их предварительной сорбцией на различных сорбентах	15
5.3.4.	Методика определения содержания в воде ингибиторов кислотной коррозии Камеликс и Геркулес	15
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	15
	ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ V	15
Глава VI. СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НА СОРБЕНТЕ С-1 ТЯЖЕЛЫХ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ		
		156
6.1.	Сорбционное концентрирование ТТМ	157
6.1.1.	Сорбенты	158
6.2.	Тяжелые металлы в природных средах	162
6.3.	Изучение адсорбции ТТМ на сорбенте С-1	163
6.3.1.	Изучение влияния рН на адсорбцию ТТМ сорбентом С-1	164
6.3.2.	Изотермы сорбции ТТМ на сорбенте С-1	165
6.3.3.	Кинетика сорбции ТТМ сорбентом С-1	169
6.4.	Содержание ТТМ в р. Волге и некоторых водоемах Астраханской области	172
6.5.	Содержание ТТМ в почвах Астраханской области	178
6.5.1.	Методика определения ТТМ в почве	178
6.5.2.	Результаты определения ТТМ в почвах Астраханской области	178
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	181
	ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ VI	181
ГЛАВА VII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФАТОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ		
		186
7.1.	Методы аналитической химии, используемые при определении сульфат-ионов	187
7.1.1.	Титриметрия	187
7.1.2.	Фотометрические методы	189
7.1.3.	Турбидиметрический и нефелометрический методы	190
7.1.4.	Люминесцентные методы анализа	191
7.2.	Определение сульфат-ионов в природных и промышленных водах с различными индикаторами	192
7.2.1.	Методики определения сульфат-ионов в воде	193
7.2.2.	Определение сульфат-ионов в дымовых газах с арсеназо III [1]	195
7.3.	Сульфаты в воде и почвах Астраханской области	195
7.3.1.	Методика определения сульфат ионов в воде титриметрическим методом с дитизином	196
7.3.2.	Методика определения содержания сульфатов в почвах	196
7.3.3.	Результаты определения сульфатов в почвах	196
7.3.4.	Результаты определения сульфатов в воде различных водоемов	200
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	203
	ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ VII	203