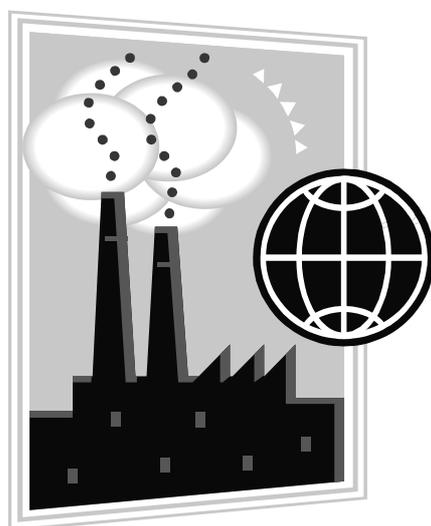


И.В. ЯКУНИНА, Н.С. ПОПОВ

**МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ КОНТРОЛЯ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.
ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ**



◆ ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ ◆

Министерство образования и науки Российской Федерации
ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»

И.В. ЯКУНИНА, Н.С. ПОПОВ

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ КОНТРОЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ

Утверждено Учёным советом университета в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по специальности 280202 «Инженерная защита окружающей среды», а также бакалавров и магистров, обучающихся по направлению «Защита окружающей среды»



Тамбов
Издательство ТГТУ
2009

УДК 504.064 (075.8)
ББК Б1я73
Я496

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор
А.Б. Килимник

Доктор технических наук, профессор
С.А. Назорнов

Якунина, И.В.

Я496 Методы и приборы контроля окружающей среды. Экологический мониторинг : учебное пособие / И.В. Якунина, Н.С. Попов. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. – 188 с. – 100 экз. – ISBN 978-5-8265-0864-0.

Изложены вопросы организации, функционирования и результативности систем экологического мониторинга. Описаны состав атмосферного воздуха, гидросферных объектов, почвы; классификация загрязнителей; нормирование загрязнителей и оценка экологического состояния экосистем. Большое внимание уделено вопросам организации наблюдений, проведению пробоотбора и пробоподготовки, устройствам и аппаратуре пробоотбора, а также методам и средствам мониторинга окружающей среды.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальности 280202 «Инженерная защита окружающей среды», а также бакалавров и магистров, обучающихся по направлению «Защита окружающей среды».

УДК 504.064 (075.8)
ББК Б1я73

ISBN 978-5-8265-0864-0

© ГОУ ВПО «Тамбовский государственный
технический университет» (ТГТУ), 2009

Учебное издание

ЯКУНИНА Ирина Владимировна,
ПОПОВ Николай Сергеевич

**МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ КОНТРОЛЯ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.
ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ**

Учебное пособие

Редактор З.Г. Чернова
Инженер по компьютерному макетированию Т.А. Сынкova

Подписано в печать 09.12.2009.
Формат 60 × 84/16. 10,93 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 588

Издательско-полиграфический центр
Тамбовского государственного технического университета
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ВВЕДЕНИЕ

Одной из самых важных проблем человечества является проблема сохранения окружающей среды и переход общества к устойчивому развитию.

Охрана окружающей среды – сложная, многогранная проблема, требующая для своего решения как глобальных, так и локальных усилий стран и регионов.

При решении экологических проблем трудно переоценить роль экологического воспитания и образования, а также подготовки экологических кадров. Практическое использование экологических знаний с целью решения множества задач, выдвигаемых современным уровнем развития науки, требует более углублённых и специальных познаний в различных разделах дисциплины «Экология».

Предлагаемое учебное пособие составлено в соответствии со стандартом дисциплины «Методы и приборы контроля окружающей среды и экологический мониторинг». Оно состоит из пяти глав, в каждой из которых выделены наиболее важные вопросы, излагаемые на лекционных занятиях.

В первой главе рассматриваются основные понятия, цели, задачи, виды и методы экологического мониторинга, а также организация и функционирование экологического мониторинга в России и других странах мира. Кроме того, показаны отличительные особенности экологического мониторинга и экологического контроля окружающей среды.

Во второй, третьей и четвёртой главах подробно рассмотрены: состав атмосферного воздуха, гидросферных объектов, почвы; источники их загрязнения; классификация загрязнителей; нормирование загрязнителей и оценка экологического состояния экосистем. Большое внимание уделено вопросам организации наблюдений, проведению пробоотбора, устройствам и аппаратуре пробоотбора, а также систематизации наиболее часто встречающихся методов анализа.

В пятой главе даётся обзор инструментальных методов анализа, а также устройств (приборов), в которых реализованы те или иные методы. Акцентировано внимание на современные приборы контроля окружающей среды, их принцип действия, технические характеристики, области применения и назначения.

Все главы в учебном пособии завершаются перечнем контрольных вопросов. Кроме того, в учебном пособии содержатся приложения, включающие систематизированный список нормативных документов для осуществления контроля качества атмосферного воздуха, водных объектов и почвы.

Учебное пособие будет полезно для студентов, бакалавров и магистров высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Защита окружающей среды». Оно написано с учётом необходимости инженеров-экологов в инструментальных компетенциях: знаниях датчиков, градуировок, аппаратуры, способов анализа и стандартов. Эти компетенции дополняют модель специалиста по защите окружающей среды и позволяют своевременно выявлять проблемы с загрязнением экосистемы, а также осуществлять мониторинг за изменением проблемных ситуаций в природо-промышленных системах.

1. МОНИТОРИНГ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ

1.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МОНИТОРИНГЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Понятие мониторинга окружающей среды впервые было введено профессором Р. Манном на Стокгольмской конференции ООН по окружающей среде в 1972 г. и в настоящее время получило международное распространение и признание.

Мониторингом окружающей среды было предложено называть систему повторных наблюдений одного и более элементов окружающей природной среды в пространстве и во времени с определенными целями в соответствии с заранее подготовленной программой. Однако вскоре стало ясно, что такое определение сужает рамки содержания мониторинга и не позволяет во всей полноте раскрыть его цели и задачи.

В России одним из первых теорию мониторинга окружающей среды стал разрабатывать Ю.А. Израэль. Уточняя определение мониторинга окружающей среды, он сделал акцент не только на наблюдении, но и на прогнозе, введя в определение термина «мониторинг окружающей среды» антропогенный фактор как основную причину этих изменений. Мониторингом окружающей среды он называет систему наблюдений, оценки и прогноза антропогенных изменений состояния окружающей природной среды.

Блок-схема мониторинга представлена на рис. 1.1 (Ю.А. Израэль, 1974 г.).

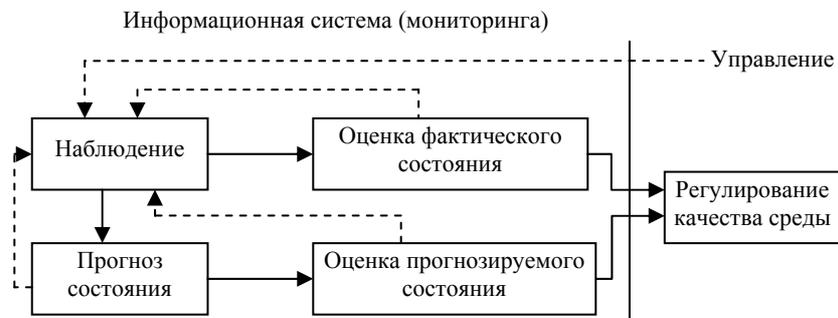


Рис. 1.1. Блок-схема системы мониторинга

Одна из первых обзорных классификаций систем и подсистем мониторинга разных типов была составлена в начале 1970-х гг. Ю.А. Израэлем. Системы мониторинга могут подразделяться по разным признакам:

- пространственному охвату;
- объекту наблюдения (абиотическая компонента: атмосферный воздух, воды суши и морей, почвы, геологическая среда; биотическая компонента: растительный и животный мир, живая природа на охраняемых природных территориях, человек; физические факторы воздействия: ионизирующее излучение, электромагнитное излучение, тепловое излучение, шумы, вибрация);
- методам (прямое инструментальное измерение, дистанционная съёмка, косвенная индикация, опросы, дневниковые наблюдения);
- степени отношения эффекта и процесса, за которыми ведутся наблюдения;
- типу воздействия (геофизическое, биологическое, медико-географическое, социально-экономическое, общественное);
- целям (определение современного состояния среды, исследование явлений, оценка и градуировка моделей окружающей среды, краткосрочный прогноз, долгосрочные выводы, оптимизация и повышение экономической эффективности исследований и прогнозов, контроль за воздействием на среду и т.д.).

Все классификации систем мониторинга являются достаточно условными. По масштабам обобщения информации выделяют:

- *глобальный* (биосферный) мониторинг – предусматривает слежение за общемировыми процессами и явлениями в биосфере и осуществление прогноза возможных изменений;
- *национальный* мониторинг – осуществляется в пределах государства специально созданными органами;
- *региональный* мониторинг – охватывает отдельные регионы, в пределах которых имеют место процессы и явления, отличающиеся по природному характеру или по антропогенным воздействиям от общего базового фона;
- *локальный* мониторинг – предусматривает осуществление наблюдений в особо опасных зонах и местах, обычно непосредственно примыкающих к источникам загрязняющих веществ.

Важное значение имеет *базовый* (или фоновый) мониторинг, задача которого – слежение за состоянием природных систем и природными процессами, на которые практически не влияют региональные антропогенные

факторы. Базовый мониторинг позволяет охарактеризовать состояние природы как бы в её «чистом» виде, хотя глобальные загрязнения всё же вносят определённый вклад в изменение природной среды. Для осуществления базового (фонового) мониторинга используют удалённые от промышленных регионов территории, в том числе биосферные заповедники.

В основе организации систем мониторинга учитываются общие теоретические и методологические принципы:

1. *Структурно-организационный принцип* – система мониторинга любого уровня, являясь многоуровневой иерархической структурой, должна строиться с учётом взаимодействия с высшими системами и низшими подсистемами.

2. *Функциональный принцип* – мониторинг функционирует во времени как взаимосвязанная и взаимообусловленная система цепи постоянных наблюдений, оценки, прогноза и управления.

3. *Обучающий принцип* – с течением времени в системе работающего мониторинга качество прогнозов и эффективность управления должны закономерно улучшаться, система мониторинга во времени должна непрерывно совершенствоваться и строиться как «самообучающаяся» система.

4. *Пространственный принцип* – пространственная структура системы пунктов получения информации формируется в зависимости от вида мониторинга и определяется природными геологическими и инженерно-геологическими особенностями территории, типом и особенностями инженерных сооружений на ней, а также состоянием на ней экосистемы.

5. *Временной принцип* – частота наблюдений и сбора информации во времени в системе мониторинга полностью определяется динамикой наблюдаемых (изучаемых) процессов.

6. *Целевой принцип* – система любого мониторинга должна строиться с учётом достижения его конечной цели – оптимизации управления, что достигается на базе прогнозных оценок её развития путём выработки оптимальных управляющих решений и рекомендаций.

Таким образом, основные цели экологического мониторинга состоят в обеспечении системы управления природоохранной деятельности своевременной и достоверной информацией, позволяющей:

- оценить показатели состояния и функциональной целостности экосистем;
- выявить причины изменения этих показателей и оценить последствия таких изменений, а также определить корректирующие меры в тех случаях, когда целевые показатели экологических условий не достигаются;
- создать предпосылки для определения мер по исправлению создающихся негативных ситуаций до того, как будет нанесен ущерб.

В этой связи основными задачами экологического мониторинга являются:

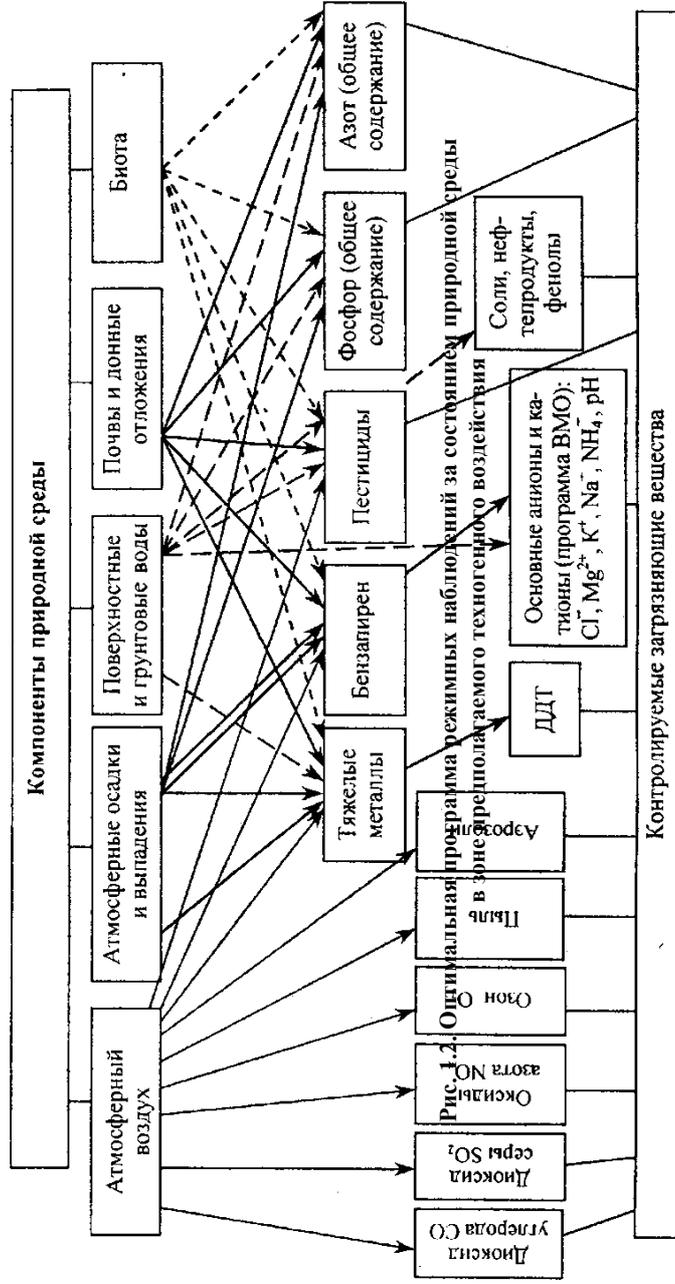
- наблюдение за источниками и факторами антропогенного воздействия, за состоянием природной среды и происходящими в ней процессами под влиянием факторов антропогенного воздействия;
- оценка фактического состояния природной среды, прогноз изменения состояния природной среды под влиянием факторов антропогенного воздействия и оценка прогнозируемого состояния природной среды.

Комплексная оценка экологической обстановки основывается на данных всех видов мониторинга (рис. 1.2), в том числе и на данных о состоянии здоровья населения, получаемых системой медико-экологического мониторинга. По степени превышения реальных концентраций загрязняющих веществ норм ПДК судят о степени загрязнения окружающей среды.

В общем виде структурная схема мониторинга показана на рис. 1.3.

Из этой схемы следует, что её основными частями являются *блок контроля* (система пунктов получения информации) и *блок управления* (прогнозно-диагностический и управляющий центры), связанные между собой каналами передачи информации. Важными элементами структуры мониторинга являются: системы объектов мониторинга (почвы, воды, воздух и др.); системы производственных работ, составляющих производственную базу мониторинга (виды работ, которые используются при организации и проведении мониторинга); системы научно-методических разработок (разработка всего комплекса методик, используемых при планировании, организации и функционировании мониторинга, при проведении производственных работ, при анализе и оценке результатов наблюдений, при прогнозировании и выдаче управляющих решений); системы технического обеспечения (аппаратура для наблюдений и сбора первичной информации, датчики, индикаторы, технические средства, автотранспорт, лабораторное оборудование, компьютеры и средства связи и коммуникаций и др.).

Надо отметить, что для разных компонентов окружающей природной среды системы мониторинга развиты неодинаково. Наиболее совершенными в этой области являются системы контроля и мониторинга атмосферного воздуха, несмотря на то, что концепция эколого-аналитического контроля, действующая в настоящее время в России (Федеральная служба Российской Федерации по гидрометеорологии и мониторингу природной среды) достаточно устарела. В основу этой концепции положены принципы построения сети метеорологического контроля, стационарные, маршрутные и передвижные подфакельные посты наблюдений, периодический отбор разовых проб, их лабораторный анализ.



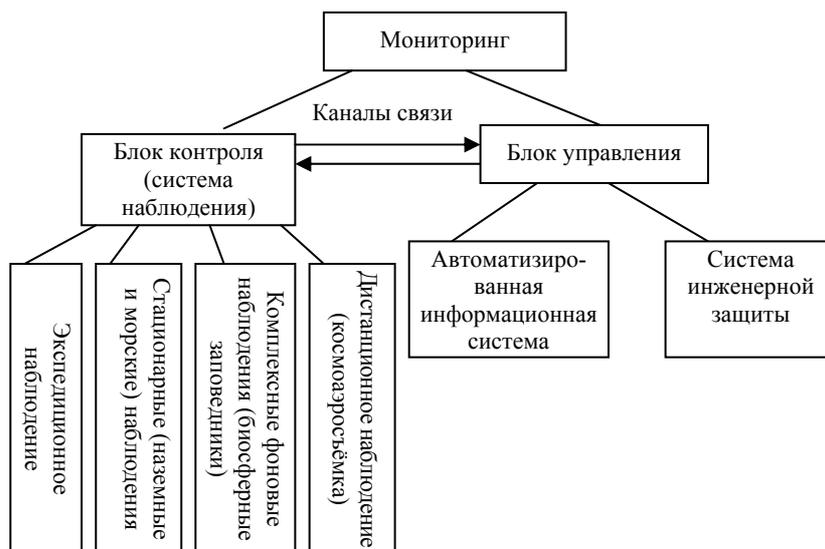


Рис. 1.3. Структурная схема мониторинга

Таким образом, уже около 50 лет получают информацию о содержании загрязняющих веществ в атмосфере и динамике экологической обстановки по всей территории страны. Следует отметить, что многие из лабораторий оснащены устаревшими средствами пробоотбора и аналитическими приборами. Многие токсические вещества в этих условиях не определяются. Методы анализа и аппаратура разрабатываются и выпускаются многочисленными не связанными друг с другом предприятиями, фирмами, у которых нет единой методологической базы. Ведомственная разобщённость разработчиков и потребителей методов и средств экологического контроля мешает обеспечению единства и правильности измерений. Однако, с 90-х гг. XX в. в России внедряются компьютеризированные многоцелевые эколого-аналитические компоненты с высокочувствительными и избирательными методами анализа, унифицированными стандартными устройствами пробоотбора, универсальными хроматографическими и спектрометрическими анализаторами и системами экспрессного контроля на основе химических сенсоров, средствами метрологического обеспечения измерений, базами данных для идентификации анализируемых веществ, вычислительными комплексами для обработки, хранения и передачи полученной информации. Данная концепция коренным образом изменяет технику и технологию контроля, она рассчитана на определение многих токсических веществ, но требует больших капитальных и эксплуатационных затрат.

Лучшей следует признать концепцию экологической безопасности, разработанную Минатомом Российской Федерации и включающую в рамках единой системы комплексы производственного мониторинга, автоматизированные системы территориального контроля, автоматизированные системы контроля содержания различных химических веществ в воздухе и воде, стационарные посты радиационного и химического контроля. Эти комплексы оснащены широким ассортиментом дозиметрических, радиометрических и спектрометрических приборов, в том числе индивидуальными и бытовыми дозиметрами для лабораторного и инспекционного радиационного контроля людей, производственных и жилых помещений, объектов окружающей среды, продуктов питания. Данная концепция обеспечивает непрерывный контроль загрязняющих веществ, представительный пробоотбор и достоверный анализ отобранных проб. Опыт организации контроля экологической безопасности на предприятиях Минатома Российской Федерации использован при разработке непрерывного контроля загрязняющих веществ в воздухе. Он заключается в непрерывном статистическом учёте концентраций загрязняющих веществ в контролируемых зонах, оперативной индикации недопустимого превышения содержания приоритетных загрязняющих веществ или их суммы и динамических методов метрологического обеспечения измерений. Такой контроль позволяет прогнозировать аварии и устранять предаварийные ситуации, обеспечить безопасные условия труда и быта людей.

В России разработка и выполнение программ экологического мониторинга природной среды возложены на Единую государственную систему экологического мониторинга (ЕГСЭМ), созданную в соответствии с постановлением Правительства Российской Федерации 1993 г. В ЕГСЭМ применяется *территориально-ведомственный принцип* построения системы, предусматривается максимальное использование возможностей уже существующих государственных и ведомственных систем мониторинга биосферы, антропогенных воздействий, состояния биоты и экосистем.

В марте 2004 г. постановлением Правительства Российской Федерации утверждено положение «Об организации и осуществлении государственного мониторинга окружающей среды (государственного экологического мониторинга)» (от 31 марта 2003 г. № 177). Согласно этому положению под *государственным экологическим мониторингом* понимается комплексная система наблюдения за состоянием окружающей среды, оценки и прогноза изменений состояния окружающей среды под воздействием природных и антропогенных факторов. Экологический мониторинг включает в себя мониторинг атмосферного воздуха, земель, лесов, водных объектов,

объектов животного мира, уникальной экологической системы озера Байкал, континентального шельфа РФ, состояния недр, внутренних морских вод и территориального моря РФ.

Организацию и осуществление экологического мониторинга обеспечивают в пределах своей компетенции в соответствии с законодательством Российской Федерации и законодательством субъектов Российской Федерации специально уполномоченные федеральные органы исполнительной власти: Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ, Федеральная служба РФ по гидрометеорологии и мониторингу природной среды, Комитет РФ по земельному кадастру, Министерство сельского хозяйства и продовольствия РФ, Комитет РФ по рыбному хозяйству и другие органы исполнительной власти. Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ и другие федеральные органы исполнительной власти при осуществлении в пределах своей компетенции экологического мониторинга формируют государственную систему наблюдения за состоянием окружающей среды и обеспечивают функционирование этой системы; взаимодействуют с органами государственной власти субъектов Российской Федерации по вопросам организации и осуществления экологического мониторинга, формирования и обеспечения функционирования территориальных систем наблюдения за состоянием окружающей среды; осуществляют с участием органов исполнительной власти субъектов Российской Федерации, сбор, хранение, аналитическую обработку и формирование государственных информационных ресурсов о состоянии окружающей среды и использовании природных ресурсов. В основе информационного сопряжения ЕГСЭМ лежит сеть информационно-аналитических центров (федерального, территориального и ведомственного уровней), организующих и выполняющих данную работу.

Федеральный уровень организации экологического мониторинга образован для:

- организационного обеспечения процедур интеграции экологической информации, получаемой территориальными системами экологического мониторинга, государственными и ведомственными службами и сетями наблюдений;
- информационного обеспечения процедур принятия решений в области обеспечения экологической безопасности и охраны окружающей природной среды на федеральном уровне управления;
- информирования населения и общественности об экологической обстановке на территории страны и тенденции её изменения.

Информация, полученная при осуществлении экологического мониторинга, используется при: разработке прогнозов социально-экономического развития Российской Федерации, субъектов Российской Федерации, муниципальных образований и принятии соответствующих решений; разработке федеральных программ в области экологического развития Российской Федерации, целевых программ в области охраны окружающей среды субъектов Российской Федерации, инвестиционных программ, а также мероприятий по охране окружающей среды; осуществлении экологического контроля и проведении экологической экспертизы; прогнозирование чрезвычайных ситуаций и проведении мероприятий по их предупреждению; подготовке данных для ежегодного государственного доклада о состоянии и об охране окружающей среды.

В настоящее время ЕГСЭМ в России не совершенна, так как региональные системы экологического мониторинга созданы не во всех субъектах Российской Федерации. К сожалению, в России для отдельных видов мониторинга составлялись свои организационные структуры и разрабатывались свои концептуальные программы развития, например, концепция мониторинга подземных вод России. Такой подход, обусловленный, в общем-то, ведомственными, а не государственными интересами, является принципиально неправильным, по крайней мере, по двум позициям: во-первых, создание отдельных не взаимодействующих систем мониторинга по разным компонентам окружающей среды (породам, почвам, подземным водам и т.д.) обойдётся государству в несколько раз дороже по сравнению с единой государственной комплексной системой; во-вторых, отделять в системе наблюдения один компонент от другого часто принципиально не верно, а в ряде случаев чревато серьёзными ошибками. Поэтому разработка государственной концепции мониторинга должна вестись по пути создания единой национальной комплексной системы экологического мониторинга, работающей по единому методическому подходу, а не по пути простого суммирования разрозненных систем мониторинга отдельных её компонентов. Проблема взаимодействия различных организаций, занимающихся мониторингом окружающей среды, является первоочередной проблемой в создании ЕГСЭМ.

Существующее состояние контроля в системе мониторинга управления качеством окружающей среды предполагает необходимость его совершенствования. Основное направление решения этой проблемы – создание автоматизированных систем контроля, мониторинга и управления качеством окружающей среды на основе современных достижений науки и техники.

В Европейском союзе работы по созданию автоматизированных систем мониторинга ведутся с начала 60-х гг. XX в. В 1990 г. было создано Европейское Агентство по охране окружающей среды. В настоящее время более 10 тысяч крупнейших предприятий Европы предоставляют в центральный банк данных Агентства информацию по 50 видам загрязняющих веществ сбрасываемых в окружающую среду.

Как уже отмечалось выше, на Стокгольмской конференции ООН в 1972 г. была выработана Программа ООН по окружающей среде (ЮНЕП), включающая рекомендации по организации *глобальной системы мониторинга окружающей среды* (ГСМОС), целью которой определено предоставление информации, необходимой для обеспечения настоящей и будущей защиты здоровья, благополучия, безопасности и свободы людей и мудрого управления окружающей средой и её ресурсами.

Конечные цели создания ГСМОС:

- установление уровней выбросов загрязнений в определённой среде, их распределение в пространстве и времени;
- понимание скоростей и величин потоков выбрасываемых загрязнителей и вредных продуктов их превращений;

- обеспечение сравнения пробоботбора и анализов между странами, обмен опытом организаций мониторинга;
- обеспечение информацией в глобальном и региональном масштабе для принятия решений по управлению при борьбе с загрязнителями.

1.2. АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА МОНИТОРИНГА

Основу организационной структуры экологического мониторинга составляет автоматизированная информационная система (АИС), которая создаётся на базе компьютерных средств (рис. 1.3).

Задачами АИС мониторинга являются: хранение и поиск режимной информации о состоянии окружающей среды; целенаправленная постоянная обработка и оценка информации; выполнение перманентных прогнозов развития и состояния окружающей среды; решение оптимизационных задач по экологическому управлению. Отсюда следует и сама структура АИС мониторинга которая состоит из четырёх взаимосвязанных основных блоков (рис. 1.4), каждый из которых направлен на решение одной из перечисленных выше задач.

Первый блок АИС составляет автоматизированная информационно-поисковая система (АИПС). Эта система представляет собой базу данных, реализованную с помощью ЭВМ. В систему АИПС из наблюдательной сети поступают все первичные данные об объекте мониторинга (в том числе и данные режимных наблюдений), они накапливаются в базе данных, предварительно обрабатываются, сортируются и используются затем во всех последующих операциях по оценке и прогнозу состояния экосистем.

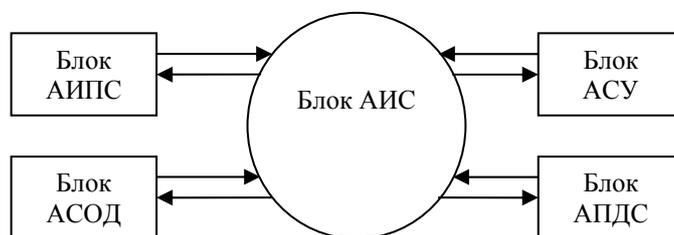


Рис. 1.4. Структура АИС мониторинга

Вторым блоком АИС является автоматизированная система обработки данных (АСОД). Эта система проводит целенаправленную обработку и оценку поступающей информации по мониторингу экосистем.

Третий блок АИС представляет собой автоматизированную прогнозно-диагностическую систему (АПДС). С помощью этого блока решаются все вопросы по составлению перманентных (т.е. непрерывно продолжающихся, повторяющихся) прогнозов в соответствии с функциональной схемой мониторинга. Этот блок реализуется с помощью геоинформационных технологий (ГИС-технологий).

Четвёртый блок составляет автоматизированная система управления (АСУ), направленная на решение задач по управлению и разработке рекомендаций. Он также практически реализуется с помощью ГИС-технологий.

Все четыре блока АИС связаны друг с другом и образуют единую функционирующую систему. Основным вопросом при организации АИС является её информационное, техническое и математическое обеспечение.

Информационное обеспечение составляет содержательную основу, хранящуюся в базе данных для её последующего анализа, обработки, оценки, многоцелевого поиска, пополнения и выдачи. Данные собираются как из наблюдательных сетей мониторинга, так и из сторонних источников (административных органов, проектных и производственных организаций, фондов, научных библиотек, архивов и др). Поступающая в АИС любая информация должна быть унифицирована, т.е. приведена в вид, удобный для её дальнейшего использования в базе данных. Это чрезвычайно важный вопрос, особенно при создании разветвлённых локальных сетей мониторинга. Для унификации моделей входных и выходных документов системы мониторинга, а также унификации логической структуры баз данных разработчикам АИС следует придерживаться единых методических положений, а также общих рекомендаций по информационному обеспечению.

Первичная информация поступает в АИПС по так называемым информационным каналам связи. Начальным звеном в информационном канале связи являются приёмные устройства: датчики разной конструкции и функционального назначения. Из приёмного устройства информация фильтруется, т.е. проходит аппаратную фильтрацию шумов, и затем подвергается первичной обработке с помощью различных стандартных программ на компьютере. После первичной обработки данных проводится интерпретация информации – наиболее сложный процесс в канале связи. После этого информация попадает в банк данных, где накапливается и используется для последующей обработки.

Техническое обеспечение АИС представляет собой комплекс аппаратных средств для хранения и обработки информации, реализуемых на базе персональных компьютеров, а также оборудование информационных сетей и периферийные устройства (принтеры, плоттеры, графопостроители, сканеры, сетевые адаптеры и модемы и др.).

Математическое обеспечение АИС строится на базе следующих блоков программ: поисковые со статистической обработкой данных, прогнозно-диагностические и оптимизационные.

Поисковые программы представляют собой базы данных, каталоги, редакторы текстов, программы графической обработки информации, программы автоматизированного картографирования, проектирования и др. Этот пакет программ должен уметь выполнять три основные функции: ввод новых данных об объектах наблюдений в системе мониторинга и их хранение, доступ к уже существующим данным (поиск) и первичный анализ данных.

Особо важную для организации мониторинга группу программных средств представляют компьютерные ГИС. С их помощью осуществляется построение всевозможных картографических моделей, составляющих важнейшую часть мониторинга. Информация мониторинга заносится в базы данных, а затем в интерактивном режиме составляются цифровые модели карт и другие графические материалы (разрезы, трёхмерные диаграммы, график и т.п.). В России применение ГИС осуществляется на основе концепции «Единой информационной системы недропользования», утверждённой Роскомнедра в 1994 г.

С каждым годом появляются все новые ГИС. Одна из таких геоинформационных систем (ILWIS) была разработана Международным институтом по аэрокосмической съёмке и наукам о Земле в Нидерландах.

Программы статистической обработки данных выполняют спектральный, корреляционный и регрессивный анализы, вычисление различных специальных функций и др. Наиболее полная статистическая обработка данных возможна с помощью программного пакета STATISTICA, а также SPSS и др.

Прогнозно-диагностические программы включают в себя различные модели (математические, имитационные и др.). Могут использоваться различные программные системы поддержки и коммерческие программы моделирования (Matlab, пакеты программ имитационного и динамического моделирования).

Для организации систем мониторинга локального, регионального, национального уровней необходима коммуникационная система, связывающая все уровни более низкого порядка в единую информационную систему.

Существуют три основных способа организации локальных вычислительных систем. Первый способ соединения АИС основан на использовании «общей шины» (рис. 1.5).

При этом все компьютеры соединены в одну сеть и подключены к главному компьютеру – серверу, который управляет работой всей системы АИС локального уровня. Второй способ соединения показан на рис. 1.6. Все локальные АИС соединяются между собой каналами связи в единую сеть, которая и представляет собой АИС более высокого локального уровня организации мониторинга. Третий способ соединения локальных АИС (рис. 1.7) основан на использовании специального устройства коммутатора, который управляет передачей данных между отдельными компьютерами. Недостатком такой системы является её малая надёжность: при поломке коммутатора система выходит из строя.

Организованные локальные информационные сети АИС могут соединяться в региональную и национальную сети. Их реализация проще всего основывается на использовании модемов. Однако для больших АИС регионального уровня, для сложной разветвлённой цепи национальной системы мониторинга с большим объёмом пересылаемой информации модемы не годятся. В этом случае могут использоваться три основных варианта соединения в региональную сеть.

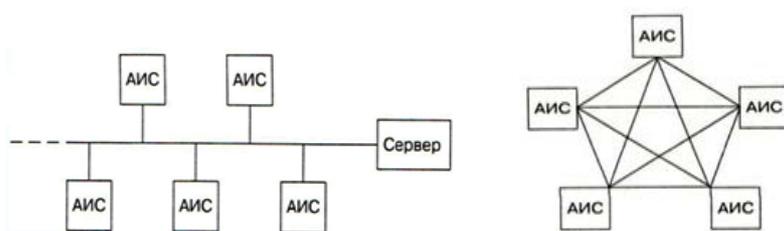


Рис. 1.5. Локальная сеть мониторинга с общим сервером

Рис. 1.6. Соединение АИС мониторинга каналами связи

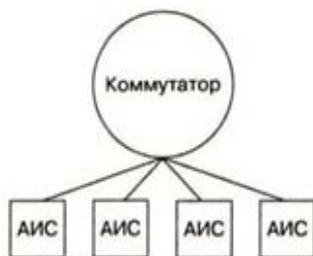


Рис. 1.7. Соединение АИС мониторинга с помощью коммутатора

Коммутация каналов – связь организуется подобно телефонной; АИС низшего уровня «набирает» телефонный номер принимающего компьютера на региональном уровне, передаёт информацию и заканчивает «разговор». К такому виду связи прибегают, когда не требуется постоянного общения между АИС. Различные ком-

пании предлагают много разновидностей линий коммуникации каналов, которые могут быть использованы для организации эколого-геологического мониторинга.

Аренда каналов – устанавливается аппаратное соединение между отдельными АИС на основе постоянной связи. При этом АИС регионального уровня получает в своё распоряжение связь, которая действует постоянно и при которой задержки на соединение отсутствуют. Именно в таком виде связи возникает необходимость при организации АИС регионального или национального уровня, когда происходит постоянный обмен большими объёмами информации. Однако оба эти варианта связи обеспечивают связь только двух организаций в системе мониторинга.

Сеть с коммутацией каналов – используется тогда, когда требуется соединить между собой более двух организаций в системе мониторинга с большим объёмом информации и при создании национальной сети. При этом данные проходят через коммутаторы, которые рассматривают адресную информацию и перенаправляют пакет дальше до тех пор, пока он не достигнет своего адреса.

1.3. МЕТОДЫ И СРЕДСТВА НАБЛЮДЕНИЯ И КОНТРОЛЯ ЗА СОСТОЯНИЕМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Для получения объективной информации о состоянии и об уровне загрязнения различных объектов окружающей среды необходимо располагать надёжными средствами и методами экологического контроля. Повышение эффективности контроля за состоянием природной среды может быть достигнуто повышением производительности, оперативности и регулярности измерений, увеличением масштабности охвата одновременным контролем; автоматизацией и оптимизацией технических средств контроля и самого процесса.

Средства экологического наблюдения и контроля подразделяются на контактные, неконтактные (дистанционные), биологические, а контролируемые показатели – на функциональные (продуктивность, оценка круговорота веществ и др.) и структурные (абсолютные или относительные значения физических, химических или биологических параметров – концентрация загрязняющего вещества, коэффициент суммарного загрязнения и др.).

1.3.1. КОНТАКТНЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Контактные методы контроля состояния окружающей среды представлены как классическими методами химического анализа, так и современными методами инструментального анализа. Классификация контактных методов контроля приведена на рис. 1.8.

Наиболее применяемые спектральные, электрохимические и хроматографические методы анализа объектов окружающей среды (представлены на рис. 1.9 – 1.11).

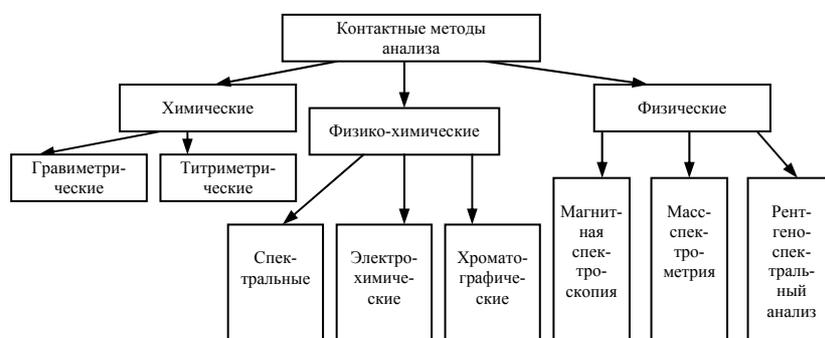


Рис. 1.8. Структура контактных методов наблюдения и контроля за состоянием окружающей среды

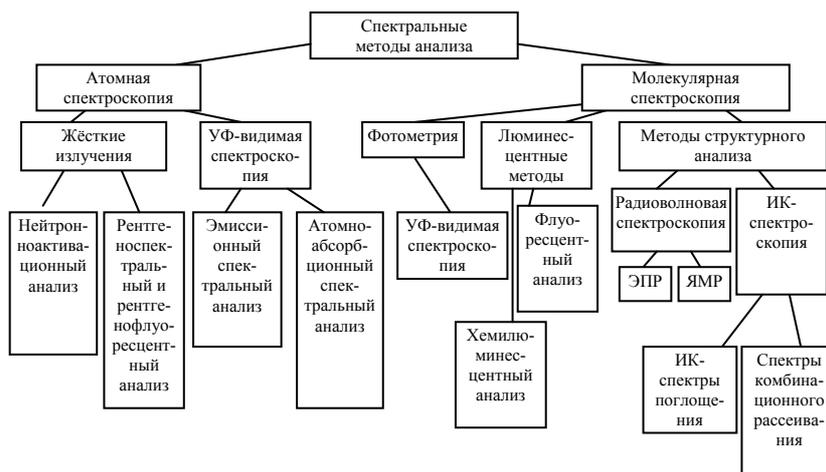


Рис. 1.9. Спектральные методы анализа объектов окружающей среды



Рис. 1.10. Электрохимические методы анализа объектов окружающей среды



Рис. 1.11. Хроматографические методы анализа загрязняющих веществ

Общая схема контроля включает этапы: 1) отбор пробы; 2) обработка пробы с целью консервации измеряемого параметра и её транспортировка; 3) хранение и подготовка пробы к анализу; 4) измерение контролируемого параметра; 5) обработка и хранение результатов.

Пробоотбор зачастую предопределяет результаты анализа, так как возможно загрязнение пробы в процессе её отбора, особенно когда речь идёт об измерении ничтожно малых количеств загрязняющего вещества. Здесь важен и выбор места и средства отбора, и чистота пробоотборников и тары для хранения пробы.

В изолированной от природной среды пробе, начиная с момента её взятия, осуществляются процессы «релаксации» по параметрам экосистемы, значения которых определяются кинетическими факторами. Одни из параметров меняются быстро, другие сохраняются достаточно долго. Поэтому необходимо иметь представление о кинетике изменения измеряемого параметра в данной пробе. Очевидно, чем меньше время от момента взятия пробы до её консервации (или анализа), тем лучше. И все же лучше в параллельно отобранные пробы добавить эталон контролируемого загрязняющего вещества и консервировать эти контрольные пробы через разные временные интервалы. При измерении «эталонных» образцов одновременно можно получить и градуировочные графики. Такой метод «внутреннего стандарта» желательно использовать и для оценки других факторов, которые могут влиять на результаты анализа (хранение, транспортировка, методика подготовки пробы к анализу и т.д.).

Подготовка пробы к анализу может включать в себя либо концентрирование измеряемого ингредиента, либо его химическую модификацию с целью проявления аналитически наиболее выгодных свойств. Концентрирование достигается двумя путями: методом сорбции анализируемого компонента (на твёрдом сорбенте или при экстракции растворителем), методами уменьшения объёма пробы, содержащей компонент, например путём вымораживания, соосаждения или выпаривания. Конечно, любая такая процедура может влиять на результат анализа, поэтому «внутренний стандарт» необходим.

Эффективность любого метода наблюдений и контроля за состоянием объектов окружающей среды оценивается следующей совокупностью показателей:

- селективностью и точностью определения;
- воспроизводимостью получаемых результатов;
- чувствительностью определения;
- пределами обнаружения элемента (вещества);
- экспрессностью анализа.

Основным требованием к выбранному методу является его применимость в широком интервале концентраций элементов (веществ), включающих как следовые количества, в незагрязнённых объектах фоновых районов, так и высокие значения концентраций в районах технического воздействия.

1.3.2. ДИСТАНЦИОННЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Контактные методы наблюдений и контроля за состоянием природной среды дополняются неконтактными (дистанционными), основанными на использовании двух свойств зондирующих полей (электромагнитных, акустических, гравитационных): осуществлять взаимодействия с контролируемым объектом и переносить полученную информацию к датчику. Зондирующие поля обладают широким набором информативных признаков и разнообразием эффектов взаимодействия с веществом объекта контроля. Принципы функционирования средств неконтактного контроля условно подразделяют на пассивные и активные. В первом случае осуществляется приём зондирующего поля, исходящего от самого объекта контроля, во втором производится приём отражённых, прошедших или переизлученных зондирующих полей, созданных источником.

Неконтактные методы наблюдения и контроля представлены двумя основными группами методов: *аэрокосмическими и геофизическими*. Основными видами аэрокосмических методов исследования являются оптическая фотосъёмка, телевизионная, инфракрасная, радиотепловая, радиолокационная, радарная и многозональная съёмка.

Неконтактный контроль атмосферы осуществляется с помощью радиоакустических и лидарных методов. Вначале радиоволны были использованы для анализа состояния ионосферы (по отражению и преломлению волн), затем сантиметровые волны применили для исследования осадков, облаков, турбулентности атмосферы.

Область использования радиоакустических методов ограничена сравнительно локальными объёмами воздушной среды (около 1–2 км в радиусе) и допускает их функционирование в наземных условиях и на борту воздушных судов.

Одной из причин появления отражённого акустического сигнала являются мелкомасштабные температурные неоднородности, что позволяет контролировать температурные изменения, профили скорости ветра, верхнюю границу тумана.

Принцип лидарного (лазерного) зондирования заключается в том, что лазерный луч рассеивается молекулами, частицами, неоднородностями воздуха; поглощается, изменяет свою частоту, форму импульса, в результате чего возникает флюоресценция, которая позволяет качественно или количественно судить о таких параметрах воздушной среды, как давление, плотность, температура, влажность, концентрация газов, аэрозолей, параметры ветра. Преимущество лидарного зондирования заключается в монохроматичности, когерентности и возможности изменять спектр, что позволяет избирательно контролировать отдельные параметры воздушной среды. Главный недостаток – ограниченность потолка зондирования атмосферы с Земли влиянием облаков.

Основными методами неконтактного контроля природных вод являются радиояркостной, радиолокационный, флюоресцентный. Радиояркостной метод использует диапазон зондирующих волн от видимого до метрового для одновременного контроля волнения, температуры и солёности. Радиолокационный (активный) метод заключается в приёме и обработке (амплитудной, энергетической, частотной, фазовой, поляризационной, пространственно-временной) сигнала, отражённого от взволнованной поверхности.

Для дистанционного контроля параметров нефтяного загрязнения водной среды (площадь покрытия, толщина, примерный химический состав) используется лазерный отражательный, лазерный флюоресцентный методы и фотографирование в поляризованном свете.

Флюоресцентный метод основан на поглощении оптических волн нефтью и различии спектров свечения легких и тяжёлых фракций нефти. Оптимальный выбор длины возбуждающей волны позволяет по амплитуде и форме спектров флюоресценции идентифицировать типы нефтепродуктов.

Геофизические методы исследований применяются для изучения состава, строения и состояния массивов горных пород, в пределах которых могут развиваться те или иные опасные геологические процессы. К ним относятся: магниторазведка, электроразведка, терморазведка, визуальная съёмка (фото-, теле-), ядерная геофизика, сейсмические и геоакустические и другие методы.

В программу наземных инструментальных геофизических наблюдений в системе мониторинга включаются:

- районы размещения дорогостоящих, ответственных и особо опасных объектов промышленного и гражданского строительства;
- промышленные зоны, в которых ведётся добыча полезных ископаемых, откачка (закачка) подземных вод, рассолов (промышленных стоков), места складирования отходов и т.п.;
- территории, занятые топливно-энергетическими комплексами;
- территории с мурдами оседания земной поверхности;
- территории занятые промышленными предприятиями, на которых выполняются прецизионные работы в различных сферах производственной деятельности;
- территории с неблагоприятной и напряжённой экологической обстановкой;
- территории расположения уникальных архитектурных сооружений и исторических памятников.

Основным видом непосредственного изучения опасных геологических процессов и явлений является комплексная *инженерно-геологическая съёмка* (ИГС). Методика комплексной ИГС к настоящему времени достаточно хорошо отработана. Сейчас практически вся территория Российской Федерации покрыта государственной среднемасштабной съёмкой (1 : 200 000; 1 : 100 000 и в ряде случаев 1 : 50 000). Методы получения инженерно-геологической информации в ходе съёмки хорошо разработаны и включают в себя комплекс подготовительных, полевых, лабораторных исследований. В ходе ИГС полевое изучение базируется на традиционных маршрутах геологических, топографо-геодезических и ландшафтно-индикационных исследованиях, горнопроходческих и буровых разведочных работах, полевом опробовании горных пород, динамическом и статическом зондировании и т.д. В этот комплекс работ включаются и специальные аэрокосмические, геофизические, математические, геодезические, гидрогеологические наблюдения.

С 1990-х гг. в России проводились организационные работы в области экологического мониторинга с использованием космических средств, а также формирования инфраструктуры региональных центров сбора и приёма космической информации. В России существует несколько космических систем дистанционного зондирования территории России, применимых для наблюдений за развитием опасных природных процессов и явлений. Основными и наиболее доступными для использования в ЕГСЭМ из них являются системы дистанционного зондирования «Метеор», «Океан», «Ресурс-0», «Ресурс-2» и др.

Изображения со спутников передаются на Землю в реальном масштабе времени в диапазоне 1700 МГц. Возможность свободного приёма спутниковой информации наземными станциями обеспечивается Всемирной метеорологической организацией согласно концепции «Открытого неба».

На наземных станциях приёма спутниковой информации производится приём, демодуляция, первичная обработка и подготовка спутниковых данных к вводу в персональный компьютер станции.

На территории России в последнее десятилетие активно развивается сеть станций приёма данных от спутников NOAA (американские метеорологические спутники), образующая наземную инфраструктуру регионального экологического мониторинга: в Москве (Институт космических исследований РАН, ВНИИ ГОЧС МЧС); Красноярске (Институт леса СО РАН); Иркутске (Институт солнечно-земной физики СОРАН); Салехарде (Госкомитет по охране окружающей среды Ямало-Ненецкого автономного округа); Владивостоке (Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН).

Спутниковые данные дистанционного зондирования позволяют решать следующие задачи контроля состояния окружающей среды:

- определение метеорологических характеристик: вертикальные профили температуры, интегральные характеристики влажности, характер облачности;
- контроль динамики атмосферных фронтов, ураганов, получение карт крупных стихийных бедствий;
- определение температуры подстилающей поверхности, оперативный контроль и классификация загрязнений почвы и водной поверхности;
- обнаружение крупных или постоянных выбросов промышленных предприятий;
- контроль техногенного влияния на состояние лесопарковых зон;
- обнаружение крупных пожаров и выделение пожароопасных зон в лесах;
- выявление тепловых аномалий и тепловых выбросов крупных производств и ТЭЦ в мегаполисах;
- регистрация дымных шлейфов от труб;
- мониторинг и прогноз сезонных паводков и разливов рек;
- обнаружение и оценка масштабов зон крупных наводнений;
- контроль динамики снежных покровов и загрязнений снежного покрова в зонах влияния промышленных предприятий.

1.3.3. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Совершенно очевидно, что оценка экологической обстановки на территории в ходе формирования эффективной системы государственного экологического мониторинга невозможна без использования методов биодиагностики качества окружающей среды.

Оценивать качество окружающей среды, степень её благоприятности для человечества необходимо, прежде всего, в целях:

- определения состояния природных ресурсов;
- разработки стратегии рационального использования региона;
- определения предельно допустимых нагрузок для любого региона;
- решение судьбы районов интенсивного промышленного и сельскохозяйственного использования, загрязнённых территорий и т.д.;
- решения вопроса о строительстве, пуске или остановке определённого предприятия;
- оценки эффективности природоохранных мероприятий, введения очистных сооружений, модернизации производства и т.д.;
- введения новых химикатов и оборудования;
- создания рекреационных и заповедных территорий.

Ни один из этих вопросов не может быть объективно решён лишь на уровне рассмотрения формальных показателей, а требует проведения специальной разносторонней оценки качества среды обитания, т.е. необходима *интегральная характеристика* её состояния, биологическая оценка.

Прямые (интегральные) методы оценки экологической обстановки в свою очередь тоже можно разделить на две группы – *биоиндикации* и *биотестирования* (последние называют также *токсикологическими методами*).

Объектом исследования первых являются организмы или сообщества организмов-биоиндикаторов, наблюдаемые в естественных условиях обитания.

Биоиндикаторами называются растительные и животные организмы, наличие, количество и состояние которых служат показателями изменения качества среды их обитания. Глубина биоиндикации может быть различной от простой визуальной диагностики растений до изучения иммунных и генетических изменений в организме индикаторов.

Вторая группа методов изучает реакции *тест-объектов* – организмов, помещаемых в исследуемую среду. Они подразумевают оценку токсических свойств загрязняющих веществ с использованием модельных живых систем (тест-объектов). Оценка токсичности производится, как правило, в лабораторных условиях.

Методы биоиндикации основаны на наблюдениях отдельных организмов, популяции или сообществ организмов в естественной среде обитания с целью определения по их реакциям (изменениям) качества окружающей среды. В сельском хозяйстве широко применяется метод биоиндикации для диагностики питания сельскохозяйственных культур. Данный метод *визуальной биоиндикации* основан на изучении внешних признаков фито- и биоценозов, которые отражают качественные изменения среды обитания.

В качестве признаков визуальной биоиндикации используется *внешний вид растений*. Таких признаков, связанных с нарушением питания растений, множество, в частности: замедление роста стеблей; ветвей и корней; пожелтение; бурение; загнивание листьев; «краевые ожоги»; образование гнили; одревеснение стеблей и др.

Для целей биоиндикации качества окружающей среды могут применяться *популяционные и экосистемные критерии*, которые характеризуются показателями: численности и биомассы отдельных видов; соотношением в сообществах различных видов, их распределение по обилию и т.п.

Для получения более достоверных, долгосрочных прогнозов наряду с видами-индикаторами отслеживаются изменения, происходящие в популяциях устойчивых видов, способных выдерживать значительные возмущающие воздействия (воздействия экологически неблагоприятных факторов) в течение длительного времени.

Под влиянием загрязняющих веществ в организме происходят перестройка структуры и функции клеток. Результаты гистологических исследований таких изменений могут свидетельствовать о качестве окружающей среды. Злокачественный рост клеток, дегенеративные изменения или появление некротических очагов характеризуют высокую степень токсичности среды обитания.

Патолого-анатомические и гистологические методы биоиндикации особое внимание уделяют изучению репродуктивной системы, любые изменения которой непосредственно связаны с жизненно важными параметрами популяции. Репродуктивная система очень чувствительна к стрессовым воздействиям, и любое нарушение можно рассматривать как сигнал о наличии неблагоприятных изменений в окружающей среде.

Эмбриональные методы диагностики базируются на том обстоятельстве, что наиболее уязвимыми к воздействию внешних возмущений являются ранние стадии развития многоклеточных организмов. На стадиях дробления и формирования зародышевых органов и тканей даже незначительные воздействия, как правило, приводят к видимым уродствам более поздних стадий или даже гибели зародышей. В качестве биоиндикаторов обычно используются быстро развивающиеся и дающие многочисленное потомство организмы (рыбы, моллюски, земноводные, насекомые). Данные организмы могут быть использованы и как тест-объекты для биотестирования окружающей среды.

Более тонкими и точными методами биодиагностики являются иммунологические и генетические методы.

Иммунологические – основаны на измерениях показателей иммунной системы под воздействием внешних возмущающих факторов. В результате любого рода отрицательного воздействия на иммунную систему живых организмов в первую очередь изменяется функциональное состояние иммунокомпетентных клеток – спленоцитов и лимфоцитов. При введении в клетки организма специальных веществ – стандартных мутагенов (липопо-

лисахаридов и др.) – в зависимости от вида воздействия ингибирование реакции может свидетельствовать о нарушении иммунологического статуса организма.

Генетические методы позволяют анализировать генетические изменения, возникающие вследствие неблагоприятных внешних воздействий. Появление таких изменений характеризует мутагенную активность среды, а возможность их сохранения в клеточных популяциях отражает эффективность иммунной потенции организма.

В нормальных условиях большая часть генетических аномалий удаляется из популяций посредством иммунной системы организма. Наличие таких аномалий можно использовать в качестве индикатора стресса, ведущего к продукции аномальных клеток и снижению способности иммунной системы организма их уничтожать.

Такое разнообразие методов биоиндикации говорит об их несовершенстве. Действительно, биоиндикация предусматривает контроль уже состоявшегося или происходящего загрязнения компонентов окружающей среды по функциональным характеристикам их обитателей и экологическим характеристикам организмов.

Разработка единой системы показателей токсичного загрязнения окружающей среды на сегодняшний день встречается серьезные трудности. Постепенные изменения видового состава формируются в результате длительного отравления и становятся явными в случае далеко зашедших изменений. Таким образом, видовой состав не даёт оценки на момент исследования. В этом плане методы биоиндикации загрязнения окружающей среды *инерционны*. В холодное время года системы биологической индикации *малоэффективны*.

Однако отличительная простота методов оценки экологической обстановки методами биоиндикации, отсутствие потребности в специальном инструментальном обеспечении являются их бесспорным достоинством.

Умение объединить в комплексную форму биоиндикацию, биотестирование и химико-аналитические методы диагностики экологической обстановки позволяет минимизировать затраты на исследования. Именно комплексное использование методов обеспечивает перспективу биоиндикации.

Методы биотестирования. Биотестирование как способ интегральной оценки токсичности загрязнений уже достаточно давно используется в системе мониторинга качества окружающей среды за рубежом и начинает применяться в нашей стране. Аргументами в пользу целесообразности использования подходов биотестирования качества окружающей среды являются их универсальность, экспрессность, простота, доступность и дешевизна. Высокая чувствительность тест-организмов к действию загрязняющих веществ привела ряд специалистов даже к идее о возможности полной замены всех гигиенических нормативов единственным критерием качественной оценки окружающей среды на основе биотестирования. Это определило необходимость изучения эффективности последнего. В частности, для выявления залповых сбросов загрязняющих веществ в водные объекты и особенно в целях обнаружения резких изменений качества питьевой воды биотестирование имеет значение как сигнальный показатель экспресс-контроля, позволяющий уже в течение одного часа получить данные интегральной оценки токсичности воды и принять необходимые меры для защиты населения, в то время как органолептические свойства воды могут оставаться без изменения, а на идентификацию веществ, поступивших в воду, химическими методами требуется несколько часов и даже суток.

В настоящее время особое внимание уделяется приёмам токсикологического биотестирования, т.е. использования в контролируемых условиях биологических объектов в качестве средства выявления суммарной токсичности воды.

При оценке биологического действия загрязняющих веществ интактные организмы или их сообщества специально вводятся в испытываемую среду. Таким образом, режим воздействия задаётся заранее. Для исследования общетоксикологических закономерностей применяются разнообразные методы практически из любой сферы биологии и смежных научных областей. Обобщающей основой таких исследований оказывается воздействие загрязняющих веществ, других факторов среды или их совокупности на систему биологического происхождения. Это может быть биохимическая система – выделенный элемент клеточной структуры организма; различные показатели функции и структуры организма; интегральные характеристики организма; параметры, характеризующие состояние популяций, сообществ, организмов и экосистем.

В зависимости от поставленных задач предъявляются различные требования к методам и всей системе биотестирования (постановка опытов и оценка результатов). В качестве объектов биотестирования применяются разнообразные организмы – бактерии, водоросли, высшие растения, пиявки, моллюски, рыбы и др. Каждый из организмов имеет свои преимущества, но ни один организм не может служить универсальным объектом. Растения могут оказаться наиболее чувствительными к присутствию в среде гербицидов, дафнии – к присутствию инсектицидов и т.д. Кроме того, тест-реакция может выявить токсикант по его функции-мишени, например, пропанид избирательно поражает фотосинтетический аппарат водорослей. В связи с этим для гарантированного выявления присутствия токсического объекта неизвестного химического состава должен использоваться набор различных групп, представителей водного сообщества. С введением каждого дополнительного объекта эффективность схемы испытаний повышается, однако нет смысла бесконечно расширять ассортимент обязательных объектов для использования в такой оценке.

Оптимальной может быть система, в которую включено три – пять видов, состояние которых оценивается по параметрам относящихся к разным уровням интегральности (например, по одному виду водных растений, беспозвоночных и рыб). Для контроля самого тест-объекта необходима периодическая постановка опытов с некоторым стандартным токсикантом в одной и той же концентрации. Этот контроль позволяет оценить изме-

нение реактивности тест-объекта на стандартное токсическое воздействие. В качестве такого токсиканта часто применяется дихромат калия ($K_2Cr_2O_7$).

Важное условие правильного проведения биотестирования – использование генетически однородных лабораторных культур, так как они проходят проверки чувствительности, содержатся в специальных, оговорённых стандартами лабораторных условиях, обеспечивающих необходимую сходимость и воспроизводимость результатов исследований, а также максимальную чувствительность к токсическим веществам.

Длительность биотестирования зависит от задачи, поставленной исследователем. Существуют следующие виды биотестов:

- *острые биотесты* (acute tests), выполняемые на различных тест-объектах по показателям выживаемости, длятся от нескольких минут до 24 – 96 ч;
- *краткосрочные* (short-term chronic tests) хронические тесты, длятся в течение семи суток и заканчиваются, как правило, после получения первого поколения тест-объектов;
- *хронические тесты* (chronic tests), распространяются на общую плодовитость ракообразных, охватывая три поколения.

Генетически однородные культуры тест-объектов (водных беспозвоночных и водорослей) можно получить в специализированных научных учреждениях, аккредитованных в системе сертификации на проведение анализов с использованием необходимого тест-объекта.

В последние годы в России и ряде стран мира внедряются методы биотестирования качества поверхностных вод с использованием инфузорий, дафний и других водных биоценозов. В законодательном порядке установлена необходимость биотестирования водных вытяжек опасных отходов для определения их токсичности.

В «Правилах охраны поверхностных вод» (Госкомприрода СССР, 1991 г.) биотестирование является обязательным методом при анализе качества природных и сточных вод. Любая комбинация традиционных аналитических приборов не в состоянии предусмотреть специфический биологический эффект, выявленный в процессе контроля токсичности в качестве интегрального показателя.

Основные нормативные документы по биотестированию в России:

- РД 52.18.344–93 Методика выполнения измерений интегрального уровня загрязнения почвы техногенных районов методом биотестирования.
- ПНД ФТ 14.1:2:3:4.7–02, 16.1:3:3:3.4–02 «Токсикологические методы контроля. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадки сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний».

1.4. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ

В настоящее время для оценки качества окружающей среды часто употребляют два основных термина: мониторинг и контроль. Механизмы экологического контроля и мониторинга настолько тесно связаны, что это даёт основание порой рассматривать экологический мониторинг подвидом, составной частью экологического контроля. Однако это не так. Экологический контроль и экологический мониторинг являются самостоятельными институтами. Если экологический контроль можно определить как контроль за охраной окружающей среды, т.е. контроль за деятельностью, то экологический мониторинг – контроль за состоянием окружающей среды. Помимо институционального понимания, экологический контроль и мониторинг рассматриваются как функции экологического управления. С помощью указанных функций органы государственной власти и местного самоуправления получают сведения о состоянии окружающей среды и могут выявить и пресекать нарушения экологического законодательства, привлечь виновных лиц к юридической ответственности.

Федеральный закон об охране окружающей среды выделяет четыре вида экологического контроля: государственный, муниципальный, общественный, производственный.

Государственный экологический контроль осуществляют:

- федеральные органы исполнительной власти Российской Федерации;
- органы исполнительной власти субъектов Российской Федерации;
- Министерство природных ресурсов Российской Федерации (Федеральная служба по надзору в сфере природопользования) и его территориальные органы;
- органы санитарно-экологического надзора Российской Федерации и органы различных министерств и ведомств.

Главными задачами государственного экологического контроля являются:

- проверка выполнения программ, планов и мероприятий по охране окружающей среды;
- выявление нарушений экологических требований при подготовке, принятии и реализации решений о развитии хозяйственной и иной деятельности;
- проверка выполнения экологическими пользователями норм (нормативов и правил) экологического пользования и качества окружающей среды.

Муниципальный контроль в области охраны окружающей среды на территории муниципального образования осуществляется органами местного самоуправления или уполномоченными на то органами.

Производственный экологический контроль осуществляется экологической службой предприятий, учреждений, организаций в целях обеспечения выполнения в процессе хозяйственной и иной деятельности мероприятий по охране окружающей среды, рациональному использованию и восстановлению природных ресурсов, а

также в целях соблюдения требований в области охраны окружающей среды, установленных законодательством.

Контроль за соблюдением правил экологического использования бывает государственный, ведомственный и общественный.

Государственный экологический контроль носит надведомственный характер, осуществляется за всеми объектами хозяйственной и иной деятельности независимо от их организационно-правовой формы и подчинения.

Ведомственный экологический контроль осуществляется министерствами и ведомствами в рамках своей отрасли. Он отличается от государственного контроля, во-первых, более узким кругом задач, определённых общим положением о министерстве и специальными положениями о министерствах; во-вторых, значительной разнородностью контрольных функций, поскольку есть министерства и ведомства, деятельность предприятий которых связана с эксплуатацией природных объектов, а есть и такие, которые в своей деятельности не касаются данной сферы.

Общественный экологический контроль осуществляется общественными и иными некоммерческими объединениями в соответствии с их уставами, а также гражданами в соответствии с законодательством.

В зависимости от стадии контрольной деятельности выделяют предупредительный, текущий, последующий экологический контроль.

Предупредительный экологический контроль заключается в контроле на стадии, предшествующей хозяйственной или иной деятельности. Он осуществляется путём согласования проектной документации, получения разрешения на выбросы и сбросы загрязняющих веществ, размещение отходов производства и потребления.

Текущий экологический контроль проводят в процессе хозяйственной и иной деятельности.

Последующий экологический контроль осуществляется за результатами, итогами хозяйственной и иной деятельности.

В зависимости от формы экологического контроля выделяют:

- *информационный* экологический контроль – сбор и анализ экологической информации, необходимой для принятия соответствующих решений в области природопользования и охраны окружающей среды;
- *карательный* экологический контроль заключается в принятии мер государственного принуждения к юридическим, должностным и физическим лицам, нарушившим экологическое законодательство.

В зависимости от метода, порядка проведения контрольных мероприятий выделяют:

- *инспекционный* экологический контроль – посещение субъектов хозяйственной и иной деятельности независимо от организационно-правовой формы собственности, ознакомлении с состоянием охраны окружающей среды, обследовании механизмов, изучении технической и нормативной документации;
- *аналитический* экологический контроль заключается в анализе полученных данных;
- *инструментальный* (лабораторный) экологический контроль состоит в отборе проб, проведении анализов, сравнении полученных результатов с нормативными показателями.

Надзор за исполнением законодательства Российской Федерации в сфере природопользования и охраны окружающей среды осуществляют Генеральный прокурор Российской Федерации и подчинённые ему прокуратуры. Специализированные природоохранные прокуратуры создаются с учётом бассейнового или административного районирования, состояния окружающей среды и природных объектов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое мониторинг окружающей среды? Какие объекты являются предметом его наблюдения?
2. Какие существуют виды мониторинга? По каким признакам они выделяются?
3. Перечислите основные принципы организации систем мониторинга?
4. Какие выделяются уровни систем мониторинга? Каков принцип их выделения?
5. Каково назначение национальной системы мониторинга окружающей среды?
6. Какие задачи призван решать глобальный, экологический мониторинг?
7. Что такое ЕГСЭМ? Какова структура ЕГСЭМ?
8. В чём состоит суть организационных проблем ЕГСЭМ на современном этапе?
9. Из каких основных структурных блоков состоит система мониторинга?
10. Что такое АИС мониторинга? Каково её назначение?
11. Из каких блоков состоит АИС? Каково назначение каждого из них?
12. Что составляет математическое обеспечение АИС?
13. Какие дистанционные методы и с какой целью целесообразно применять в экологическом мониторинге?
14. Биоиндикацию и биотестирование относят к дифференциальным или интегральным методам диагностики?
15. Чем отличается экологический мониторинг от экологического контроля?

2. КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

2.1. СОСТАВ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. КЛАССИФИКАЦИЯ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ВОЗДУХА

Воздух в основном состоит из азота (78,08 об. %), кислорода (20,95 об. %), значительно меньшего количества инертного газа аргона (0,93 об. %) и еще меньшего – углекислого газа (0,03 об. %). Помимо этих постоянных компонентов воздуха, важным компонентом является также водяной пар, содержание которого меняется от 0 об. % в сухом воздухе до 4 об. % во влажном воздухе. Основная масса водяных паров содержится в нижних слоях (до 6 км) атмосферы, в стратосфере они практически отсутствуют.

Все остальные имеющиеся в атмосфере газы содержатся лишь в следовых количествах, составляющих в сумме 0,02 об. %. Количество инертных газов (неона, гелия, криптона, ксенона) в воздухе колеблется от тысячных до миллионных долей процента. В атмосферном воздухе содержится также незначительное количество водорода.

Примесями атмосферного воздуха природного происхождения, образующимися в результате химических и биологических процессов, являются такие газообразные вещества как аммиак, оксиды азота, метан, сероводород и др. Гниение органических веществ способствует поступлению в воздух сероводорода, аммиака. В результате брожения углеродистых веществ выделяется метан. Оксиды азота в небольших количествах образуются во время грозы при взаимодействии азота с кислородом.

Пылевые частицы от промышленных и природных источников также оказываются весьма существенным компонентом воздуха, хотя обычно они присутствуют в относительно небольших количествах. Природными источниками пыли являются действующие вулканы, ветровая эрозия почв, биологические процессы (пыльца растений), лесные пожары, выносы с поверхностей морей и океанов, а также космическая пыль.

В воздухе содержатся также микроорганизмы (бактерии, вирусы, плесневые грибки и др.). Патогенные микроорганизмы среди них встречаются редко и в ничтожных количествах.

Все другие соединения, изменяющие естественный состав атмосферы, попадающие в воздух из различных источников (в основном антропогенного происхождения), классифицируются как загрязнители.

Основными источниками загрязнения атмосферного воздуха являются:

- промышленность (производство энергии, чёрная и цветная металлургия, химическая и нефтехимическая промышленность, предприятия по производству строительных материалов, горнодобывающая промышленность);
- транспорт.

В зависимости от источника и механизма образования различают *первичные и вторичные загрязнители воздуха*. *Первичные* представляют собой химические вещества, попадающие непосредственно в воздух из стационарных или подвижных источников. *Вторичные* образуются в результате взаимодействия в атмосфере первичных загрязнителей между собой и с присутствующими в воздухе веществами (кислород, озон, аммиак, вода) под действием ультрафиолетового излучения. Часто вторичные загрязнители, например, вещества группы пероксиацетилнитратов (ПАН), гораздо токсичнее первичных загрязнителей воздуха. Большая часть присутствующих в воздухе твёрдых частиц и аэрозолей является вторичными загрязнителями.

С учётом токсичности и потенциальной опасности загрязнителей, их распространенности и источников эмиссии они были разделены условно на несколько групп:

- 1) основные (критериальные) загрязнители атмосферы – оксид углерода, диоксид серы, оксиды азота, углеводороды, твёрдые частицы и фотохимические оксиданты;
- 2) полициклические ароматические углеводороды (ПАУ);
- 3) следы элементов (в основном металлы);
- 4) постоянные газы (диоксид углерода, фторхлорметаны и др.);
- 5) пестициды;
- 6) абразивные твёрдые частицы (кварц, асбест и др.);
- 7) разнообразные загрязнители, оказывающие многостороннее действие на организм (нитрозамины, озон, полихлорированные бифенилы (ПХБ), сульфаты, нитраты, альдегиды, кетоны и др.).

2.2. СТАНДАРТЫ КАЧЕСТВА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Для сохранения чистоты атмосферы необходим тщательный и действенный контроль степени загрязнения воздуха. *Степень загрязнения атмосферного воздуха* сильно колеблется во времени и пространстве и определяется следующими факторами:

- особенностями источников эмиссии загрязнителей (тип источника, природа и свойства загрязняющих воздух веществ, объём выброса);
- влиянием метеорологических и топографических факторов (направление и скорость ветра, температурные инверсии, атмосферное давление, влажность воздуха, рельеф местности и расстояние до источника загрязнения).

Для борьбы с загрязнением атмосферного воздуха необходимы стандарты качества воздуха (в нашей стране – предельно допустимые концентрации ПДК), на базе которых осуществляются все мероприятия по сохранению чистоты окружающей среды. Наличие стандартов качества воздуха позволяет направлять усилия по оздоровлению атмосферного воздуха более рационально, т.е. на мероприятия в тех регионах, где уровень загрязнений воздуха превышает ПДК.

Список основных нормативных документов, отражающих стандарты качества атмосферного воздуха, приведен в прил. 1.

Для санитарной оценки воздушной среды используют следующие виды предельно допустимых концентраций:

- ПДК_{рз} – предельно допустимая концентрация вредного вещества в воздухе рабочей зоны, выражаемая в мг/м³ (в воздухе рабочей зоны определяют ПДК_{мр.рз} и ПДК_{сс.рз});
- ПДК_{мр.рз} – максимальная разовая концентрация вредного вещества в воздухе рабочей зоны (мг/м³);
- ПДК_{сс.рз} – среднесменная предельно допустимая концентрация вредного вещества в воздухе рабочей зоны (мг/м³);
- ПДК_{нп} – предельно допустимая концентрация вредного вещества на территории промышленного предприятия (обычно принимается ПДК_{нп} = 0,3 ПДК_{рз});
- ОБУВ – ориентировочно безопасные уровни воздействия (для химических веществ, на которые ПДК не установлены, должны пересматриваться через каждые два года с учётом накопления данных о здоровье работающих или заменяться ПДК);
- ВДК_{рз} – временно допустимая концентрация химического вещества в воздухе рабочей зоны (временный отраслевой норматив на 2–3 года);
- ОДК_{рз} – ориентировочно допустимая концентрация химического вещества в воздухе рабочей зоны;
- ПДК_{нп} – предельно допустимая концентрация вредного вещества в атмосферном воздухе населённого пункта (в воздухе населённых мест определяют ПДК_{мр} и ПДК_{сс});
- ПДК_{мр} – максимальная разовая концентрация вредного вещества в воздухе населённых мест (мг/м³);
- ПДК_{сс} – среднесуточная предельно допустимая концентрация вредного вещества в воздухе населённых мест (мг/м³).

При установлении ПДК_{рз} и ПДК_{нп} учитывается различный характер воздействия вещества на человека в условиях производства и в населённом месте. При определении воздействия вещества в рабочей зоне находятся практически здоровые, взрослые люди, и время воздействия ограничено протяжённостью рабочего дня и рабочим стажем. При определении же ПДК_{нп} учёту подлежат иные факторы; принимается во внимание, что вещество воздействует круглосуточно и в течение всей жизни на всех людей (взрослых и детей, здоровых и больных). Поэтому для одного и того же загрязнителя ПДК_{рз} в десятки и даже сотни раз выше, чем ПДК_{нп}.

Схематично классификация ПДК вредных веществ в воздушной среде показана на рис. 2.1.

Атмосферные загрязнители по классификации вредных веществ по степени токсичности и опасности относятся к четырём классам опасности:

1-й класс – чрезвычайно опасные (бенз(а)пирен, свинец и его соединения);

2-й класс – высокоопасные (NO₂, H₂S, HNO₃);

3-й класс – умеренно опасные (пыль неорганическая, сажа, SO₂);

4-й класс – малоопасные (бензин, СО).

Оценка качества атмосферного воздуха основана на сравнении фактически измеренной концентрации с ПДК.

При одновременном присутствии нескольких загрязняющих веществ, обладающих эффектом суммации, их безразмерная концентрация X не должна превышать единицу:

$$X = \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{\text{ПДК}_i} \leq 1.$$

Чем больше кратность превышения ПДК, тем хуже качество воздуха. Чем выше безразмерный показатель X для веществ с аддитивными действиями, тем хуже качество воздуха.

На практике в воздухе имеется, как правило, несколько загрязняющих веществ. Поэтому для оценки качества воздуха применяется комплексный показатель I – индекс загрязнения атмосферы (ИЗА), который равен сумме нормированных по ПДК и приведённых к концентрации диоксида серы средних содержаний загрязняющих веществ.

Для одного вещества

$$I = \left(\frac{\bar{c}}{\text{ПДК}_{\text{сс}}} \right)^k,$$

где \bar{c} – средняя за год концентрация, мг/м³; ПДК_{сс} – среднесуточная ПДК, мг/м³, в случае отсутствия вместо неё принимается ПДК_{мр} или ОБУВ; $k = 1,7$ (класс опасности 1); $k = 1,3$ (класс опасности 2); $k = 1,0$ (класс опасности 3); $k = 0,9$ (класс опасности 4).

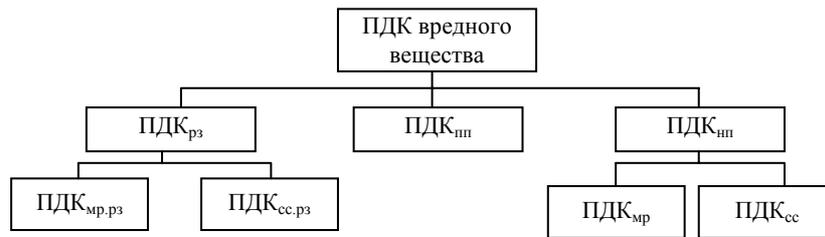


Рис. 2.1. Классификация ПДК вредных веществ в воздухе

| Класс экологического загрязнения атмосферы | <i>I</i> |
|--|----------|
| Норма | <5 |
| Риск | 5 – 8 |
| Кризис | 8 – 15 |
| Бедствие | >15 |

Рис. 2.2. Шкала экологического состояния атмосферы

Для нескольких веществ

$$I = \sum_{i=1}^n I_i = \sum_{i=1}^n \left(\frac{c_i}{\text{ПДК}_{\text{сс}}} \right)^{k_i}$$

Классы экологического состояния атмосферы определяют по четырёхбальной шкале (рис. 2.2), где класс нормы соответствует уровню загрязнения ниже среднего по шкале, класс риска равен среднему уровню, класс кризиса выше среднего уровня. Ранжирование экологического состояния атмосферы по классам осуществляется через расчёт комплексного индекса загрязнения атмосферы.

В нашей стране осуществляется постоянный санитарный контроль за соблюдением ПДК токсичных веществ в воздухе рабочей зоны и атмосфере и предельно допустимых выбросов (ПДВ) промышленных предприятий, проводимые химиками санитарно-эпидемиологических станций (СЭС) и санитарно-гигиенических лабораторий промышленных предприятий.

2.3. ОРГАНИЗАЦИЯ НАБЛЮДЕНИЙ ЗА УРОВНЕМ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ. ОТБОР ПРОБ ВОЗДУХА

Правила организации наблюдений за уровнем загрязнения атмосферы в городах и населённых пунктах изложены в соответствии с ГОСТ 17.2.3.01–86, а также с руководством по контролю загрязнения атмосферы РД 52.04.186–89.

Наблюдения за уровнем загрязнения атмосферы осуществляется на постах. Постом наблюдения является выбранное место (точка местности), на котором размещают павильон или автомобиль, оборудованные соответствующими приборами.

Устанавливаются посты наблюдений трёх категорий: стационарные, маршрутные, передвижные (подфакельные). Стационарный пост предназначен для обеспечения непрерывной регистрации содержания загрязняющих веществ или регулярного отбора проб воздуха для последующего анализа.

Маршрутный пост предназначен для регулярного отбора проб воздуха, когда невозможно установить стационарный пост или необходимо более детально изучить состояние загрязнения воздуха в отдельных районах, например в новых жилых районах.

Передвижной (подфакельный) пост предназначен для отбора проб поддымовым (газовым) факелом с целью выявления зоны влияния данного источника промышленных выбросов.

Число постов и их размещение определяется с учётом численности населения, площади населённого пункта и рельефа местности, а также развития промышленности, сети магистралей с интенсивным транспортным движением и их расположением по территории города, рассредоточенности мест отдыха и курортных зон.

Одновременно с отбором проб воздуха определяют следующие метеорологические параметры: направление и скорость ветра, температуру воздуха, состояние погоды и подстилающей поверхности.

Перечень веществ для измерения на стационарных, маршрутных постах и при подфакельных наблюдениях устанавливается на основе сведений о составе и характере выбросов от источника загрязнения в городе и метеорологических условий рассеивания примесей. Определяются вещества, которые выбрасываются предприятиями города, и оценивается возможность превышения ПДК этих веществ. В результате составляется список приоритетных веществ, подлежащих контролю в первую очередь. Как правило, на опорных стационарных постах организуются наблюдения за содержанием основных загрязняющих веществ: пыли, диоксида серы, оксида углерода, оксида и диоксида азота, а также за специфическими веществами, которые характерны для промышленных выбросов многих предприятий данного города (населённого пункта).

При определении приземной концентрации примеси в атмосфере отбор проб и измерение концентрации примеси проводятся на высоте 1,5...3,5 м от поверхности земли. Продолжительность отбора проб воздуха для

определения среднесуточных концентраций загрязняющих веществ при дискретных наблюдениях по полной программе составляет 20...30 мин, при непрерывном отборе – 24 ч. Продолжительность метеорологических наблюдений составляет 10 мин.

В г. Тамбове существуют три стационарных поста наблюдения: на территории областной больницы (юго-восточная часть города), в западной части города и на территории кардиологического санатория (южная часть города). Планируется открытие четвертого стационарного поста наблюдения в северной части города. Контроль состояния загрязнения атмосферного воздуха в г. Тамбове осуществляется по следующим примесям: пыль, диоксид серы, оксид углерода, диоксид азота, оксид азота, фенол, аммиак.

В табл. 2.1 приведены характеристики загрязнения атмосферы в г. Тамбове за июнь 2009 г. Из полученных результатов следует, что загрязнённость воздуха диоксидом серы, диоксидом азота, оксидом азота, аммиаком, фенолом не превышает предельно допустимых норм. Однако уровень загрязнённости атмосферы в июне по сравнению с маем повысился по фенолу, оксиду азота, аммиаку. По остальным ингредиентам остался без изменения. Анализ метеорологических наблюдений показал, что в июне 2009 г. среднемесячная температура воздуха составила 20 °С, что на 1 °С выше нормы. Сумма осадков за месяц составила 87 мм. Кислотность атмосферных осадков находилась в пределах рН = 4,29...6,30. Среднемесячная величина гамма фона составила 13 мкр/ч.

Существенным этапом санитарно-химических исследований воздушной среды рабочей зоны является отбор пробы воздуха для определения содержания микропримесей токсичных соединений. Результаты самого точного и тщательно выполненного анализа теряют смысл в случае неправильной подготовки к отбору пробы и неверного его выполнения. Поэтому при разработке методов контроля этому этапу уделяют большое внимание. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны предприятий народного хозяйства изложены в соответствии с ГОСТ 12.1.005–88. Стандарт устанавливает общие санитарно-гигиенические требования к показателям микроклимата и допустимому содержанию вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны подлежит систематическому контролю для предупреждения возможности превышения предельно допустимых концентраций – максимально разовых рабочей зоны (ПДК_{мр.рз}) и среднесменных рабочей зоны (ПДК_{сс.рз}).

Пробы воздуха следует отбирать на местах постоянного и временного пребывания работающих, при характерных производственных условиях с учётом особенностей технологического процесса (непрерывный, периодический), температурного режима, количества выделяющихся химических веществ; физико-химических свойств контролируемых веществ, их агрегатного состояния в воздухе, летучести, давления паров и возможности их превращения (окисление, гидролиз, деструкция и др.); температуры и влажности окружающей среды; класса опасности и биологического действия химического соединения.

При наличии в воздухе нескольких химических веществ или сложных многокомпонентных смесей неизвестного состава необходимо предварительно провести идентификацию смесей и определить приоритетные – наиболее опасные и характерные компоненты, на которые следует ориентироваться при оценке состояния воздушной среды.

2.1. Характеристики загрязнения атмосферы

| Определяемая примесь | ПДК, мг/м ³ | | Число наблюдений | | Приземная среднемесячная концентрация мг/м ³ | Максимальная концентрация, где наблюдалась, направление и скорость ветра |
|----------------------|------------------------|----------------|------------------|----------|---|--|
| | максимальная разовая | среднесуточная | всего | выше ПДК | | |
| Пыль неорганическая | 0,15...0,5 | 0,05...0,15 | 225 | 1 | 0,2 | 0,6 мг/м ³ ПНЗ № 1, Ю 2 м/с |
| Диоксид серы | 0,5 | 0,05 | 225 | 0 | 0,005 | 0,011 мг/м ³ ПНЗ № 3, С 2 м/с |
| Оксид углерода | 5 | 3 | 225 | 3 | 2,0 | 7,0 мг/м ³ ПНЗ № 3, Ю 2 м/с |
| Диоксид азота | 0,085 | 0,04 | 225 | 0 | 0,05 | 0,13 мг/м ³ ПНЗ № 3, С 2 м/с |
| Оксид азота | 0,6 | 0,06 | 75 | 0 | 0,02 | 0,04 мг/м ³ ПНЗ № 3, ЮЗ 5 м/с |
| Фенол | 0,01 | 0,003 | 150 | 0 | 0,003 | 0,007 мг/м ³ ПНЗ № 1, СВ 5 м/с |
| Аммиак | 0,2 | 0,04 | 150 | 0 | 0,03 | 0,07 мг/м ³ ПНЗ № 1, СЗ 6 м/с |

* Данные представлены Тамбовским областным центром по гидрометеорологии и экологическому мониторингу.

При одновременном содержании в воздухе рабочей зоны нескольких вредных веществ одностороннего действия сумма отношений фактических концентраций каждого из них в воздухе к их ПДК не должна превышать единицы.

Контроль за соблюдением ПДК_{мр,рз} и ОБУВ проводят при непрерывном или последовательном отборе в течение 15 мин в любой точке рабочей зоны при условии достижения предела обнаружения определяемого вещества. Если предел обнаружения метода анализа даёт возможность в течение 15 мин отобрать не одну, а несколько проб воздуха, то нужно определить среднее значение из результатов отобранных проб за указанный период времени. Если данным методом невозможно обнаружить вещество на уровне 0,5 ПДК_{мр} за 15 мин, допускается увеличение продолжительности отбора проб до 30 мин.

Если стадия технологического процесса настолько коротка, что нельзя отобрать в одну пробу необходимое для анализа количество вещества, то отбор проб в эту же концентрационную трубку (фильтр) или поглотительный прибор необходимо продолжить при повторении операции.

При санитарно-гигиенических исследованиях производственной атмосферы с длительными стадиями технологического процесса отбор проб необходимо проводить с учётом начала, середины и конца процесса, а также с учётом продолжительности выделения наибольшего количества токсичных веществ.

Для получения достоверных результатов при санитарно-химических исследованиях воздушной среды в любой точке на каждой стадии технологического процесса или отдельной операции должно быть последовательно отобрано не менее пяти проб воздуха. Вычисляют среднее арифметическое значение (концентрация c , мг/м³) и доверительный интервал (ε , %):

$$c = (c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5) / 5;$$

$$\varepsilon = (c_{\max} - c_{\min}) \cdot 75 / c,$$

где c_1, \dots, c_5 – концентрация в отдельных пробах; c_{\max} – максимальная концентрация в отобранных пробах; c_{\min} – минимальная концентрация в отобранных пробах.

Если полученное значение доверительного интервала равно или меньше 25 %, то значение средней арифметической считается достоверным. Если вычисленный доверительный интервал превышает 25 %, должны быть отобраны дополнительные пробы.

Полученный результат сравнивают с величинами ПДК_{мр,рз}, приведёнными в ГОСТ 12.1.005–88 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны», ГН 2.2.5.1313–03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны», ГН 2.2.5.1314–03 «Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

Выбор мест отбора проб воздуха. В новых или ранее неизученных в гигиеническом плане производствах, воздушная среда, которая может загрязняться токсическими веществами, санитарный контроль следует проводить преимущественно на всех рабочих местах с постоянным и временным пребыванием работающих.

На основе данных по исследованию загрязнённости воздуха рабочей зоны в комплексе с данными по оценке технологического процесса, оборудования, вентиляционных устройств определяют наиболее неблагоприятные в санитарно-гигиеническом отношении рабочие места, на которых в дальнейшем отбирают пробы воздуха.

Санитарный контроль загрязнений воздушной среды осуществляют выборочно на отдельных рабочих местах, стадиях или операциях, если на обследуемом участке, характеризующемся постоянством технологического процесса, достаточно идентичное оборудование или одинаковые рабочие места, на которых выполняют одни и те же операции. При этом отбор проб следует проводить на рабочих местах, расположенных в центре и по периферии помещения или на открытой площадке с оборудованием. При выборе точек отбора проб основное внимание следует уделять рабочим местам по основным профессиям.

Пробы отбирают с учётом технологических операций, при которых возможно наибольшее выделение в воздух рабочей зоны вредных веществ, например: у аппаратуры и агрегатов в период наиболее активных химических и термических процессов (электрохимических, пиролитических и др.); на участках загрузки и выгрузки веществ, затаривания продукции; на участках транспортировки, размола и сушки сыпучих, пылящих материалов; в местах наиболее вероятных источников выделения при перекачке жидкостей и газов (насосные, компрессорные) и др.; в местах отбора технологических проб, необходимых для анализа; на участках, плохо вентилируемых, необходимо проводить санитарно-химический анализ воздуха рабочей зоны на основных местах пребывания работающих в период проведения планового ремонта технологического, санитарно-технического и другого оборудования, если эти операции могут сопровождаться выделением вредных веществ, в период реконструкции, если при этом часть оборудования продолжает эксплуатироваться.

Периодичность отбора проб воздуха для каждого вещества в каждой точке устанавливают в зависимости от характера технологического процесса (непрерывного, периодического), класса опасности и характера биологического действия производственной среды, уровня загрязнения, времени пребывания обслуживающего персонала на рабочем месте.

При возможном поступлении в воздух рабочей зоны производственных помещений вредных веществ с односторонним механизмом действия пробы следует отбирать с применением систем автоматических приборов. При отсутствии приборов непрерывного контроля при согласовании с органами санитарного надзора до-

пускается в качестве временной меры периодический отбор проб воздуха для определения вещества с остронаправленным механизмом действия. Для остальных веществ *периодичность контроля следует устанавливать в зависимости от класса опасности вредного вещества*: для веществ I класса опасности – не реже одного раза в 10 дней; для веществ II класса – не реже одного раза в месяц; для веществ III и IV классов – не реже одного раза в квартал.

В зависимости от конкретных условий производства периодичность контроля может быть изменена по согласованию с санитарно-эпидемиологической службой.

Контроль за соблюдением среднесменных концентраций предусмотрен для веществ, которые имеют соответствующий норматив – ПДК_{сс,рз} для характеристики уровня среднесменных концентраций, воздействующих на рабочих одной профессиональной группы, необходимо провести обследование не менее пяти человеко-смен. Среднесменную концентрацию в зоне дыхания работающих измеряют приборами индивидуального контроля при непрерывном или последовательном отборе проб воздуха в течение всей смены или не менее 75 % её продолжительности.

Продолжительность отбора одной пробы и число проб за смену зависят от методики и концентрации токсического вещества в воздухе. В некоторых случаях среднесменную концентрацию c_{cc} (мг/м³) вычисляют по результатам разовых измерений на отдельных местах пребывания рабочих с учётом хронометражных данных и рассчитывают по формуле:

$$c_{cc} = (c_1 t_1 + c_2 t_2 + \dots + c_n t_n) / (t_1 + t_2 + \dots + t_n),$$

где c_1, c_2, c_n – среднеарифметические значения разовых измерений концентраций вредных веществ на отдельных стадиях технологического процесса, мг/м³; t_1, t_2, t_n – продолжительность отдельных стадий технологического процесса, мин.

В настоящее время для измерения среднесменных концентраций химических веществ разработано новое устройство – пассивный дозиметр.

Выбор способа отбора обычно определяется природой анализируемых веществ, наличием сопутствующих примесей и другими факторами. Для обоснованного выбора способа отбора проб необходимо иметь чёткое представление о возможных формах нахождения токсических примесей в воздухе. Микропримеси вредных веществ в воздухе могут находиться в виде *газов* (аммиак, дивинил, озон и др.), в виде *паров* – преимущественно вещества, представляющие собой жидкость с температурой кипения до 230 – 250 °С (ароматические хлорированные и алифатические углеводороды, низшие ациклические спирты, кислоты и др.), а также некоторые *твёрдые вещества*, обладающие высокой летучестью (йод, нафталин, фенол). Иногда вещества могут находиться в воздухе одновременно в виде *паров* и *аэрозолей*. Это преимущественно жидкости с высокой температурой кипения (дибутилфталат, диметилтерефталат, капролактан и др.). Попадая в воздух, их пары конденсируются с образованием аэрозоля конденсации.

Аэрозоли конденсации образуются также при некоторых химических реакциях, приводящих к появлению новых жидких или твёрдых фаз. Например, при взаимодействии триоксида серы (серного ангидрида) с влагой образуется туман серной кислоты; тетрагидрид титана с влагой воздуха образует туман диоксида титана; аммиак и хлороводород образуют туман хлорида аммония. Конденсационное происхождение имеют также аэрозоли, образующиеся при сварочных работах и других высокотемпературных процессах, сопровождающихся расплавлением и испарением металлов. Например, свинец, поступающий в воздушную среду в виде паров при нагреве свинца и его сплавов до температуры выше 400 °С, в воздухе рабочей зоны находится в виде аэрозоля конденсации.

Наряду с аэрозолями конденсации в различных производственных процессах (например, при механическом измельчении твёрдых веществ и распылении жидкостей) образуются аэрозоли дезинтеграции с более грубой дисперсностью. Причём при значительной летучести дисперсной фазы аэрозоля возможно одновременное присутствие аэрозоля и паров (пультверизационная окраска изделий).

Правильное установление агрегатного состояния вредного вещества в воздухе способствует правильному выбору фильтров и сорбентов и уменьшению погрешности определения, связанной с пробоотбором.

При проведении санитарно-химических исследований на производстве пробы воздуха отбирают преимущественно аспирационным способом путём пропускания исследуемого воздуха через поглотительную систему (жидкая поглотительная среда, твёрдые сорбенты или фильтрующие материалы). Минимальная концентрация вещества, поддающаяся чёткому и надёжному определению, зависит от количества отбираемого воздуха. Аспирация излишних объёмов воздуха приводит к неоправданным потерям рабочего времени, при недостаточном объёме воздуха снижается точность анализа, а иногда вообще оказывается невозможным проведение количественных определений.

Оптимальный объём воздуха V , необходимый для определения токсической примеси с заданной точностью, можно рассчитать по следующей формуле:

$$V = aV_0 / V_n K C_{\text{ПДК}},$$

где a – нижний предел обнаружения в анализируемом объёме пробы, мкг; V_0 – общий объём пробы, см³; V_n – объём пробы, взятой для анализа, см³; $C_{\text{ПДК}}$ – предельно допустимая концентрация, мг/м³; K – коэффициент, соответствующий долям ПДК (1/4, 1/2, 1 ПДК и т.д.).

2.4. АППАРАТУРА И МЕТОДИКИ ОТБОРА ПРОБ

Процедура отбора проб воздушной среды, в общем случае, включает создание потока воздуха через пробоотборное устройство (с помощью побудителей расхода), измерение расхода воздуха (расходомеры), фиксацию анализируемых ингредиентов пробы внутри пробоотборного устройства.

Для удобства отбора проб в производственных условиях широко применяют аспирационные устройства, включающие побудитель расхода, расходомерное устройство, позволяющие отбирать вещества в различном агрегатном состоянии. Аспирационные устройства подразделяют в зависимости от следующих факторов:

- 1) расхода воздуха – на малорасходные и высокорасходные;
- 2) источника энергии – на сетевые, аккумуляторные, универсальные и ручные;
- 3) объекта отбора проб – на устройства для газовых и аэродисперсных примесей;
- 4) степени автоматизации программы работ – на аспираторы ручного управления, при использовании которых начало и режим отбора пробы фиксируются оператором; полуавтоматические, работа которых прекращается по достижении заданного времени или объёма пропущенного воздуха; автоматические, работающие без вмешательства оператора;

5) количества одновременно отбираемых проб – на одноканальные и многоканальные;

6) условий эксплуатации – на стационарные, переносные, а также индивидуальные пробоотборники.

Для создания потока воздуха через пробоотборные устройства используются ручные и водяные аспираторы, а также различные типы электромеханических аспираторов. Среди ручных аспираторов весьма распространены пружинные мхи с известным объёмом, резиновые груши, ручные насосы (поршневые и беспоршневые), откалиброванные шприцы различной вместимостью, газовые пипетки. В качестве водяных аспираторов обычно используют специальные соизмеренные стеклянные ёмкости, заполненные водой, выполняющие роль рабочего тела.

В электромеханических аспирационных устройствах для отбора проб воздуха рабочей зоны используют ротационные воздуходувки и диафрагменные насосы. *Ротационные воздуходувки* отличаются малыми габаритами и массой, которые меньше, чем у аналогичных поршневых насосов. В корпусе воздуходувки вращается ротор со вставленными в пазы лопастями, которые при вращении ротора прижимаются к внутренним стенкам корпуса и обеспечивают всасывание воздуха. Применение ротационных воздуходувок весьма ограничено в связи со сложностью регулирования производительности в широких пределах, кроме того, они создают сильный шум при работе.

Простыми и экономичными побудителями расхода воздуха являются *диафрагменные насосы*. В простейшем виде такой насос подобен поршневому насосу, в котором поршень заменён пульсирующей диафрагмой. Единственными движущимися деталями, находящимися в соприкосновении с перекачиваемой средой, являются диафрагма и клапаны. В связи с простой конструкцией и отсутствием быстроизнашивающихся деталей диафрагменные насосы наиболее надёжны в эксплуатации. По основным технико-экономическим показателям (масса, рабочее давление, производительность) диафрагменные насосы превосходят широко распространённые плунжерные и поршневые насосы или равноценные. Кроме того они дешевле.

Диафрагменные насосы более долговечны в эксплуатации, так как срок службы диафрагм намного превышает эксплуатационные данные уплотняющих элементов поршневых насосов.

Расходом вещества обычно называют массу или объём вещества, проходящие через определённое сечение канала в единицу времени. Приборы или комплекты приборов, определяющие расход вещества в единицу времени, называют *расходомерами*. Расходомер может быть снабжен счётчиком, показывающим массу или объём вещества, прошедшего через прибор за какой-либо промежуток времени. В зависимости от принципа действия расходомеры бывают переменного перепада давления и постоянного перепада давления.

В основу принципа действия расходомеров *переменного перепада давления* положено измерение перепада давления на местном сужении (сопротивлении), введённом в поток. При протекании вещества через сужение средняя скорость потока увеличивается, и часть потенциальной энергии давления переходит в кинетическую энергию. В результате статическое давление потока после сужения уменьшается, т.е. возникает перепад давления. Если измерить давление до сужения и непосредственно за ним, то разность давлений будет зависеть от скорости потока, а следовательно, и от расхода.

В комплект расходомера переменного перепада давления входят сужающее устройство, дифференциальный манометр (дифманометр) и вторичный прибор для передачи результатов на расстояние. В качестве сужающих устройств применяют нормальные диафрагмы, сопла и трубы Вентури, сегментные диафрагмы и др. Дифманометры, предназначенные для измерения расхода, делятся по принципу действия на *поплавковые, кольцевые, мембранные, сильфонные, кольцевые* и др.

Принцип действия расходомеров *постоянного перепада давления* основан на зависимости от расхода вещества вертикального перемещения тела (поплавка), изменяющего при этом площадь проходного отверстия прибора так, что перепад давления по обе стороны поплавка остаётся постоянным. Из этого типа расходомеров наибольшее распространение получили ротаметры и поплавковые расходомеры. *Ротаметры* – расходомеры с поплавком, перемещающимся вдоль длинной конической трубы. При изменении положения поплавка проход-

ное сечение между ним и внутренней стенкой конической трубки изменяется, что ведёт к изменению скорости потока в проходном сечении, а следовательно, к изменению перепада давления на поплавке. Перемещение поплавка продолжается до тех пор, пока перепад давлений не станет равным массе поплавка. Каждому значению расхода среды, проходящему через ротаметр при определённой плотности и кинематической вязкости, соответствует вполне определённое положение поплавка.

Для *поплавковых расходомеров* характерен поплавок обычной конической формы, перемещающийся внутри отверстия. Их характерными особенностями являются дистанционная (электрическая или пневматическая) передача положения поплавка, незначительный ход поплавка, обычно не превосходящий его диаметр.

Кроме того, к наиболее распространённым расходомерам относятся газовые счётчики («газовые часы»), обеспечивающие наибольшую точность измерения. Погрешность измерения объёма пропущенного воздуха для газового барабанного счетчика ГСБ-4 не превышает 1 %.

Фиксация анализируемых ингредиентов пробы внутри пробоотборного устройства производится чаще всего с использованием методов обогащения (концентрирования) определяемых веществ, которые различаются при анализе аэрозолей и при анализе газо- и парообразных примесей.

Основным методом концентрирования проб при анализе аэрозолей являются механическая фильтрация воздушного потока через инерционные преграды (аэрозольные фильтры типа АФА, фильтры из ткани Петрянова, пористые фильтры Шотта и др.).

Для *гравиметрического определения* концентрации аэрозолей и твёрдых частиц применяют фильтры АФА-ВП, изготовленные из тонковолокнистого перхлорвинилового волокна. Фильтры имеют небольшую массу и гидрофобны.

Для *химического (реактнного) анализа* аэрозолей предназначены фильтры ЛФА-ХП, изготовленные из трёх видов ультратонких волокон; способ извлечения адсорбированных веществ с фильтров представлен в табл. 2.2.

При отборе проб фильтры закрепляют в специальных фильтродержателях, в которых диаметр выреза соответствует рабочей поверхности фильтра. Фильтры могут быть использованы при температуре окружающей среды от -200 до $+150$ °С и скорости аспирации до 140 $\text{дм}^3/\text{мин}$ (фильтры АФА-ВП-20).

За рубежом в основном применяют фильтры из *стекловолокна*. Они также малогигроскопичны, устойчивы ко всем реагентам и выдерживают нагрев до 500 °С. Фильтры могут быть использованы как для гравиметрического, так и для химического анализа.

Для фильтрации различных сред, в том числе воздуха, используют наряду с фильтрами из стеклоткани *мембранные фильтры* марки «Синпор» (Чехия) и марки «Сарториус» (Германия). Их изготавливают из нитроцеллюлозы и других полимерных материалов. Структуру фильтра образует многослойная система «Каморок» высокой пористости, дающая возможность весьма эффективно задерживать даже мельчайшие частицы вещества, распылённые в дисперсионной среде. При фильтрации газов эффективность мембранного фильтра значительно повышается благодаря электростатическим силам и инерции самих частиц. Фильтры «Синпор» выдерживают температуру от -80 до $+80$ °С и выше.

Главными достоинствами мембранных фильтров являются:

- 1) механическая прочность и упругость (эластичность);
- 2) крайне малая масса ($2 - 6$ $\text{мг}/\text{см}^2$);
- 3) незначительная гигроскопичность;
- 4) задерживание улавливаемых частиц аэрозоля преимущественно на поверхности фильтра в таком физическом и химическом состоянии, в каком они находятся в атмосфере;
- 5) широкий диапазон рабочих температур;

2.2. Способы извлечения адсорбированных веществ с фильтров

| Марка фильтра | Материал | Способ извлечения |
|---------------|------------------|-------------------------|
| АФА-ХА | Ацетил целлюлоза | Сожжение в смеси кислот |
| АФА-ХП | Перхлорвинил | Растворение в кислоте |
| АФА-ХС | Полистирол | Растворение в щёлочи |

6) устойчивость к агрессивным средам;

7) лёгкость минерализации и растворения в некоторых веществах.

Перед использованием фильтров для гравиметрического определения запылённости их предварительно выдерживают в сушильном шкафу 6 ч при $70...80$ °С. При сжигании фильтров необходима осторожность, так как фильтры из нитроцеллюлозы отличаются большой горючестью.

При концентрировании газо- и парообразных ингредиентов воздушных проб применяют: адсорбцию, абсорбцию, хемосорбцию, криогенное улавливание. Наибольшее распространение получил первый способ, при котором анализируемые вещества поглощаются на поверхности твёрдого сорбента (силикагеля, молекулярных сит, активного угля, графитированной сажи, полимерного сорбента и др.). После сорбции (концентрирования) уловленные ингредиенты воздушной пробы удаляют с поверхности адсорбента нагреванием концентрата в токе инертного газа или воздуха и направляют на анализ; при необходимости термическую десорбцию заменяют растворением сконцентрированных веществ в малом объёме растворителя.

Для отбора химических веществ из воздуха используют различные типы сорбционных устройств (коллекторы). Они различаются материалом, из которого изготовлены, формой и размером. Для изготовления коллекторов следует использовать материалы, которые не сорбируют химические вещества. Так, для отбора высокополярных соединений рекомендуется применять коллекторы из нержавеющей стали, тефлона, полированного алюминия, стекла пирекс. Не рекомендуется для изготовления коллекторов поливинилхлорид, полиуретан и резина. Форма коллекторов зависит от количества применяемого сорбента и техники последующей десорбции поглощённых веществ из сорбента.

Для отбора паров веществ различной химической природы наибольшее распространение получили прямые сорбционные трубки различных размеров, изготовленные из стекла. Самый простой вид сорбционных трубок представлен на рис. 2.3.

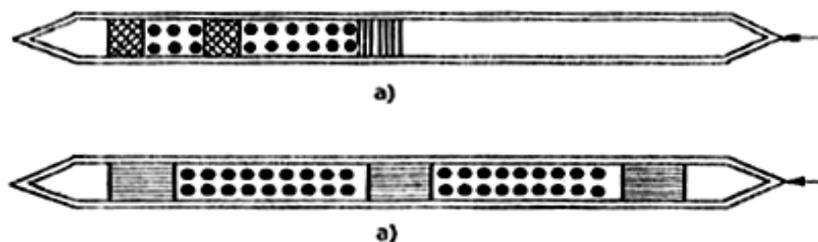


Рис. 2.3. Сорбционные трубки с активным углём для отбора проб

Аэродинамическое сопротивление трубки не должно превышать 1 мм рт. ст. при скорости потока воздуха 1 дм³/мин. При необходимости увеличения скорости отбора проб воздуха рекомендуются сорбционные трубки большего размера и с соответственно большим количеством сорбента.

В зависимости от предполагаемой концентрации пробы и от вида вредного вещества выбирают количество, тип сорбента и конструкцию индикаторной трубки.

Отбор проб в растворы осуществляют аспирацией исследуемого воздуха через поглотительный сосуд (абсорбер) с каким-либо растворителем (органические растворители, кислоты, спирты, вода и др.). Скорость пропускания воздуха может меняться в широких пределах – 0,1...100 дм³/мин.

Полнота поглощения зависит от многих факторов, в том числе от конструкции поглотительных сосудов. Абсорберы, широко используемые в практике санитарного контроля, представлены на рис. 2.4 – 2.6. Наибольшее распространение получили абсорберы со стеклянными пористыми пластинками, поглотительные сосуды Рихтера, Зайцева.

Для физической абсорбции важно, чтобы поверхность соприкосновения фаз была наибольшей. В поглотителях с пористой пластинкой этот эффект достигается за счёт уменьшения пузырьков воздуха при прохождении его через пористый фильтр, вследствие чего увеличивается контакт воздуха с раствором, а скорость аспирации воздуха может быть повышена до 3 дм³/мин.

Увеличение поверхности контакта может быть достигнуто также в результате увеличения длины пути прохождения пузырьков воздуха через раствор. Так, в поглотительных сосудах Зайцева высота столба растворителя составляет около 10 см. Однако предельная скорость просасывания воздуха через такой поглотитель не превышает 0,5...0,6 дм³/мин.

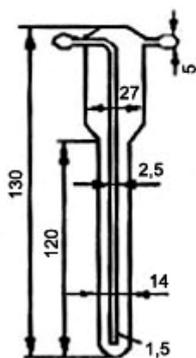


Рис. 2.4. Поглотительный сосуд Зайцева

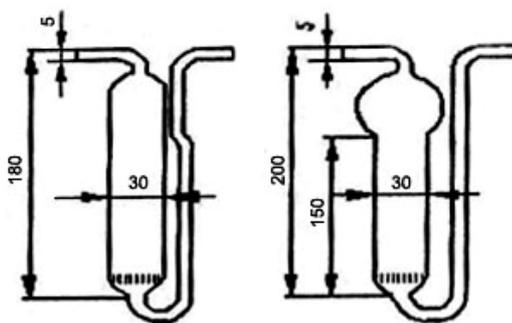


Рис. 2.5. Поглотительные сосуды с пористой пластиной

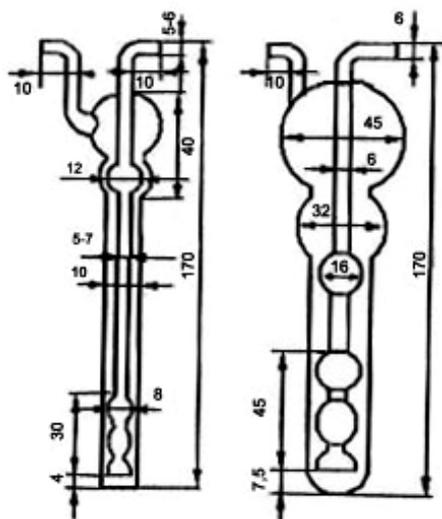


Рис 2.6. Поглощительные сосуды Рихтера

При отборе проб в поглощительные сосуды Рихтера, в которых используют «эффект эжекции», скорость аспирации воздуха может достигать 100 дм³/мин.

Более эффективным является поглощение, основанное на химических реакциях исследуемых веществ с поглощительной жидкостью или с твёрдым сорбентом (хемосорбция). Например, для поглощения аммиака и аминов применяют разбавленную серную кислоту, для поглощения фенола – щелочной раствор (гидрокарбонат натрия).

Отбор проб из воздуха в охлаждаемые ловушки рекомендуется при отборе нестабильных и реакционно-способных соединений (например бенз(а)пирен из выхлопных газов). Отбор проб сводится к пропусканию исследуемого воздуха со скоростью не более 1 дм³/мин через охлаждаемую ловушку с большей поверхностью, например через стальные или стеклянные трубки, заполненные инертным материалом, которые служат для увеличения охлаждающей поверхности. В качестве хладагентов используют смеси лёд–вода (0 °С), лёд–хлорид натрия

(–16 °С), твёрдая уголекислота–ацетон (–80 °С), а также жидкий воздух (–147 °С), жидкий азот (–195 °С), жидкий кислород (–183 °С). Отобранные пробы доставляют в лабораторию охлаждёнными в сосуде Дьюара до той же температуры, при которой проводили отбор, и далее исследуют.

Поскольку при вымораживании примесей из больших объёмов воздуха в ловушке одновременно конденсируются и пары воды, перед ловушкой необходимо помещать осушитель (карбонат калия, фосфорный ангидрид, цеолиты). Осушитель подбирают таким образом, чтобы он задерживал влагу из воздуха и не задерживал исследуемое вещество.

Некоторые типы аспираторов и их характеристики приведены в табл. 2.3.

2.3. Устройства для отбора проб воздуха

| Наименование устройств | Характеристики |
|------------------------|---|
| ОП-221 ТЦ | Аспиратор с программируемым автоматическим отбором проб воздуха. 220/12 В, переносной, со встроенной аккумуляторной батареей, 1 канал 0,2...1 дм ³ /мин, 1 канал – 5...20 дм ³ /мин |
| ОП-412 ТЦ | Аспиратор с программируемым автоматическим отбором проб воздуха. 220/12 В, 2 канала – 1...5 дм ³ /мин, 2 канала – 0,2...1 дм ³ /мин |
| ОП-431 ТЦ | Аспиратор с программируемым автоматическим отбором проб воздуха, 220/12 В, 2 канала – 1...5 дм ³ /мин, 1 канал – 5...20 дм ³ /мин, 1 канал – 0,2...1 дм ³ /мин |
| ОП-442 ТЦ | Аспиратор с программируемым автоматическим отбором проб воздуха. 220/12 В, 2 канала – 5...20 дм ³ /мин, 2 канала – 0,2...1 дм ³ /мин |
| ОП-824 ТЦ | Аспиратор с программируемым автоматическим отбором проб воздуха, 220/12 В, 4 канала – 1...5 дм ³ /мин, 4 канала – 0,2...1 дм ³ /мин |

| | |
|----------------|---|
| ОП-618 ТЦ | Аспиратор с программируемым автоматическим отбором проб воздуха, 220/12 В, 3 канала – 1...5 дм ³ /мин, 3 канала – 0,2...1 дм ³ /мин |
| А-01 | Аспиратор переносной для отбора проб воздуха, 2 канала – 1 дм ³ /мин, 1 канал – до 20 дм ³ /мин |
| ПВП-04 А | Пробоотборник портативный переносной, 20...120 дм ³ /мин |
| ПУ-5 | Пробоотборное устройство для отбора проб воздуха и других газов с целью определения концентрации газо-аэрозольных примесей, 4...100 дм ³ /мин |
| АПВ-4-220 В-40 | Аспиратор 4-канальный, автоматическое отключение после отбора пробы, 220 В, 40...50 дм ³ /мин, погрешность 5 % |
| АПВ-4-12 В-40 | Аспиратор 4-канальный, автоматическое отключение после отбора пробы, 12 В, 40...50 дм ³ /мин, погрешность 5 % |
| АВА-3-240-01С | Аспиратор 3-канальный, автоматическое отключение после отбора пробы, 220 В, по 1 каналу – 80...120 дм ³ /мин, общий расход 240 дм ³ /мин, погрешность 5 % |
| АВА-3-180-01А | Аспиратор 3-канальный, автоматическое отключение после отбора пробы, 12 В, по 1 каналу – 80...120 дм ³ /мин, общий расход 240 дм ³ /мин, погрешность 5 % |
| АВА-1-150-01С | Аспиратор одноканальный, автоматическое отключение после отбора пробы, 220 В, расход от 80 до 150 дм ³ /мин, погрешность 3 % |
| АВА-1-120-01А | Аспиратор одноканальный, автоматическое отключение после отбора пробы, расход от 80 до 150 дм ³ /мин, погрешность 3 %, может работать по автоматической суточной программе |

2.5. СТАНДАРТНЫЕ СМЕСИ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ С ВОЗДУХОМ

В ходе экоаналитических измерений возникает проблема приготовления градуировочных и стандартных смесей вредных веществ с воздухом, которая является сложной задачей. Газоанализаторы и хроматографы необходимо градуировать и контролировать в процессе работы (для проверки линейности динамического диапазона при различных концентрациях), для чего необходим исходный газ. Без таких смесей не обойтись и при исследованиях различных реакций и процессов (например, абсорбции, окисления, восстановления и т.п.), при оценке эффективности сорбентов, поглотительных растворов, катализаторов.

Смеси вредных веществ с воздухом должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) стабильность, т.е. обеспечение концентрации измеряемого компонента в течение длительных периодов времени;
- 2) достаточность количества смеси, довольно много её требуется для градуировки непрерывно действующих газоанализаторов;
- 3) точность определения состава смеси должна быть в три раза выше точности отградуированного прибора. При приготовлении смесей должны использоваться фундаментальные количественные характеристики (масса, температура, давление), источники погрешностей и их значения должны быть точно определены.

Газовые смеси подразделяют на технические, технологические (ТГС), поверочные (ПГС), образцовые (ОГС), эталонные (ЭГС) и государственные стандартные образцы (ГСО).

ТГС применяют в тех случаях, когда не требуется удовлетворения особым метрологическим требованиям, а технологические газовые смеси необходимы для осуществления тонких технологических процессов, при которых решающую роль играет газовый состав.

ПГС – средство сравнения, необходимое при градуировке и поверке рабочих газоанализаторов и установок, при оценке точности аналитических методов. Для приготовления ПГС применяют исходные газы с чистотой основного компонента от 99,9 до 99,95 %.

ОГС служат для поверки образцовых аналитических приборов и адекватного использования в других областях науки и техники. Для приготовления ОГС необходимы исходные газы с чистотой основного компонента не менее 99,99 %.

ЭГС – качественно отличная метрологическая категория ГС, предназначенная для поверки установок высшей точности.

ГСО являются разновидностью стандартных образцов состава вещества, находящихся в газообразном состоянии, и представляют собой меру концентрации. ГСО, содержащие микроконцентрации газов, пока в России практически не выпускают, хотя проводится их разработка.

Для создания смесей, подлежащих хранению и транспортированию, используют серийно выпускаемые поверочные газовые смеси (ПГС) – стандартные образцы состава.

Смеси выпускают в баллонах под давлением, в которых дозированы компоненты смесей в различных соотношениях: O₂, H₂, N₂, SO₂, NH₃, CO, CO₂, CH₄, C₃H₈, фреон-12, фреон-114B2 (в качестве нулевого газа используют гелий, аргон, азот, воздух).

ПГС предназначены для градуировки, аттестации и поверки средств измерений содержания компонентов в газовых средах, аттестации методик выполнения измерений, а также для контроля правильности результатов измерений, выполняемых по стандартизованным или аттестованным методикам.

ПГС получают путём смешивания исходных чистых газов в заданных соотношениях, выпускают две категории ПГС: *государственные* стандартные образцы (ГСО) и *отраслевые* стандартные образцы (ОСО). ПГС имеют *три разряда* в зависимости от допускаемой погрешности: нулевой, первый и второй.

Ограниченность номенклатуры выпускаемых ПГС на фоне подавляющего большинства веществ, обладающих нестабильными (не поддаются хранению и транспортировке) или агрессивными свойствами, делают актуальной проблему приготовления таких смесей непосредственно перед анализом.

Приспособления для приготовления смесей вредных веществ с воздухом могут быть классифицированы по многим признакам:

- 1) *методу приготовления* – статические, динамические, экспоненциальные, импульсные и баллонные;
- 2) *конструктивному исполнению* – стационарные, переносные, встроенные (входящие в состав прибора и связанные с ним конструктивно);
- 3) *номенклатуре*готавливаемых смесей – универсальные (типовые), индивидуальные и комбинированные (система индивидуальных дозаторов);
- 4) *количеству компонентов* – дозаторы газовых смесей, парогазовых смесей и аэрозолей;
- 5) *содержанию водяных паров* – дозаторы сухих и увлажнённых смесей;
- 6) *способу разбавления* – одноступенчатые и многоступенчатые;
- 7) *характеру преобразования исходных компонентов* – дозаторы без предварительного преобразования и с предварительным преобразованием (химические микродозаторы);
- 8) *области применения* – общепромышленные, лабораторные и специального назначения.

2.6. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ

Для анализа загрязнённого воздуха в настоящее время используются спектральные и хроматографические методы. Электрохимические методы применяются реже, хотя некоторые из них (ионметрия, потенциметрия) находят ограниченное применение.

Список основных нормативных документов на организацию контроля загрязнения воздушной среды приведен в прил. 2. Вредные вещества определяемые в воздушной среде конкретными методами анализа представлены в табл. 2.4.

Общие требования к методам аналитического контроля воздушной среды на содержание вредных примесей:

1. Степень поглощения анализируемого ингредиента воздушной среды в пробоотборном устройстве должна быть не менее 95 %.
2. Погрешность в измерении объёма отбираемой газовой пробы не должна превышать ± 10 %.
3. Максимальная суммарная погрешность методики определения данного вещества не должна превышать ± 25 %.
4. Предел обнаружения должен обеспечивать возможность определения анализируемого вещества на уровне 0,5 ПДК_{рз} или 0,8 ПДК_{мр}.
5. Избирательность метода (методики) должна обеспечивать достоверное определение ингредиента воздушной среды в присутствии примесей.
6. Аппаратура и приборы, используемые для анализа, должны периодически подвергаться поверке и градуировке в установленном порядке.
- 7.

2.4. Наиболее распространённые инструментальные методы контроля загрязнения атмосферы

| Методы определения | Наименование показателей |
|-----------------------|---|
| Газовая хроматография | Сероуглерод, метиламин, анилин, диметил (диэтил), триметиламин (триэтил), акролеин, метанол, циклогексан (-ол) (-нон), 3,4-бензпирен, хлорпирен бензол, толуол, ксилол, этилбензол, хлороформ |

| | |
|------------------------------------|--|
| Турбидиметрия | Серная кислота, сульфаты |
| Фотометрия | Фосфорная кислота, метилмеркаптан, фенол, метанол, формальдегид, карбоновые кислоты C ₄ –C ₉ , оксиды азота, аммиак; суммарные ванадий, свинец, селен, хром, мышьяк, цинк, хлориды, цианид водорода, фторид водорода, пиридин, диоксид серы, сероводород |
| Атомно-абсорбционная спектрометрия | Железо, кадмий, кобальт, магний, марганец, медь, никель, свинец, хром, цинк, ртуть |
| Потенциометрия | Борная кислота, фторид водорода |

2.7. ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ ИНДИКАТОРНЫМИ ТРУБКАМИ

Аналитические лабораторные методы контроля вредных веществ в воздухе включают отбор проб с последующей доставкой и проведением их анализа в лабораторных условиях, что не всегда позволяет своевременно принять действенные меры для обеспечения безопасных условий труда.

Концентрацию вредных веществ в воздухе производственных помещений во многих случаях можно быстро установить *экспрессным методом* с помощью индикаторных трубок. Основными преимуществами указанного метода являются:

1. Быстрота проведения анализа и получение результатов непосредственно на месте отбора пробы воздуха.
2. Простота метода и аппаратуры, что позволяет проводить анализ лицам, не имеющим специальной подготовки.
3. Малая масса, комплектность и низкая стоимость аппаратуры.
4. Достаточная чувствительность и точность анализа; не требуются регулировка и настройка аппаратуры перед проведением анализов.
5. Не требуются источники электрической и тепловой энергии.

Указанные отличительные качества метода контроля вредных веществ в воздухе с помощью индикаторных трубок способствовали широкому внедрению его в промышленность и другие области хозяйственной деятельности.

Обследование предприятий ведущих отраслей промышленности показало, что более половины из них пользуются для контроля воздушной производственной среды индикаторными трубками. Зарубежный опыт также свидетельствует о широком использовании индикаторных трубок на промышленных предприятиях для санитарного контроля воздушной среды.

Индикаторная трубка представляет собой герметичную стеклянную трубку, заполненную твёрдым носителем, обработанным активным реагентом. В качестве носителей реактивов применяют различные порошкообразные материалы: *силикагель, оксид алюминия, фарфор, стекло, хроматографические носители* (динохром, полихром, силохром) и др. Структура и природа носителя оказывают существенное влияние на свойства индикаторного порошка.

Непосредственно перед использованием трубки вскрывают путём отламывания кончиков или другим путём и пропускают через них пробу воздуха. Концентрацию вредного вещества определяют по изменению интенсивности окраски (колориметрические индикаторные трубки) или длины окрашенного индикаторного порошка (линейно-колористические индикаторные трубки).

В отечественной практике наиболее широкое распространение получил *линейно-колористический метод анализа*. Сущность метода заключается в изменении окраски индикаторного порошка в результате реакции с вредным веществом, находящимся в анализируемом воздухе, пропускаемом через трубку. Длина изменившего первоначальную окраску слоя индикаторного порошка пропорциональна концентрации вредного вещества. Концентрацию вредного вещества измеряют по градуированной шкале, нанесённой на трубку или прилагаемой отдельно. Количественное определение вредных веществ в воздухе по длине изменившего окраску слоя порошка в индикаторной трубке возможно при соблюдении условий:

- окраска слоя должна быть контрастной и интенсивной при минимально определяемых концентрациях;
- изменивший окраску слой должен иметь достаточную для измерений без больших погрешностей длину и чёткую границу раздела окрасок;
- длина изменившего окраску слоя порошка должна увеличиваться с ростом концентрации определяемого вещества.

Особое внимание при разработке и изготовлении индикаторных трубок уделяют их избирательности, т.е. возможности определять анализируемое вещество в присутствии сопутствующих примесей. Эту задачу реша-

ют, применяя фильтрующие трубки с соответствующим наполнителем для улавливания мешающих анализу примесей; их помещают перед индикаторной трубкой.

При использовании индикаторных трубок на результаты измерений может оказывать влияние *колебание температуры анализируемого воздуха*. Это связано с тем, что изменение температуры влияет на объём отбираемого воздуха, степень поглощения анализируемых веществ и в некоторых случаях – на скорость реакции. Суммарное влияние всех этих факторов может привести к изменению длины окрашенного слоя. Для повышения точности измерений применяют таблицы температурных поправок или поправочные коэффициенты.

Комиссией по вопросам охраны окружающей среды отдела прикладной химии Международного союза теоретической и прикладной химии разработан стандарт на индикаторные трубки для контроля содержания газов и паров в воздухе рабочей зоны. Согласно данному стандарту индикаторные трубки по своим метрологическим характеристикам делятся на два класса – *A* и *B*. Индикаторные трубки обоих классов должны позволять контролировать вредные вещества в воздухе рабочей зоны при их содержании от 0,5 до 5 и более значений предельно допустимой концентрации. При этом для трубок *класса A* погрешность измерения при содержании вредных веществ в воздухе от 1 ПДК и выше должна составлять не более $\pm 25\%$, а на уровне 0,5 ПДК допускается $\pm 35\%$. Для индикаторных трубок *класса B* погрешность измерения при содержании вредных веществ в воздухе на уровне от 1 до 5 ПДК должна быть не более $\pm 25\%$, а на уровне 0,5 ПДК допускается погрешность $\pm 50\%$.

Согласно зарубежным литературным источникам погрешность измерения концентрации вредных веществ в воздухе индикаторными трубками достигает 20...40%, однако и при лабораторных методах определения микроконцентраций наблюдаются погрешности до $\pm 25\%$ и даже $\pm 50\%$.

Воспроизводимость результатов измерения концентрации вредных веществ, характеризующаяся относительным стандартным отклонением, для некоторых трубок достигает 5...10%, а для других – 20...30%. Подобная воспроизводимость, как правило, достаточно высока для удовлетворительного определения качества воздуха с точки зрения санитарных, а во многих случаях и технических требований.

Особенно эффективно применение индикаторных трубок для экспрессного контроля токсичных, взрыво- и пожароопасных веществ в аварийных ситуациях, при проведении огневых и сварочных работ в газоопасных местах, для контроля герметичности оборудования и поиска неполадок, для выявления вредных и взрыво- и пожароопасных газов и паров в замкнутых пространствах, для установления необходимости использования средств индивидуальной защиты органов дыхания.

Очевидно, точность измерения вредных веществ в воздухе индикаторными трубками определяется не только воспроизводимостью результатов, но и наличием систематических ошибок, зависящих от следующих факторов: качества градуировки индикаторных трубок при их изготовлении; соблюдения условий и сроков хранения трубок; исправности и правильности эксплуатации воздухозаборного устройства; правильности применения трубок при наличии в анализируемом воздухе примесей, сопутствующих определяемому веществу. Поэтому при использовании индикаторных трубок необходимо строго учитывать соответствующие сведения, приведённые в сопроводительной документации к этим трубкам.

В соответствии с ГОСТ 12.1.014–84 (Метод измерения концентраций вредных веществ индикаторными трубками) нижняя граница интервала измерений вредных веществ в воздухе должна быть не более 0,5 ПДК, а верхняя граница – не менее 5 ПДК для данного вещества. При этом интервал измерений может быть разбит на несколько подынтервалов за счёт изменения объёма пропускаемого через индикаторную трубку воздуха.

Результат измерения концентрации вредного вещества приводят к стандартным условиям: температура 293 К, атмосферное давление 101,3 кПа (760 мм рт. ст.), относительная влажность 60%.

Концентрацию c при стандартных условиях (в $\text{мг}/\text{м}^3$) рассчитывают по формуле:

$$c = c_t (273 + t) 101,3K / (293P),$$

где c – результат измерения концентрации вредного вещества при температуре окружающего воздуха t ($^{\circ}\text{C}$), относительной влажности (%), атмосферном давлении P (кПа), $\text{мг}/\text{м}^3$; K – коэффициент, учитывающий влияние температуры и влажности окружающего воздуха на показания индикаторных трубок, значение которого определяется из функции влияния. Функция влияния нормируется в виде графика или таблицы и учитывает влияние на показания индикаторных трубок изменения температуры и относительной влажности воздуха в пределах рабочих

условий измерений. Относительная погрешность измерения не должна превышать $\pm 35\%$ в диапазоне 0,5...2 ПДК и $\pm 25\%$ при концентрациях выше 2 ПДК при климатических условиях: температура окружающей среды – 15...30 $^{\circ}$; относительная влажность – 30...80%; барометрическое давление – 90...104 кПа.

В качестве устройств для отбора проб воздуха при проведении измерений концентрации вредных веществ в воздухе с помощью индикаторных трубок рекомендуется применение сифонного аспиратора АС-1 (устаревшее обозначение – АМ-5), газоанализатора насосного типа УГ-2, ручного насоса – пробоотборника НП-3М, а для отбора проб в труднодоступных местах – пробоотборного зонда ЗП-ГХК.

Основными областями применения индикаторных трубок являются измерения массовой и/или объёмной концентрации экотоксикантов:

- в воздухе рабочей зоны на уровне ПДК по ГОСТ 12.1.005–88 и РД 51712–2001;
- при аварийных ситуациях при превышении ПДК для воздуха рабочей зоны;
- в промышленных газовых выбросах химических и других производств.

2.8. ИНДИВИДУАЛЬНАЯ АКТИВНАЯ И ПАССИВНАЯ ДОЗИМЕТРИЯ

Активная дозиметрия. Воздействие вредных химических веществ на работников промышленных предприятий изменяется в течение рабочей смены. Наилучшим способом оценки воздействия химических веществ на работающих является измерение их концентраций в зоне дыхания путём отбора долговременных проб воздуха (в течение рабочей смены или 75 % её длительности) или путём последовательного отбора кратковременных (30 мин) проб с помощью индивидуальных пробоотборников автономного действия, небольшие размеры которых и масса позволяют прикреплять их к одежде без нарушения темпа труда.

Такие устройства предназначены для отбора из воздуха пыли радиоактивных частиц, а также паров и газов. Основными элементами пробоотборников являются;

- 1) микронасос, работающий от батарей аккумуляторов;
- 2) счетчик объёма или скорости просасывания воздуха;
- 3) фильтродержатель с фильтром или сорбционная трубка с сорбентом.

Для установления концентрации вредных веществ в воздухе непосредственно на рабочем месте используют индивидуальные пробоотборники с индикаторными трубками или индикаторными лентами (сенсоры). Такие пробоотборники применяют для определения фосгена, винилхлорида, толуилендиизоцианата, гидразина, толуиленамина и др. Они могут быть установлены на рабочем месте или укреплены на одежде рабочего. Исследуемый воздух просасывается портативным насосом, обеспечивающим скорость отбора проб 100 см³/мин, проходит через перемещающуюся индикаторную ленту, интенсивность окраски которой пропорциональна концентрации вещества в анализируемом объёме. К пробоотборнику прилагается интегральный считывающий блок с самописцем, который позволяет оценить интенсивность окраски и получить данные о концентрации вещества. Информация выдаётся за 30 с в виде диаграммы, на которой зафиксированы изменения концентрации во времени, а также суммарная концентрация вещества и время экспозиции.

Пассивная дозиметрия. Важнейшим достижением последних лет явились разработка и внедрение нового технического устройства – индивидуального пассивного дозиметра. В отличие от так называемого активного отбора поглощение химических веществ пассивными дозиметрами происходит не за счет просасывания воздуха, а благодаря свободной диффузии веществ. В связи с этим пассивные дозиметры не требуют аспирационных устройств, имеют незначительную массу, экономичны, просты и удобны в работе. Дозиметры прикрепляют к одежде работающих, которую они носят в течение всей рабочей смены. По окончании отбора пассивные дозиметры отправляют в лабораторию для анализа.

В дозиметрах пассивного типа диффузия химических веществ осуществляется через стабильный слой воздуха (диффузионные дозиметры) или путём проникания веществ через мембрану согласно градиенту концентраций (проницаемые дозиметры). Установлена зависимость между количеством поглощённого вещества дозиметром и его концентрацией в воздухе. Различают два типа пассивных дозиметров: диффузионные и проницаемые.

К факторам, влияющим на работу пассивных дозиметров, относят температуру, давление, влажность, движение воздуха.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие нормативные показатели установлены для контроля химического загрязнения воздушной среды? В чём заключаются их различия?
2. Как организованы наблюдения за уровнем загрязнения атмосферы в населённых пунктах и в воздухе рабочей зоны?
3. Какую аппаратуру и устройства применяют при отборе проб?
4. Какие существуют методы концентрирования определяемых веществ при пробоотборе?
5. Каким образом необходимо проводить отбор проб аэрозолей?
6. Как производится отбор проб воздуха при отрицательных температурах?
7. Как производится отбор газовых паров?
8. Каковы основные требования к методам аналитического контроля воздуха на содержание вредных примесей?
9. Какие физико-химические методы контроля воздушной среды на содержание токсичных ингредиентов наиболее распространены?
10. Назовите область применения индикаторных трубок?
11. На чём основан принцип действия индикаторных трубок?
12. Каковы рабочие условия эксплуатации индикаторных трубок?
13. В чём преимущество применения индикаторных трубок при определении массовых концентраций газов и паров в воздухе и газовых средах при контроле воздуха рабочей зоны, промышленных газовых выбросов?
14. Какие устройства для отбора проб применяются совместно с индикаторными трубками?
15. Какие токсиканты выделяются в атмосферу при антропогенном воздействии? Какие из них наиболее опасны и почему?
16. Как классифицируются примеси в атмосфере?

3. КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

3.1. СОСТАВ ГИДРОСФЕРЫ. ИСТОЧНИКИ И ЗАГРЯЗНИТЕЛИ ГИДРОСФЕРЫ

Вода в природе нигде не встречается в виде химически чистого вещества. Под составом природных вод принято понимать весь сложный комплекс растворённых газов, ионов, взвесей и коллоидов минерального и органического происхождения. В природных водах обнаружено около половины химических элементов, входящих в периодическую таблицу Д.И. Менделеева. Ещё большим качественным и количественным многообразием примесей отличаются сточные воды; состав этих примесей всецело зависит от характера производства, в котором они образуются.

Состав примесей воды как природной, так и сточной имеет решающее значение для выбора способа её очистки. Все вещества присутствующие в водах, можно разделить на взвешенные и растворённые. В свою очередь растворённые примеси природных вод подразделяются, согласно О.А. Алёкину, на органические вещества, главные ионы (макрокомпоненты), микроэлементы, биогенные вещества и растворённые газы.

Взвешенные вещества. Количество взвешенных веществ R_m , которое река переносит в единицу времени, называется расходом взвешенных наносов и выражается в кг/с. Содержание взвешенных веществ в воде C_m , выражаемое в г/м³ (мг/дм³), называется мутностью и связано с расходом взвешенных наносов соотношением

$$C_m = \frac{1000R_m}{Q},$$

где Q – расход воды, м³/с или т/с.

Зависимость массы частиц m , переносимых водотоком, от скорости течения v , подчиняется закону Эри:

$$m = Av^6,$$

где A – коэффициент пропорциональности.

Общее содержание взвешенных веществ в речной воде также находится в прямой зависимости от скорости течения и расхода воды в реке. Основной причиной наличия взвешенных веществ в речных водах является эрозия русла и склонов. Величина эрозии зависит от сопротивления поверхности размыву и от энергии водотока E , которая на участке L может быть вычислена по формуле

$$E = 1000QH,$$

где H – перепад высот для данного участка, м.

В соответствии с этим эрозия более ярко выражена в гористых местностях и слабее на равнинах. В связи с сезонными изменениями речного стока распределение переносимых речной водой взвешенных веществ в течение года неравномерно. В некоторых водоёмах источником взвешенных веществ органического происхождения является планктон, развитие которого наблюдается преимущественно в летние месяцы.

Производственные сточные воды нередко содержат значительные количества взвешенных веществ.

Органические вещества. Эта группа веществ включает различные органические соединения: органические кислоты, спирты, альдегиды и кетоны, сложные эфиры, в том числе эфиры жирных кислот (липиды), фенолы, гуминовые вещества, ароматические соединения, углеводы, азотсодержащие соединения (белки, аминокислоты, амины) и т.д. Ввиду сложности определения индивидуальных органических веществ, их многообразия и малых природных концентраций для количественной характеристики используют косвенные показатели: общее содержание органических – углерода, азота и фосфора; окисляемость воды, биохимическое потребление кислорода (БПК) и др.

Органические вещества присутствуют в поверхностных водах в относительно невысоких концентрациях (обычно $< 0,1$ мг/дм³, или $< 10^{-5}$ М). Как правило, основной вклад вносят фульвокислоты, особенно в северных районах, где в гумифицированных реках содержание их достигает 100 мг/дм³. Вода при таких концентрациях приобретает коричневую окраску.

Имеются два основных источника поступления органических веществ в водоёмы. Во-первых, поступление извне, главным образом с площади водосбора с ливневыми и талыми водами. Во-вторых, образование органического вещества в самом водоёме в результате метаболизма и биохимического распада остатков организмов.

Главные ионы. Содержание ионов в природных водах, определяющее величину их минерализации (солесодержание), изменяется в широких пределах. Принято следующее деление вод по величине минерализации: пресные – солесодержание до 1 г/дм³; солоноватые – солесодержание 1...25 г/дм³; солёные – солесодержание более 25 г/дм³.

Для поверхностных пресных вод различают малую минерализацию – до 200 мг/дм³, среднюю – 200...500 мг/дм³ и повышенную – 500...1000 мг/дм³.

В природных водах обычно содержатся катионы H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} и анионы OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , HS^- , NO_3^- , NO_2^- , F^- , PO_4^{3-} , Br^- , I^- , $HSiO_3^-$.

В наиболее значительных количествах присутствуют, как правило, семь ионов: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} .

В соответствии с этим предложена классификация природных вод, по которой все природные воды подразделяются на три класса: гидрокарбонатные и карбонатные, сульфатные и хлоридные в зависимости от того, какой анион преобладает в составе их солей. Каждый класс уже по преобладающему катиону подразделяется на три группы – кальциевую, магниевую и натриевую.

Главные ионы поступают в природные воды из горных пород, минералов, почвы, а также в результате производственной деятельности человека. Интересно отметить, что в открытом океане независимо от абсолютной концентрации соотношения между главными компонентами основного солевого состава остаются примерно постоянными.

Сброс сточных вод в водоёмы и водотоки приводит в ряде случаев к значительному повышению солесодержания и изменению ионного состава природных вод.

Микроэлементы. В эту группу входят все металлы, кроме главных ионов и железа (медь, цинк, марганец и другие ионы переходных металлов), а также анионы брома, фтора, йода и другие, встречающиеся в природных водоёмах в очень малых концентрациях.

Биогенные вещества, главным образом соединения азота и фосфора. Их концентрация в пресных поверхностных водах изменяется в очень широких пределах: от следов до 10 мг/дм³. Наиболее важными источниками биогенных элементов являются внутриводоёмные процессы и поступление с поверхностным стоком, атмосферными осадками, промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами.

К биогенным элементам относят также соединения кремния, находящиеся в воде в виде коллоидных или истинно растворённых форм кремниевой и поликремниевой кислот, и железа, находящегося в природных водах в основном в форме микроколлоидного гидроксида или в виде фульватных комплексов.

Наличие в воде NH_4^+ и NO_2^- часто является (как и повышенная окисляемость) признаками недавнего загрязнения, а присутствие ионов NO_3^- – признаком более раннего загрязнения воды.

Растворённые газы (O_2 , CO_2 , N_2 , H_2S , CH_4 и др.). Растворимость газа в воде зависит от его природы, парциального давления и температуры.

Процессы окисления, дыхания и фотосинтеза определяют взаимосвязь между содержанием в воде O_2 и CO_2 . Их содержание подвержено сезонным и суточным колебаниям. Появление в природных поверхностных водах сероводорода или метана указывает на наличие гнилостных процессов, протекающих в водоёмах при ограниченном доступе кислорода. В природных условиях, как сероводород, так и метан чаще встречаются в подземных водах. Однако наличие этих газов в воде может быть следствием сброса неочищенных сточных вод. Так, дурнопахнущие сточные воды целлюлозно-бумажного производства содержат, кроме сероводорода, его органические производные: метилмеркаптан, диметилсульфид, диметилдисульфид. Все эти соединения обладают высокой токсичностью и оказывают губительное воздействие на водную фауну и флору.

Основной причиной загрязнения водоёмов, приводящей к ухудшению качества воды и нарушению нормальных условий жизнедеятельности гидробионтов, является сброс хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод. Особенно большой вред водоёмам наносят стоки тех отраслей промышленности, которые являются основными потребителями воды. К их числу принадлежат в первую очередь химическая, горнометаллургическая, нефте- и углеперерабатывающая и целлюлозно-бумажная отрасли. Характер и степень отрицательного воздействия различных сточных вод на водоёмы и водные организмы не одинаковы, поскольку состав и концентрация примесей в сточных водах изменяются в широких пределах. Загрязняющие примеси могут быть органическими и минеральными, растворимыми и нерастворимыми, ядовитыми и неядовитыми. Поступление их в водоём вызывает многообразные нежелательные последствия: засорение водоёма нерастворимыми веществами, ухудшение физико-химических свойств воды и кислородного режима, изменение pH, повышение содержания органических веществ и минерализации и наконец, отравление водных обитателей токсичными веществами.

Таким образом, под влиянием сточных вод может происходить коренное изменение и ухудшение всего гидрохимического режима водоёмов, а следовательно, и условий обитания в них водных организмов.

По составу загрязнителей и характеру их действия на водоёмы и водные организмы все сточные воды разделяются на следующие четыре группы:

- 1) содержащие неорганические примеси со специфическими токсическими свойствами;
- 2) содержащие неорганические примеси без специфических токсических свойств;
- 3) содержащие органические примеси без специфических токсических свойств;
- 4) содержащие органические примеси со специфическими токсическими свойствами.

К первой группе относятся сточные воды содовых, сернокислотных, азототуковых заводов, заводов черной металлургии, машиностроительных предприятий, рудообогатительных фабрик свинцовых цинковых, никелевых руд и др.

Основные загрязнители сточных вод этой группы – растворимые и нерастворимые неорганические вещества (соли, щёлочи, кислоты, мышьяк, медь, свинец и другие тяжёлые металлы, оксиды и гидроксиды металлов, сероводород, сернистые соединения), многие из которых обладают токсическими свойствами.

Под влиянием таких сточных вод изменяются цвет, прозрачность вкус и запах воды, на дне водоёмов появляется отложение нерастворимых осадков, что затрудняет развитие донной фауны. Взвешенные вещества

забивают и повреждают жабры рыб, вызывают у них жаберные заболевания. В ряде случаев происходит засоление водоёмов, изменение рН, жёсткости, щёлочности, минерализации, отравление водных организмов сероводородом, мышьяком и другими токсическими веществами. В результате в некоторых сильно загрязнённых водоёмах полностью исчезают рыбы и их кормовые объекты, обитающие в толще воды и в грунтах.

Сточные воды второй группы (без специфических токсических свойств) сбрасываются углеобогатительными фабриками, рудообогатительными фабриками кварцевых и марганцевых руд и др. Основными загрязнителями являются взвешенные минеральные вещества и мелкие частицы пустой породы. Влияние их на водоёмы и водные организмы аналогично сточным водам первой группы, но они менее вредны.

К третьей группе относятся сточные воды дрожжевых, пивоваренных, картофелекрахмальных, сахарных заводов и др. Основные загрязнители в них – нетоксичные органические вещества. Эти вещества поглощают растворённый в воде кислород и создают в водоёме кислородный дефицит. Кроме того, содержащиеся в сточных водах органические загрязнители под действием бактерий, грибов и простейших претерпевают в водоёме сложные биохимические превращения с выделением часто газообразных ядовитых продуктов распада (сероводорода, аммиака, метана и др.). Последние в результате жизнедеятельности других групп бактерий окисляются, на что дополнительно расходуется растворённый в воде кислород, в результате чего еще более усугубляется возникший в воде кислородный дефицит.

Под влиянием таких сточных вод в водоёме повышается окисляемость и БПК, изменяются рН, щёлочность, прозрачность, цветность, т.е. нарушается нормальный гидрохимический режим водоёма. Нерастворимые органические вещества сточных вод оседают на дно, постепенно разлагаются, поглощая растворённый в воде кислород и выделяя газообразные продукты распада. Это ещё более ухудшает санитарное состояние водоёма и порой приводит к гибели рыб и других водных организмов.

Поступление органических загрязнений в водоём часто способствует бурному развитию сине-зелёных водорослей, что приводит к так называемому «цветению» воды и обрастанию подводных предметов, т.е. к развитию на их поверхности некоторых бактерий, грибов, водорослей, простейших. В зависимости от природы и количества развивающихся водорослей цветение воды может играть или положительную роль, ускоряя самоочищение воды, или отрицательную, ухудшая её свойства. Во время массового цветения вода становится мутной, зелёной, в ней появляются неприятные привкусы и запахи, и она делается непригодной для водоснабжения населения. При массовом отмирании водорослей образуются различные продукты их распада, поглощающие кислород из воды и токсические вещества. Всё это вызывает вторичное загрязнение водоёма.

К четвёртой группе сточных вод относятся промышленные стоки химических, коксохимических, газосланцевых, нефтеперерабатывающих заводов. В них наряду с нетоксическими загрязнениями содержатся ещё ядовитые вещества: красители, смолы, фенолы, спирты, альдегиды, нефтепродукты, сернистые соединения, сероводород и т.д. Эти сточные воды влияют на водоёмы аналогично стокам первой группы, но более сильно. Они снижают содержание в воде кислорода, увеличивают её окисляемость и БПК.

Основная масса органических веществ способна довольно быстро минерализоваться в результате окисления и деятельности микроорганизмов.

Бензол, масла, смолы, фенолы, пиридины и некоторые другие вещества минерализуются медленно, и поэтому образованное ими в водоёме загрязнение распространяется на десятки и даже сотни километров, особенно в быстротекущих реках. Тем более что эти загрязнители могут находиться в сточных водах в весьма значительных количествах.

Влияние таких сточных вод наиболее сильно сказывается на физических свойствах воды водоёма. Вода приобретает окраску, неприятный фенольный медикаментозный запах и привкус, делается мутной, покрывается флуоресцирующей плёнкой, мешающей естественному течению биологических процессов в водоёме, и становится непригодной для питья и хозяйственно-бытовых нужд населения и для водопоя скота.

Для каждого региона имеются свои специфические источники сброса и выброса, свои специфические загрязнители, которые могут вносить весьма существенный вклад в интегральный токсикологический фон.

Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнения изложены в ГОСТ 17.1.3.13–86 и др. (см. прил. 3).

3.2. НОРМИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ В ВОДОЁМАХ

Особенности нормирования химических веществ в водной среде обусловлены следующими факторами:

1. С гигиенических позиций оценивается уровень загрязнения воды, предназначенный для хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения.
2. Нормативы качества воды распространяются не на весь водный объект, а только на пункты водопользования населения.
3. Вода используется населением не только для питья, приготовления пищи, личной гигиены, но и для хозяйственно-бытовых и рекреационных целей. Отсюда при нормировании учитывается непосредственное влияние химических загрязнителей на организм (санитарно-токсикологический показатель вредности), а также их влияние на органолептические свойства воды и процессы самоочищения воды водоёмов (органолептический и общесанитарный показатель вредности).
4. Для водных объектов, используемых населением (поверхностные и подземные воды, питьевая вода, вода систем горячего водоснабжения), устанавливаются единые гигиенические нормативы (ПДК, ОДУ, ПДН).

Для веществ, загрязняющих воду, так же как для примесей в атмосферном воздухе, установлено раздельное нормирование качества воды. Однако принцип разделения здесь иной и связан с приоритетным назначением водного объекта или категориями водопользования. Классификация водопользования приведена на рис. 3.1.

Одновременно с ПДК для обеспечения чистоты водных объектов используется другой ограничительный норматив – *лимитирующий показатель вредности*, не имеющий количественной характеристики, но отражающий приоритетность требований к качеству воды в тех случаях, когда водный объект имеет полуфункциональное назначение.

В основу приоритетности нормирования в водных объектах культурно-бытового и хозяйственно-питьевого назначения положены преимущественно санитарно-токсикологический, общесанитарный и органолептический лимиты, а в рыбохозяйственных – токсикологический.

В соответствии с действующей классификацией загрязнители водной среды подразделяются на четыре класса опасности. Для соединений I и II классов риск развития неблагоприятных эффектов у человека при превышении установленных ПДК наиболее значителен.

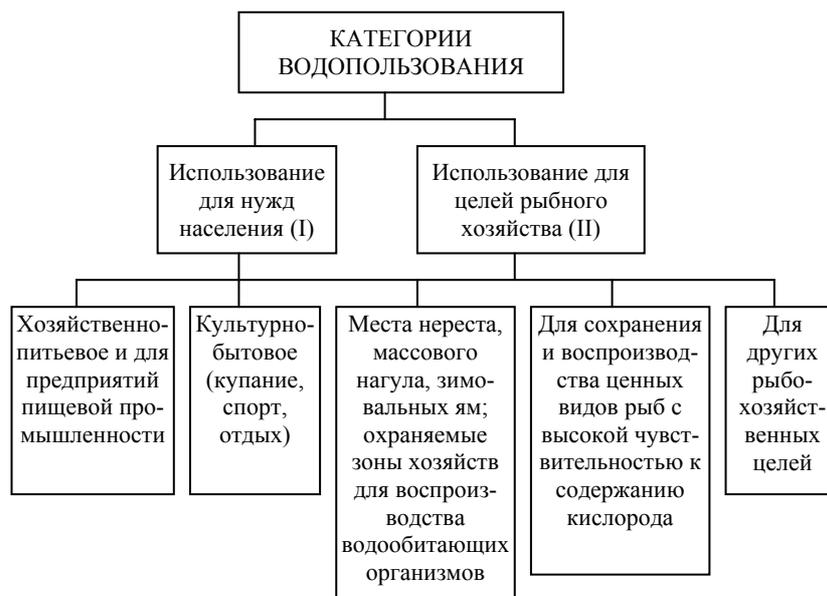


Рис. 3.1. Категории водопользования
(по Г.В. Стадницкому, А.И. Родионову, 1996)

Состав и свойства воды водотоков и водоёмов в местах хозяйственно-питьевого, коммунально-бытового и рыбохозяйственного водопользования оценивают физическими, химическими и санитарно-биологическими показателями. К физическим показателям относят температуру, содержание взвешенных веществ (мутность), окраска, запах, привкус и др. Химический состав воды характеризуют ионным составом, жёсткостью, щёлочностью, окисляемостью, активной концентрацией водородных ионов (рН), сухим остатком, общим содержанием, содержанием растворённого кислорода, свободной углекислоты, сероводорода, активного хлора и др. Основными санитарно-биологическими показателями качества воды являются коли-титр (коли-индекс), общее микробное число, наличие патогенных бактерий и вирусов.

Оценка качества водных ресурсов осуществляется с помощью системы основных показателей:

ПДК_в – предельно допустимая концентрация загрязняющих веществ в воде водоёма, мг/дм³;

ПДК_{в,р} – предельно допустимая концентрация загрязняющих веществ в воде водоёмов, используемых для рыбохозяйственных целей, мг/дм³;

ВДК_в (ОБУВ_в) – временно допустимая концентрация (ориентировочно безопасный уровень воздействия) загрязняющих веществ в воде водоёмов, мг/дм³. Нормативы устанавливаются расчётным путём на срок три года.

ПДС – предельно-допустимый сброс, г/ч (кг/сут.). Регламентирует массу загрязняющего вещества в сточных водах, сбрасываемых в водоём. Определяется расчётным путём на период, установленный соответствующими органами.

БПК (биохимическая потребность в кислороде) – количество кислорода, используемого при биохимических процессах окисления органических веществ (не включая нитрификации) за определённое время инкубации пробы (2, 5, 10 или 20 суток), в миллиграммах O₂ на миллиграмм вещества.

ХПК (химическая потребность в кислороде, определённая бихроматным методом) – количество кислорода, эквивалентное количеству расходуемого окислителя, необходимого для окисления всех восстановителей, содержащихся в воде, в миллиграммах O₂ на миллиграмм вещества.

ППК (МНК) – подпороговая концентрация (максимальная недеятельная концентрация) химического вещества при поступлении в организм с водой, мг/дм³.

ПДД (МНД) – подпороговая доза (максимальная недействующая доза) химического вещества при поступлении в организм с водой, мг/дм³.

При обнаружении в воде источников водоснабжения химических веществ, относящихся к 1 и 2 классам опасности с одинаковыми лимитирующими показателями вредности, сумма отношений обнаруженных концентраций каждого из веществ в воде к их ПДК не должна быть более единицы. Расчёт ведётся по формуле

$$\sum_{i=1}^{5(3)} \frac{c_i}{\text{ПДК}_i} \leq 1,$$

где c_i – концентрация вещества i -го ЛПВ в расчётном створе водоёма; ПДК_i – предельно допустимая концентрация i -го вещества.

Для водоёмов питьевого и культурно-бытового назначения проверяют выполнение трёх неравенств, для водоёмов рыбохозяйственного назначения – пяти неравенств. При этом каждое вещество можно учитывать только в одном неравенстве.

Гигиенические и технические требования к источникам водоснабжения и правила их выбора в интересах здоровья населения изложены в ГОСТ 2761–84 «Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора». Согласно данному стандарту состав воды пресноводных подземных и поверхностных источников водоснабжения должен соответствовать следующим требованиям: сухой остаток не более 1000 мг/дм³ (по согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы допускается до 1500 мг/дм³), концентрация хлоридов не более 350 мг/дм³, а сульфатов не более 500 мг/дм³, общая жёсткость не более 7 моль/дм³ (по согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы допускается до 10 моль/дм³), концентрации химических веществ не должны превышать ПДК для воды хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, а также норм радиационной безопасности.

3.3. ОРГАНИЗАЦИЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Контроль качества воды любого типа и отбор проб воды регламентируется стандартами, приведёнными в прил. 3.

Пункты контроля качества водоёмов и водотоков подразделяются на I, II, III и IV категории. Категории пунктов и их расположение определяют в установленном порядке с учётом комплекса факторов: народохозяйственного значения водного объекта, качества воды, размера и водности водотока, количество жителей в населённом пункте и других факторов.

Пункты контроля включают один или несколько створов. *Створ* – поперечное сечение водоёма или водотока, в котором производится комплекс работ для получения данных о составе и свойствах воды. Створы устанавливаются с учётом гидрометеорологических и морфологических особенностей водоёма или водотока, расположения источников загрязнения, объёма и состава сбрасываемых сточных вод, интересов водопользователей в соответствии с правилами охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами. Два и более створа устанавливаются на водотоках при наличии организованного сброса сточных вод, при отсутствии организованного сброса сточных вод устанавливаются по одному створу. Один из них располагают на расстоянии 1 км выше от источника загрязнения, вне зоны его влияния, другие – ниже источника загрязнения (ГОСТ 17.1.3.07–82, РД 52.24.309).

При выборе створа ниже источника загрязнения необходимо, чтобы он был расположен в месте достаточно полного смешения сточных вод с водой водотока.

При наличии группы источников загрязнения верхний створ располагают выше первого источника, нижний – ниже последнего.

Границу зоны загрязнённости (той части водоёма, в которой нарушены нормы качества воды по одному или нескольким показателям) устанавливают по размерам максимальной зоны загрязнённости, определённой расчётным путём согласно ГОСТ 17.1.1.02 и уточнённой при проведении обследования водоёма.

На водоёмах с умеренным и замедленным водообменом один створ устанавливают в не подверженной загрязнению части водоёма, другой совмещают со створом сброса сточных вод; остальные створы проходят параллельно, по обе стороны от створа сброса сточных вод (не менее двух – на расстоянии 0,5 км ниже места сброса сточных вод и непосредственно перед местом сброса).

При выборе точного места отбора необходимо, чтобы проба была репрезентативной (адекватной водному объекту в данном месте), т.е. вода должна быть отобрана в створе полного смешения по вертикальному и горизонтальному профилям.

Все предполагаемые места отбора на водном объекте должны быть изучены на предмет однородности по поперечному сечению в месте отбора проб. Это осуществляется путём отбора проб через интервалы по поперечному сечению на различных глубинах в соответствии с рекомендациями международной Организации ГСМОС/ВОДА – GEMS/W.92.1 «GEMS/WATER. Operational Guide. Third Edition (1990)».

Станции мониторинга качества воды следует размещать в местах, в которых производится измерение речного стока (на гидрологических постах или вблизи их, в точках, где не происходит значительного изменения

речного стока), чтобы иметь данные о расходе воды и возможность рассчитать массу стока различных определяемых веществ. Иногда можно произвести расчёт стока косвенно, учитывая данные двух или более водомерных станций, или провести полевые исследования.

Место отбора проб должно быть доступно при любых погодных условиях, особенно в районах с суровыми климатическими условиями.

Поскольку отобранная проба воды содержит по сохранности три типа изучаемых показателей: 1) консервативные, длительно сохраняющиеся (хлориды, сульфаты и т.д.); 2) не консервативные, сохраняющиеся ограниченное время (биогенные элементы, ионы металлов); 3) не сохраняющиеся (БПК, кислород и т.д.), место отбора проб не должно быть слишком удалённым от лаборатории, в которой производится анализ. Время доставки пробы не должно превышать 24 часов для первых двух типов показателей.

При выборе места отбора следует уделять внимание вопросам безопасности, т.е. отбор проб не должен быть сопряжён с риском для жизни.

Отбор проб *поверхностных вод суши и очищенных сточных вод* регламентируется нормативно-техническим документом Р 52.24.353–94 от 1995–10–01.

Задачи отбора проб определяют содержание следующих программ:

1) *программы контроля качества* включают контроль концентрации веществ и характеристик состава и свойств воды на соответствие предельно допустимым концентрациям (ПДК) загрязняющих веществ и (или) допустимым нормам сбросов. Такие программы чаще всего используются службами государственного контроля и надзора;

2) *программы характеристики качества* включают определение значений ряда параметров за данный период времени. Программы могут быть эпизодическими, рассчитанными на конкретное исследование, краткосрочными (для редких, но систематических наблюдений) и долгосрочными (для систематических регулярных наблюдений). Краткосрочные и долгосрочные программы также имеют исследовательский характер и являются основой оценки состояния изучаемого объекта. Одной из долгосрочных программ является Государственная служба наблюдений за загрязнением природной среды (ГСН) Федеральной службы России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромета);

3) *программы исследования причин загрязнения* направлены на определение источников загрязнения, концентраций загрязняющих веществ и их поведения в водном объекте.

Все виды программ должны включать установление перечня характерных параметров, методов их анализа и программу отбора проб (включающую установление местонахождения пунктов отбора проб, периодичность отбора проб, виды проб, способы отбора, устройства для отбора, способы обработки проб).

Качество воды в водных объектах редко бывает постоянным во времени, оно подвержено изменениям. Чем большее количество проб использовалось для определения значений параметров, тем уже будут пределы возможных различий между наблюдаемыми и истинными значениями.

Непостоянство качества воды обусловлено количественными изменениями концентрации веществ, поступающих в водный объект. Такие изменения могут быть вызваны естественными причинами или являться результатом деятельности человека, могут носить циклический или случайный характер.

Если изменения носят циклический характер и отбор проб производится также циклично, то можно оценить произошедшие за цикл изменения качества воды.

Для установления частоты отбора проб необходимы предварительные исследования, включающие на первом этапе сбор информации обо всех влияющих на качество воды факторах, а также о требованиях, предъявляемых к качеству воды в данном месте. Если собранных данных недостаточно, проводят исследование, полная схема которого выглядит следующим образом:

1) еженедельный отбор проб в течение года;

2) ежедневный отбор проб непрерывно в течение недели каждую 13-ю неделю (четыре периода отбора в течение года);

3) отбор проб каждый час в течение суток с периодичностью 13 недель (четыре периода в течение года, 24 пробы за период);

4) отбор проб каждые четыре часа в течение недели с периодичностью 13 недель (42 пробы за период).

Используя указанную выше схему, приспособленную к местным условиям, можно получить разнообразные статистические характеристики годовых, квартальных, ежедневных и месячных распределений. Предложенные варианты исследования рекомендуются для рек, которые подвержены наибольшему изменению.

Для озёр рекомендуются следующие варианты предварительного исследования: пять последовательных дней в самое теплое время года; пять последовательных дней каждые 13 недель.

Если предварительное исследование по какой-либо причине не производится, можно принять для первого года наблюдений следующую частоту отбора проб: для рек – каждые две недели; для озёр – каждые два месяца; для подземных вод – каждые три месяца.

В Государственной службе наблюдений за загрязнением поверхностных вод частота отбора и виды программ связаны с категоричностью пункта контроля. В соответствии с РД 52.24.309 категорию пункта контроля определяют с учётом комплекса факторов.

Пункты контроля категории 1 расположены на средних, больших (по ГОСТ 17.1.1.02) водоёмах или водотоках, имеющих важное народнохозяйственное значение в:

- районах городов с населением свыше 1 млн. жителей;
- местах нереста и зимовья особо ценных видов промысловых организмов;
- районах повторяющихся аварийных сбросов загрязняющих веществ и заморных явлений среди водных организмов;
- районах организованного сброса сточных вод при высокой загрязнённости воды.

Допускается располагать пункты контроля категории 1 на малых водоёмах и водотоках. В пунктах категории 1 наблюдения по гидрохимическим и гидрологическим показателям проводят:

- ежедневно в первом после выпуска сточных вод створе (по сокращённой программе 1). Кроме того, отбирают пробу воды в объёме не менее 5 л для хранения в течение пяти суток на случай необходимости проведения гидрохимического анализа при чрезвычайных ситуациях (заморные явления, гибель рыбы и т.д.);
- еженедельно (по сокращённой программе 2);
- ежемесячно (по сокращённой программе 3);
- в основные фазы водного режима (по обязательной программе).

Пункты контроля категории 2 располагаются на водоёмах и водотоках:

- в районах городов с населением от 0,5 до 1,0 млн. жителей;
- в местах нереста и зимовья ценных видов промысловых организмов;
- на важных для рыбного хозяйства предплотинных участках рек;
- в местах организованного сброса дренажных сточных вод с орошаемых территорий и промышленных сточных вод;
- при пересечении реками государственной границы;
- в районах со средней загрязнённостью воды.

В пунктах категории 2 наблюдения по гидрохимическим и гидрологическим показателям проводят:

- ежедневно (визуальные наблюдения);
- еженедельно (по сокращённой программе 1);
- ежемесячно (по сокращённой программе 3);
- в основные фазы водного режима (по обязательной программе).

Пункты контроля категории 3 располагают на водоёмах и водотоках:

- в районах городов с населением менее 0,6 млн. жителей;
- на замыкающих участках больших и средних рек;
- в устьях загрязнённых притоков больших рек и водоёмов;
- в районах организованного сброса сточных вод при низкой загрязнённости воды.

В пунктах категории 3 наблюдения по гидрохимическим и гидрологическим показателям проводят:

- ежемесячно (по сокращённой программе 3);
- в основные фазы водного режима (по обязательной программе).

Пункты категории 4 располагают на незагрязнённых участках водоёмов и водотоков, а также на водоёмах и водотоках, расположенных на территории государственных заповедников и природных национальных парков, являющихся уникальными природными образованиями.

В пунктах категории 4 наблюдения по гидрохимическим и гидрологическим показателям проводят в основные фазы водного режима (по обязательной программе).

Наблюдения по обязательной программе на большинстве водотоков проводят семь раз в год: во время половодья – на подъёме, пике и спаде; во время летней межени – при наименьшем расходе и при прохождении дождевого паводка; осенью перед ледоставом; во время зимней межени.

На отдельных водотоках периодичность наблюдений по обязательной программе может иметь свои особенности, связанные с водным режимом на:

- водотоках с длительным (более месяца) половодьем число наблюдений увеличивается до восьми в год (пробы отбирают на подъёме, пике, в начале и конце спада половодья);
- водотоках с устойчивой летней меженью, где осенний подъём воды выражен слабо, число наблюдений снижается до пяти – шести в год;
- временных водотоках число наблюдений снижается до трёх – четырёх в год;
- водотоках, характеризующихся паводочным режимом в течение всего года, число наблюдений должно быть не менее восьми;
- водотоках, расположенных в горных районах, число наблюдений может колебаться от 4 до 11 и определяется типом водотока.

В зависимости о величин гидробиологических и микробиологических показателей выделяют шесть классов качества воды:

- I – очень чистые;

- II – чистые;
- III – умеренно загрязненные;
- IV – загрязненные;
- V – грязные;
- VI класс – очень грязные.

Контроль качества поверхностных вод на территории Тамбовской области осуществляется на четырёх водных объектах у пяти пунктов, в 12 створах (табл. 3.1).

Перечень контролируемых ингредиентов в поверхностных водах на территории Тамбовской области приведён в табл. 3.2.

3.1. Уровень загрязнённости поверхностных вод на территории Тамбовской области

| Водный объект, пункт отбора | Расположение створа |
|---------------------------------|---|
| р. Цна, г. Тамбов | 26 км выше города, 3 км выше г. Котовск. В черте с. Кузьмина Гать, 1 км ниже впадения р. Лесной Тамбов, 0,7 км ниже моста |
| | 2,2 км выше города, 10 км ниже г. Котовск, у ж/д моста |
| | 1,5 км ниже города, 3 км ниже впадения руч. Безымянный |
| | 12,5 км ниже города, 1,0 км ниже д. Татаново, 4,5 км ниже впадения руч. Липляй, 0,9 км ниже впадения р. Орляй |
| р. Лесной Тамбов, Рассказово | 6 км выше города, 1 км ниже с. Верхне-Спасское |
| | 1 км ниже города, 3 км ниже впадения р. Арженка, у моста |
| р. Савала, г. Жердевка | 5,5 км выше города, в черте с. Бурнак, 1 км выше впадения р. Бурначка |
| | 3,5 км ниже горда, у а/д моста, 7 км ниже впадения р. Осиновка |
| р. Ворона, г. Кирсанов | 5,5 км к востоку от города, в черте с. Терны |
| | 5 км к юго-западу от города, 2,5 км ниже впадения р. Калаис |
| р. Ворона, г. Уварово | В черте города, 0,5 км выше гидропоста |
| | 8 км ниже города, в черте с. Моисеево, у моста, 9 км ниже впадения р. Подгорная (вертикаль 0,1) |
| | 8 км ниже города, в черте с. Моисеево, у моста, 9 км ниже впадения р. Подгорная (вертикаль 0,5) |
| | 8 км ниже города, в черте с. Моисеево, у моста, 9 км ниже впадения р. Подгорная (вертикаль 0,9) |

**3.2. Перечень контролируемых ингредиентов
в поверхностных водах Тамбовской области**

| Полное наименование ингредиентов | Единица измерения | ПДК (для кислорода превышением ПДК считается снижение концентрации ниже указанного уровня) | Код ингредиента, используемый в работе сети наблюдений |
|----------------------------------|------------------------|--|--|
| Скорость реки | м/с | | 11 |
| Расход/уровень | м ³ /с | | 13 |
| Запах | баллы | | 23 |
| Прозрачность | см | | 25 |
| Цветность | град | | 27 |
| Температура | град.с | | 29 |
| Взвешенные вещества | мг/дм ³ | | 31 |
| рН | | | 33 |
| Кислород | мг/дм ³ | 6,0 | 35 |
| Магний | мг/дм ³ | 40,0 | 43 |
| Хлориды | мг/дм ³ | 300,0 | 45 |
| Сульфаты | мг/дм ³ | 100,0 | 47 |
| Сумма ионов | мг/дм ³ | 1000,0 | 49 |
| Жёсткость общая | мг-экв/дм ³ | | 51 |
| Гидрокарбонаты | мг/дм ³ | | 53 |
| Натрий | мг/дм ³ | 120,0 | 57 |
| Калий | мг/дм ³ | 50,0 | 59 |
| Кальций | мг/дм ³ | 180,0 | 61 |
| Окисляем. бихроматная | мг/дм ³ | | 65 |
| БПК 5 сут. | мг/дм ³ | 2,0 | 67 |
| Азот аммонийный | мг/дм ³ | 0,40 | 71 |
| Азот нитритный | мг/дм ³ | 0,02 | 73 |
| Азот нитратный | мг/дм ³ | 9,1 | 75 |
| Фосфаты | мг/дм ³ | | 79 |
| Кремнекислота | мг/дм ³ | | 81 |
| Электропроводность | см/см | | 85 |
| Фосфор общий | мг/дм ³ | | 93 |
| Железо общ. | мг/дм ³ | 0,1 | 111 |
| Железо (II) | мг/дм ³ | | 113 |
| Медь | мкг/дм ³ | 1,0 | 115 |
| Цинк | мкг/дм ³ | 10,0 | 117 |
| Никель | мкг/дм ³ | 10,0 | 119 |

| | | | |
|--------------------|---------------------|------|-----|
| Хром общ. | мкг/дм ³ | | 121 |
| Хром (VI) | мкг/дм ³ | 20,0 | 123 |
| Хром (III) | мкг/дм ³ | 5,0 | 125 |
| Железо (III) | мг/дм ³ | | 133 |
| Марганец | мкг/дм ³ | 10,0 | 149 |
| Смоли и асфальтены | мг/дм ³ | | 179 |
| Нефтепродукты | мг/дм ³ | 0,05 | 181 |
| СПАВ | мг/дм ³ | 0,1 | 187 |
| Фториды | мг/дм ³ | 0,75 | 189 |

3.4. ОТБОР ПРОБ ВОДЫ

Общие требования к отбору проб воды любого типа регламентируются ГОСТ Р 51597–2000.

Проба воды – определённый объём воды, отобранный для исследования её состава и свойств.

Цель отбора проб – получение дискретной пробы, отражающей качество исследуемой воды. Отбор проб проводят для:

- 1) исследования качества воды для принятия корректирующих мер при обнаружении изменений кратковременного характера;
- 2) исследования качества воды для установления долгосрочного характера;
- 3) определения состава и свойств воды по показателям, регламентированным в нормативных документах;
- 4) идентификации источников загрязнения водного объекта.

3.4.1. ТИПЫ ОТБИРАЕМЫХ ПРОБ

1. *Точечная проба воды* – проба воды, получаемая однократным отбором необходимого объёма воды в точке отбора проб. Область применения: поток воды неоднороден; значения определяемых показателей не постоянны; использование составной пробы делает неясными различия между отдельными пробами; при исследовании возможного наличия загрязнения или для определения времени его появления, а также при проведении обширной программы отбора проб. Точечные пробы предпочтительнее, если цель программы отбора проб – оценить качество воды по отношению к нормативам содержания (ПДК) показателей в воде, установленных в нормативных документах, а также рекомендуется для определения неустойчивых показателей (концентрация растворённых газов, остаточного хлора, растворимых сульфидов и др.)

2. *Периодические пробы:*

- *времязависящие:* за фиксированное время (используя устройство отсчёта времени начала и окончания отбора) в каждую ёмкость для отбора проб отбирается один и тот же установленный объём (пробы отбирают в одну или более ёмкостей).
- *потокзависящие:* пробы различных объёмов берутся за постоянные интервалы времени, объём зависит от потока (метод отбора применяют, если изменения в составе воды и скорость потока не взаимосвязаны);
- *объёмзависящие:* для каждой единицы объёма потока воды проба берётся независимо от времени (метод отбора применяют, если изменения в составе воды и скорость потока не взаимосвязаны).

3. *Непрерывный отбор.*

- при постоянной скорости потока: пробы позволяют получить все сведения о показателях воды за период отбора проб, но во многих случаях не обеспечивают информацией о различиях в концентрациях определяемых показателей;
- при непостоянной скорости потока: пробы отбирают пропорционально потоку воды. Метод используют при определении состава большого объёма воды. Это наиболее точный метод отбора проб проточной воды, если скорость потока и концентрация определяемых показателей изменяются значительно.

4. *Отбор проб сериями:*

- *пробы глубинного профиля:* серия проб воды, отобранных на различных глубинах исследуемой воды в конкретном месте;
- *пробы профиля площади:* серия проб воды, отобранных на определённой глубине исследуемой воды в различных местах.

5. *Составная проба* – две или более проб воды или их частей, смешиваемых в заданных пропорциях. Может быть получена вручную или автоматически независимо от метода отбора проб (например, непрерывно взятые пробы могут быть соединены вместе для получения составных проб). Составные пробы применяют в случаях, когда требуются усреднённые данные о составе воды.

6. *Пробы большого объёма* – это пробы объёмом от 50 дм³ до нескольких кубических метров.

3.4.2. ВИДЫ ПРОБ И ВИДЫ ОТБОРА ПРОБ

При исследовании качества воды необходимы данные о концентрации веществ в пробах, отобранных в определенном месте или в течение определенного промежутка времени. В зависимости от этого различают простую (точечную, единичную, разовую) и смешанную (объединенную, составную, среднюю) пробы.

Простая проба характеризует состав воды в данное время в данном месте. Её получают однократным отбором требуемого количества воды. Простые пробы используют в тех случаях, когда вода неоднородна, значения параметров непостоянны и применение смешанной пробы стирает различия между отдельными пробами вследствие реакций веществ друг с другом. Простые пробы необходимы для определения содержания нестойких компонентов (растворённые газы, растворённые сульфиды и т.д.).

Смешанная проба характеризует средний состав воды за определённый промежуток времени в определённом объёме. Её получают смешиванием простых проб, взятых одновременно в различных местах водного объекта (усреднение по объёму) или в одном и том же месте через определённые промежутки времени (усреднение по времени). В случае необходимости можно отобрать пробу, усреднённую по месту и времени.

Смешанную пробу обычно получают смешиванием равных объёмов проб, отобранных через равные промежутки времени. Этот способ пригоден только в том случае, если все точки исследуемого водного объекта равноценны или если в месте отбора проб постоянный расход воды.

Если это условие не выполняется, то готовят среднюю пропорциональную пробу из различных объёмов проб, взятых через равные интервалы времени, или из равных объёмов проб, взятых через различные интервалы времени таким образом, чтобы объём или число проб соответствовали расходу воды в данном месте.

Смешанная проба тем точнее, чем меньше интервалы между отдельными взятыми составляющими её пробами; наилучший результат можно получить при автоматизированном непрерывном отборе проб.

Смешанную пробу не рекомендуется отбирать за период более суток. При необходимости длительного хранения пробу следует консервировать.

Смешанную пробу не следует применять для определения компонентов и характеристик воды, легко подвергающихся изменениям (растворённые газы, рН и т.д.). Эти определения делают в каждой составляющей пробы отдельно. Смешанную пробу нельзя составлять и в том случае, если состав воды изменяется во времени.

Для мониторинга качества воды обычно используются серии простых проб, но можно использовать и смешанные пробы. Объём отбираемой пробы зависит от вида и числа определяемых компонентов, их концентрации в водном объекте, применяемого метода определения. Для поверхностных вод этот объём обычно составляет 1...5 л. В зависимости от вида водного объекта отбор проб воды может быть следующим:

- из открытого водоёма;
- из открытого водотока;
- из трубопровода;
- атмосферных осадков;
- подземных вод.

Каждый вид отбора проб имеет свои особенности. Наиболее часто используют первые два вида отбора проб.

При отборе проб очищенных сточных вод необходимо стремиться к отбору пробы не в трубопроводах и колодцах, а прямо в водном объекте в месте выпуска. В зависимости от времени отбор проб может быть периодическим, регулярным, нерегулярным.

При периодическом отборе пробы отбирают в определённые промежутки времени (с использованием хронометра).

Регулярный отбор проб проводят с целью получения информации о пространственно-временных характеристиках состава и свойств воды.

Нерегулярный отбор проб проводят при необходимости определения возможных или ожидаемых изменений характеристик состава и свойств воды (при аварийных ситуациях, залповых выбросах загрязняющих веществ и т.д.).

3.4.3. СПОСОБЫ ОТБОРА. УСТРОЙСТВА ДЛЯ ОТБОРА ПРОБ ВОДЫ

Выбор технических средств при отборе проб определяется местными условиями. Часто применяется *отбор проб с мостов*. Такой отбор имеет свои плюсы и минусы. К мостам обычно имеется хороший доступ, можно точно определить место взятия пробы, контролировать точку отбора как по вертикали, так и по горизонтали, можно безопасно производить отбор проб при любых погодных условиях и при любом состоянии потока. Недобства связаны с движением дорожного транспорта, а также судов по реке.

Отбор проб с судов является гибкой формой отбора проб, поскольку может быть осуществлен в любой точке продольного или поперечного сечения реки. Однако необходимо точно привязать точку отбора проб к наземным ориентирам. Необходимо убедиться, что судно не нарушило донные отложения и они не попали в пробу.

Недостаточная манёвренность судна компенсируется меньшим числом станций, которые можно обслужить. Более манёвренными являются небольшие лодки, перевозимые на автомобиле, или лодки, постоянно находящиеся на пунктах отбора.

При отборе проб в районе брода в узких и мелких реках неизбежно нарушаются придонные слои вод. Поэтому оператор должен входить в воду ниже по течению от точки отбора.

Отбор проб с берега следует применять только при отсутствии других возможностей. Пробу предпочтительно отбирать в местах с быстрым течением или с внешнего берега излучины реки, где обычно она глубокая и быстрая.

Отбор проб с использованием канатных переправ, с помощью которых осуществляют измерения скорости потока. Их применяют на малых реках.

Преимуществом *отбора проб с вертолета* является возможность взятия пробы из любой точки реки или озера, до которых трудно добраться, экономия времени и большая производительность. Недостатком является высокая стоимость работ.

Отбор проб из резервуара перед поступлением в распределительную сеть проводят через специальные пробоотборники из кранов на водоводах, по которым осуществляется подача воды из резервуара.

Пробы отбирают в местах, размещённых как можно ближе к резервуару. Перед отбором проб следует не менее 10 минут сливать застоявшуюся воду. В технически обоснованных случаях следует определить объём воды, который необходимо слить перед отбором пробы, определив (приблизительно) необходимое для этого время истечения объёма воды при существующем расходе, и затем установить время, равное пятикратному времени истечения этого объёма.

Отбор проб при контроле стабильности технологических процессов водоподготовки. Для контроля различных стадий водоподготовки отбор проб следует проводить до и после соответствующей стадии (например, коагуляции, фильтрации). Отбор проб для контроля качества воды на различных стадиях водоподготовки (в том числе на входе и выходе из водоочистных устройств) проводят в соответствии с технологическим регламентом на процесс водоподготовки.

Отбор проб при контроле обеззараживания. Пробы воды, поступающей на обеззараживание, следует отбирать из крана на водоводе, расположенном на входе в установку обеззараживания. Пробы воды, выходящей из установки по обеззараживанию, отбирают на выходе из установки по истечении установленной в нормативных документах продолжительности контакта воды и обеззараживающего вещества. Допускается (в технически обоснованных случаях) для оценки стабильности процесса обеззараживания воды отбирать пробы обработанной воды из распределительной сети или непосредственно из обеззараживающей установки. При этом способ отбора проб должен исключать возможность внесения загрязняющих компонентов в воду; используемое оборудование перед отбором проб должно быть простерилизовано.

Отбор проб из распределительной сети проводят из уличных водоразборных устройств на основных магистральных линиях, на наиболее возвышенных и тупиковых её участках, а также из кранов внутренних водопроводных сетей, гидрантов.

Пробы отбирают в различных местах распределительной сети на входах перед поступлением воды потребителю. При отборе проб из гидрантов поверхности гидранта, которые контактируют с водой, следует очистить, продезинфицировать, многократно ополоснуть исследуемой водой, чтобы исключить наличие дезинфектанта в пробе.

Точку отбора проб и её расположение устанавливают в зависимости от указанной в программе цели.

Если целью отбора проб является оценка влияния материалов, контактирующих с водой, на качество воды или оценки обрращения материалов микроорганизмами, то пробы следует брать из первой порции слива воды.

Длина водовода, подводящего воду к крану для отбора проб, должна быть как можно короче.

Для получения представительной пробы необходимо отбирать воду в точке, где исследуемые компоненты распределены равномерно. Для этого пробу отбирают из систем с перемешивающимся потоком на расстоянии, максимально удалённом от различных препятствий, таких как изгибы или задвижки. Отбирать пробу следует на прямом участке трубопровода.

При необходимости отбора проб из тупиковых участков трубопровода время слива застоявшейся воды может достигать 30 минут.

При отборе проб не допускается взмучивание осадка.

Отбор проб из крана потребителя. Отбор проб воды проводят на выходе из кранов внутренних водопроводных сетей домов.

При отборе проб из крана потребителя время слива воды перед отбором зависит от цели отбора проб. Если целью отбора проб является оценка влияния материалов, контактирующих с водой, на качество воды, то пробы следует отбирать без предварительного слива воды. Для других целей для установления условий равновесия перед отбором проб достаточно трёх минут слива воды. При отборе проб для определения микробиологических показателей металлические краны следует предварительно простерилизовать путём обжига, а пластмассовые краны следует продезинфицировать, и произвести спуск воды продолжительностью не менее 10 минут при полностью открытом кране.

Отбор проб воды, расфасованной в ёмкости, а также разлитой в большие контейнеры, предназначенные для хранения в поездах, самолетах, судах. Отбор проб воды из контейнеров проводят в соответствии с требованиями отбора проб воды из резервуара.

Отбор проб воды, используемой для приготовления пищевых продуктов и напитков. В технологических процессах производства пищевых продуктов и напитков, включающих одну или несколько установок для водоподготовки, обеспечивающих ряд специальных требований к воде, должна быть предусмотрена возможность

отбора проб воды до и после каждой стадии водоподготовки. Отбор проб проводят также как при контроле стабильности технологических процессов.

Отбор проб для проведения химико-аналитического и радиологического контроля качества воды. Пробы отбирают в ёмкости, изготовленные из химически стойкого стекла с притёртыми пробками или из полимерных материалов, разрешённых для контакта с водой. Допускается использовать корковые или полиэтиленовые пробки.

Пробы, предназначенные для определения содержания органических веществ в воде, отбирают только в стеклянные ёмкости.

Перед отбором пробы ёмкости для отбора проб не менее двух раз ополаскивают водой, подлежащей анализу, и заполняют ею ёмкость до верха. При отборе проб, подлежащих хранению, перед закрытием ёмкости пробкой верхний слой воды сливают так, чтобы под пробкой оставался слой воздуха, и при транспортировании пробка не смачивалась.

При отборе проб с определённой глубины используют специальные пробоотборные устройства различных конструкций. Основной их частью является цилиндрический сосуд (пластмассовый, металлический), открытый с обеих сторон и снабжённый плотно прилегающими крышками, закрывающимися при помощи пружины фиксированными спусковыми устройствами. Последние приводятся в действие при помощи вспомогательного тросика или посредством удара груза, опускаемого по подвесному тросику. Сосуд с крышками, зафиксированными в открытом положении, погружают в воду до требуемой глубины. После достижения требуемой глубины при помощи спускового устройства закрывают крышки и сосуд поднимают на поверхность. Пробу выливают в бутылку через выпускной кран. Пробоотборник можно снабдить термометром для одновременного измерения температуры. Наиболее распространены *пробоотборники* (батометры):

- *батометр-бутылка ГР-16* – представляет собой литровую стеклянную бутылку с металлической головкой для взятия проб воды со взвешенными частицами при длительном наполнении с глубин потока до 4 м;
- *батометр Молчанова ГР-18* – предназначен для взятия проб воды с одновременным измерением температуры (от +1 до +40);
- *батометр БП-1* – малогабаритный, портативный для взятия проб воды из невозмущённого слоя глубиной до 10 м;
- *батометр градиентный БГ-5Х1* – предназначен для одновременного взятия проб воды (до 5 штук) на любом расстоянии друг от друга на отрезке 2...3 м из невозмущённого слоя воды;
- *батометр универсальный БУ-5* – многофункциональный прибор, объединяющий в себе свойства батометра и трубчатого доночерпателя;
- *батометр классический Брм (батометр Рутнера)* – малогабаритный батометр без посыльного груза для широкого диапазона глубин; изготавливается в нескольких модификациях;
- *батометр штанговый* – предназначен для отбора проб воды из труднодоступных мест, укомплектованный штангой (5 м);
- *пробоотборник воды ПВО-1* (пробоотборник Плотникова) – предназначен для отбора проб воды из вертикальных скважин до 100 м;
- *пробоотборник воды СП-2* – предназначен для отбора проб природных и сточных вод с целью определения в них содержания нефтепродуктов, солей и прочих загрязняющих веществ.

Общие требования к пробоотборникам:

- пробоотборники должны обеспечивать герметичность сосуда с пробой;
- материал пробоотборников должен быть химически стойким и исключать возможность изменения состава отобранной пробы за время её нахождения в сосуде.

Для определения некоторых веществ необходимо, чтобы пробы воды при отборе были защищены от соприкосновения с атмосферным воздухом, выходящим из погружаемой бутылки. Для этого применяют специальную насадку. Она представляет собой резиновую пробку, в которую вставлены две стеклянные трубки: одна из них оканчивается у дна бутылки, другая – у пробки. С такой насадкой бутылка наполняется водой равномерно, без перемешивания с воздухом. Отобранную пробу переливают из бутылки с насадкой в сосуд для хранения с помощью сифонной трубки (резинового шланга). Резиновый шланг опускают на дно бутылки для хранения и наполняют до переливания через край, после чего закрывают пробкой так, чтобы в бутылке не оставалось пузырьков воздуха.

Если пробы отбирались при помощи глубинных батометров, то воду из них выпускают аналогично: надевают резиновый шланг на выпускной кран и опускают шланг на дно сосуда для хранения. И в этом случае вода должна перетекать некоторое время через край сосуда.

При взятии пробы из быстротекущей реки, мелких водоёмов, узкого глубинного профиля или у самого дна используют пробоотборники горизонтальной конфигурации. Принцип их устройства аналогичен принципу устройства описанных выше пробоотборников вертикальной конфигурации.

Для отбора проб донных отложений применяют следующие системы пробоотборников: дночерпатели, драги, стратиметры, трубки различных конструкций. В зависимости от глубины водного объекта, характера и свойств донных отложений применяют ручной или механизированный способы отбора проб.

Отбор проб морского льда, а также льда водоёмов и водотоков для определения неорганических и органических загрязняющих веществ производят ручным кольцевым буром. Отбор проб атмосферных осадков производят ручным и автоматическим способами. При ручном отборе используют устройства, устанавливаемые на период выпадения осадков. При автоматическом отборе проб используют устройства, которые автоматически открывают крышку над сборной ёмкостью в начале выпадения осадков и закрывают её после окончания их вы-

падения. Для сборных ёмкостей и сосудов для хранения проб используют посуду из химически стойкого материала, например, полиэтилена.

3.4.4. ПОДГОТОВКА ПРОБ К ХРАНЕНИЮ. ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ ПРОБ

Показатели загрязнения, изменяющиеся за небольшой промежуток времени (например, температура, pH, растворённый кислород), необходимо определять на месте отбора, непосредственно после отбора пробы.

В ряде случаев необходима экстракция проб. Эту операцию следует проводить на месте отбора проб и транспортировать в лабораторию экстракты. Если это невозможно, следует принять меры, обеспечивающие торможение биохимических, химических и физических процессов. Одна из таких мер, которая, однако, не всегда является достаточной, – правильное заполнение сосудов. Сосуды следует заполнять так, чтобы не осталось пузырьков воздуха. Этот способ предохраняет пробы от взбалтывания во время транспортировки и предотвращает процессы осаждения карбонатов, окисления железа, изменения цветности и т.д.

Для определения растворённых веществ пробу воды на месте отбора необходимо профильтровать через мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм или отцентрифугировать. Фильтры перед использованием должны быть тщательно промыты и высушены. Во многих случаях (определение пестицидов, нефтепродуктов, полициклических ароматических углеводородов и т.д.) необходимо анализировать не фильтрованные пробы, об этом должно быть сказано в методике определения каждого конкретного показателя.

Одним из эффективных и широко применяемых способов хранения проб является их охлаждение и замораживание. Охлаждение рекомендуется проводить до температуры 2...5 °С, хранить пробы следует в темноте. Этот способ, однако, используется лишь при транспортировании проб в лабораторию и в течение краткого промежутка времени до начала исследований. Глубокое замораживание проб (до –20 °С) позволит увеличить период хранения, однако требует навыков при проведении процессов замораживания и последующего оттаивания пробы. Для многих компонентов (общее содержание солей, силикаты, летучие соединения) этот способ хранения неприемлем.

Для хранения проб воды наиболее приемлемо консервирование. Однако следует помнить, что законсервированные пробы должны быть проанализированы в возможно короткий срок.

Универсального консервирующего вещества не существует. Чаще всего для этой цели используют кислоты, щёлочи или органические растворители, применяемые в дальнейшем в качестве экстрагентов.

Применение хлорида ртути (HgCl) из-за его токсичности следует избегать. В случае применения следует обрабатывать остатки пробы для регенерации ртути. Способ консервирования должен согласовываться с используемым аналитическим методом и должен быть указан в методике определения каждого конкретного показателя.

Транспортирование проб должно осуществляться в специальной таре, исключающей возможность их разлива и боя сосудов. Для этой цели следует использовать деревянные ящики с ячейками для каждой пробы и мягкий материал для прокладок. Транспортирование проб следует проводить в возможно более короткие сроки.

При отборе проб воды вся информация оформляется в виде табл. 3.3.

3.3. Форма записи информации при отборе проб

| | | | | |
|--|--|--------------------|-------------------------|-----|
| Министерство (ведомство) | | | | |
| Корешок (талон) № | | | | |
| Водоём (водоток) | | Станция (пост) | | |
| Дата и время отбора пробы | | Расход воды | | м/с |
| Уровень воды, м | | Скорость течения | | м/с |
| Место отбора пробы _____ (створ, расстояние от левого берега в долях ширины реки) | | | Глубина отбора пробы, м | |
| Виды пробы: точечная объединённая | | Вид пробоотборника | | |
| Общий объём пробы, дм ³ | | | | |
| Физические свойства воды | | | | |
| Запах | | баллы | Температура | °С |
| Цвет | | градусы | Прозрачность | см |
| Окислительно-восстановительная потенциал (Eh) | | | | мВ |
| Водородный показатель (pH) | | | | |
| Для колориметрического метода: | | | | |
| Индикатор | | Данные по шкале | Температура буфера | °С |

| | | | | | |
|--------------------------------------|--|----------------------|---------------------------------------|--|-----------------|
| Диоксид углерода (CO ₂): | | | | | |
| Израсходовано на титрование | | | см ³ пробы воды | | см ³ |
| Растворённый в воде кислород: | | | мг/дм ³ | | (_____ метод) |
| Раствор | | моль/дм ³ | Дата проверки концентрации | | |
| Взято на определение | | | см ³ стандартного раствора | | |
| Израсходовано раствора: | | | см ³ | | |
| отсчет 1 | | | см ³ | | Среднее |
| отсчет 2 | | | см ³ | | см ³ |
| Объём зафиксированной пробы | | | см ³ | | |
| Израсходовано на титрование пробы | | | см ³ | | |
| Проба консервирована | | | | | |
| Пробу отобрал | | | | | |

3.5. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Методы контроля загрязнения водных объектов (табл. 3.4) более разнообразны, чем методы контроля загрязнения воздушной среды, так как контроль качества вод проводится по различным группам показателей. В то же время следует подчеркнуть, что распространённые методы

3.4. Наиболее распространённые инструментальные методы контроля загрязнения водной среды

| Метод определения | Наименование показателей |
|--|---|
| Атомно-абсорбционная спектрофотометрия | Cr, Al, Ag, Be, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn, Se, Hg, As |
| Атомно-эмиссионная спектрофотометрия | Zn, Cr, Sr ²⁺ , Se, Pb, Ni, As, Cu, Mn, Cd, Fe, B, Be, Ba, Al, Mo |
| Эмиссионная пламенная фотометрия | Sr ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ |
| Фотометрия | Si, Al, Ba, Mn, As, Pb, Ni, Fe, Cr (VI), Cd, Mo NH ₄ ⁺ , Cu, Zn, фосфаты, фенолы, формальдегид, нитриты, нитраты, анионоактивные ПАВ? полиакриламид, цианиды, фториды |
| Турбидиметрия | Сульфаты |
| Флуориметрия | Al, Be, B, F ⁻ , Se, Pb, NO ₂ ⁻ , Cu, Zn, формальдегид, бенз(а)пирен, ПАВ |
| ИК-спектрофотометрия | Нефтепродукты |
| Потенциометрия (ионометрия) | F ⁻ , pH |
| Инверсионная вольтамперометрия | Zn, As, Cu, Pb, Cd |
| ГЖ хроматография | Хлороформ, дикотекс и 2, 4-Д, ДДТ, хлорзамещённые углеводороды, нефтепродукты, толуол, ксилол, стирол, бензол |
| Ионная хроматография | Нитраты, нитриты, сульфаты, хлориды, фториды |
| Титриметрия | Хлориды, окисляемость перманганатная, жёсткость общая |
| Гравиметрия | Жиры, сухой остаток, сульфаты |
| Радиометрия | Радионуклиды |

химического анализа как воздушных, так и водных сред во многом идентичны, поскольку ориентированы на применение для анализа жидких фаз: исследования состава газовых сред производятся, как правило, после предварительной абсорбции анализируемых ингредиентов жидким поглотителем (абсорбентом).

В отличие от воздушных проб, для контроля состава образцов природных и производственных вод активно используются жидкостная хроматография, атомная эмиссионная спектрофотометрия, эмиссионная пламенная фотометрия, флуориметрия, инверсионная вольтамперметрия.

Список основных нормативных документов, используемых при контроле загрязнений гидросферных объектов приведён в прил. 4.

Для количественного химического анализа воды используют различные *стандартные образцы* (СО). Согласно ГОСТ 8.315–97 «Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения» стандартный образец состава и свойств вещества (материала), – это средство измерений в виде определённого количества вещества или материала, предназначенное для воспроизведения и хранения размеров величин, характеризующих состав или свойства этого вещества (материала), значения которых установлены в результате метрологической аттестации, используемое для передачи размера единицы при поверке, калибровке, градуировке средств измерений, аттестации методик выполнения измерений и утверждённое в качестве стандартного образца в установленном порядке.

СО состава вещества (материала) – стандартный образец с установленными значениями величин, характеризующих содержание определённых компонентов в веществе (химических элементов, их изотопов, соединений химических элементов, структурных составляющих и т.п.).

СО свойств вещества (материала) – стандартный образец с установленными значениями величин, характеризующих физические, химические, биологические и другие свойства вещества.

СО предназначены для применения в системе обеспечения единства измерений для:

- поверки, калибровки, градуировки средств измерений, а также контроля метрологических характеристик при проведении их испытаний;

- метрологической аттестации методик выполнения измерений (МВИ);

- контроля погрешностей МВИ в процессе их применения, других видов метрологического контроля.

По уровню признания и области применения СО подразделяют на следующие категории:

- межгосударственные (МСО);

- государственные (ГСО);

- отраслевые (ОСО);

- СО организаций (предприятий).

СО имеет паспорт, в котором приведены следующие метрологические характеристики:

- значение аттестуемой характеристики СО;

- аттестованного значения СО;

- погрешность от неоднородного материала (вещества) СО;

- срок годности экземпляра СО.

При выполнении количественного химического анализа используется дистиллированная вода, отвечающая требованиям ГОСТ 6709–72 «Вода дистиллированная. Технические условия».

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какими показателями характеризуется качество воды?
2. Как организовать наблюдение за состоянием водных объектов?
3. Каковы пределы содержания растворённого кислорода в чистой воде?
4. Какие цели преследуются определением БПК?
5. Охарактеризуйте основные источники загрязнителей воды?
6. Охарактеризуйте основные группы сточных вод?
7. Согласована ли методика пробоотбора на водных объектах с требованиями международных организаций?
8. Какие показатели водной среды необходимо определять на месте отбора проб и почему?
9. Опишите особенности ГСО веществ, используемых при определении концентрации загрязняющих веществ в воде?
10. Какие требования предъявляются к воде как источнику водоснабжения?
11. Какие используют устройства для отбора проб донных отложений, поверхностных вод, льда, атмосферных осадков?
12. Как хранят и транспортируют пробы?
13. Какие методы контроля сточных вод Вы знаете?
14. Какими единицами пользуются при оценке содержания загрязняющих веществ в воде?
15. Какие существуют способы отбора проб гомогенных и гетерогенных жидкостей?

4. КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ

4.1. ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ

Любую почву можно рассматривать как гетерогенную, многофазную систему, состоящую из трёх фаз: твёрдой, жидкой и газообразной. В твёрдой фазе преобладают минеральные образования (50...60 % от общего состава почвы), которые представлены первичными (кварц, полевые шпаты) и вторичными (глинистые минералы: каолинит, монтмориллонит, гидрослюда, смешанослойные минералы; минералы оксидов железа, алюминия, марганца, кремния; минералы-соли: доломит, сода, кальций, магнезит, трона, гипс, ангидрит, мирабилит, галит, фосфаты, нитраты, сульфиды и др.) минералами. К этой же фазе относятся различные органические вещества (до 10 %), в том числе гумус или перегной, а также почвенные коллоиды, имеющие органическое, минеральное или органоминеральное происхождение.

Жидкую фазу почвы (почвенный раствор, 25...30 %) составляет вода с растворёнными в ней органическими и минеральными соединениями, а также газы.

Газовую фазу почвы (15...25 %) составляет «почвенный воздух», включающий газы, заполняющие свободные от воды поры, а также газы, адсорбированные коллоидными частицами и растворённые в почвенном растворе.

Важнейшее значение почв состоит в аккумуляции органического вещества, различных химических элементов, а также энергии. Почвенный покров выполняет функции биологического поглотителя, разрушителя и нейтрализатора различных загрязнений. Если это звено биосферы будет разрушено, то сложившееся функционирование биосферы необратимо нарушится. Именно поэтому чрезвычайно важно изучение глобального биохимического значения почвенного покрова, его современного состояния и изменения под влиянием антропогенной деятельности.

Насчитывается не менее шести типов антропогенно-технических воздействий, которые могут вызвать разного уровня ухудшения почв. В их числе:

- 1) водная и ветровая эрозия;
- 2) засоление, подщелачивание, подкисление;
- 3) заболачивание;
- 4) физическая деградация, включая уплотнение и коркообразование;
- 5) разрушение и отчуждение почвы при строительстве и добыче полезных ископаемых;
- 6) химическое загрязнение почв, которое может быть вызвано следующими причинами:
 - атмосферным переносом загрязняющих веществ (тяжёлые металлы, кислые дожди, фтор, мышьяк, радионуклиды, пестициды);
 - сельскохозяйственным загрязнением (удобрения, пестициды);
 - наземным загрязнением – отвалы крупнотоннажных производств, отвалы топливно-энергетических комплексов, мусор;
 - загрязнением нефтью и нефтепродуктами.

Оценка загрязнения почвы проводится в соответствии с нормативными документами (прил. 5). Ими же руководствуются в процессе охраны почв и контроля за их загрязнением. Так, согласно ГОСТ 17.4.3.04–85 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к контролю и охране от загрязнения»:

1. Охране от загрязнения подлежат почвы сельскохозяйственных и лесных угодий, включая пашню, сенокосы, пастбища, почвы под многолетними насаждениями, а также заповедников, национальных природных парков, зон рекреации, населённых пунктов.

2. Охрана почв от загрязнения должна осуществляться с учётом следующих требований: определение норм, сроков и техники внесения удобрений, химических мелиорантов и других средств химизации с учётом данных агрохимического обследования почв, прогнозов появления вредителей и болезней, фактического засорения посевов; использование в качестве удобрений и химических мелиорантов отходов промышленности и жилищно-коммунального хозяйства после длительного изучения их химического состава, не допуская внесения в почву отходов, содержащих тяжёлые металлы и другие токсичные элементы и соединения; включение в проекты на новые предприятия и технологические линии очистных сооружений от всех загрязняющих почву компонентов; утилизация и захоронение выбросов, сбросов, отходов, стоков и осадков сточных вод с соблюдением мер по предотвращению загрязнения почв.

Требования к контролю за загрязнением почв (ГОСТ 17.4.3.04–85) таковы:

1. Основными критериями, используемыми для оценки степени загрязнения почв, должны быть *предельно допустимые* концентрации (ПДК) и *ориентировочно допустимые количества* (ОДК) химических веществ в почве, нормативы допустимых количеств загрязняющих веществ в смежных природных средах и в сельскохозяйственной продукции, показатели санитарного состояния почв по ГОСТ 17.4.2.01–81.

2. К категории загрязнённых следует относить почвы, в которых количество загрязняющих веществ находится на уровне или выше ПДК.

3. Почвы, отнесённые к категории загрязнённых, должны находиться под постоянным контролем внутриведомственных и государственных служб контроля. Почвы выводятся из этой категории, и постоянный кон-

троль заменяется на периодический, когда количество в них загрязняющих веществ становится ниже допустимого уровня.

4. Особое внимание следует уделять почвам, прилегающим к предприятиям и объектам промышленности, жилищно-коммунальным, сельского хозяйства, транспорта, которые по характеру своей деятельности могут загрязнять почву посредством выбросов, сбросов, отходов, стоков и осадков сточных вод.

5. При проведении контроля за загрязнением почв следует учитывать класс опасности химических веществ по ГОСТ 17.4.1.02–83, степень опасности патогенных и условно патогенных организмов и соблюдать требования:

- использовать физико-химические и биологические методы, позволяющие получить достоверную качественную и количественную информацию о наличии загрязнителей в почве. Пределы обнаружения контролируемых веществ должны быть не выше нормативов ПДК в почве;

- регистрировать в журналах качественный и количественный состав, объёмы и даты выбросов, сбросов, отходов, стоков и осадков сточных вод, применение средств химизации с указанием объёма и ассортимента фактически применяемых химических веществ, размеров обрабатываемой территории, способов и даты их внесения;

- определять количество загрязняющих веществ, способных придавать почве фитотоксические свойства, а также оказывать отрицательное воздействие на качество почвы и растительной продукции в почвах, предназначенных для возделывания сельскохозяйственных культур в условиях защищённого грунта.

Загрязняющие вещества нормируются:

- 1) в пахотном слое почвы сельскохозяйственных угодий;
- 2) в почве территорий предприятия;
- 3) в почвах жилых районов в местах хранения бытовых отходов.

Нормирование химического загрязнения почв устанавливается по предельно допустимым концентрациям (ПДК_п). По своей величине ПДК_п значительно отличаются от принятых допустимых концентраций для воды и воздуха. Это отличие объясняется тем, что поступление вредных веществ в организм человека из почвы происходит через контактирующие с почвой объекты (воздух, вода, растения). ПДК_п – это такая концентрация химического вещества (в мг на кг почвы в пахотном слое), которая не должна вызывать прямого или косвенного отрицательного влияния на соприкасающиеся с почвой среды и здоровье человека, а также на способность почвы к самоочищению. Существуют четыре разновидности ПДК_п в зависимости от путей миграций химических веществ в сопредельные среды: ТВ – транслокационный показатель, характеризующий переход вещества из почвы через корневую систему в зелёную массу и плоды растений; МА – миграционный воздушный показатель, характеризующий переход химического вещества из почвы в атмосферу; МВ – миграционный водный показатель, характеризующий переход химического вещества из почвы в подземные грунтовые воды и водоисточники; ОС – общесанитарный показатель, характеризующий влияние химического вещества на способность почвы к самоочищению и на живое население почвы.

Допустимая концентрация вещества в почвенном слое (ПДК_п) устанавливается с учётом его фоновой концентрации, стойкости и токсичности. ПДК_п устанавливается экспериментально в зависимости от допустимой остаточной концентрации (ДОК) в пищевых, кормовых растениях и в продуктах питания. ДОК – это максимальное количество вещества в продуктах питания, которое, поступая в организм в течение всей жизни, не вызывает никаких нарушений в здоровье людей.

Далее определяется ПДК_п, которая должна гарантировать:

- переход в атмосферный воздух вредных веществ в количествах, не превышающих установленную ПДК;
- то же для грунтовых вод;
- обеспечение процессов самоочищения почвы и почвенный микробиоценоз.

В случае применения новых химических соединений, для которых отсутствует ПДК, проводят расчёт временно допустимых концентраций (ВДК_п) по формуле

$$ВДК_{п} = 1,23 + 0,48 ПДК_{пр},$$

где ПДК_{пр} – предельно допустимая концентрация для продуктов (овощные и плодовые культуры), мг/кг.

Классификацию почв по степени загрязнения проводят по предельно допустимым концентрациям (ПДК) химических веществ и их фоновому загрязнению. По степени загрязнения почвы подразделяются на:

- сильнозагрязнённые;
- среднезагрязнённые;
- слабозагрязнённые.

К сильнозагрязнённым относят почвы, в которых содержание загрязняющих веществ в несколько раз превышает ПДК, имеющие низкую биологическую продуктивность, существенное изменение физико-химических, химических и биологических характеристик.

К среднезагрязнённым относят почвы, в которых установлено превышение ПДК без существенных изменений в свойствах почв.

К слабозагрязнённым относят почвы, в которых содержание химических веществ не превышает ПДК, но выше естественного фона.

Коэффициент концентрации загрязнения почвы H_c вычисляется по формуле

$$H_c = \frac{C}{C_\phi} \quad \text{или} \quad H_c = \frac{C}{C_{\text{ПДК}}},$$

где C – общее содержание загрязняющих веществ; C_ϕ – среднее фоновое содержание загрязняющих веществ; $C_{\text{ПДК}}$ – предельно-допустимое содержание загрязняющих веществ.

Степень устойчивости почвы к химическим загрязняющим веществам оценивают по отношению к конкретному загрязняющему веществу или группе веществ, которыми загрязнена исследуемая почва.

По степени устойчивости к химическим загрязняющим веществам и по характеру ответных реакций почвы подразделяют на:

- 1) очень устойчивые;
- 2) среднеустойчивые;
- 3) малоустойчивые.

Степень устойчивости почвы к химическим загрязняющим веществам характеризуется следующими основными показателями:

- гумусного состояния почв;
- кислотно-основными свойствами;
- окислительно-восстановительными свойствами;
- катионно-обменными свойствами;
- биологической активности;
- уровня грунтовых вод;
- доли веществ в почве, находящихся в растворимой форме.

Чем меньше буферная способность почвы, ниже содержание гумуса, рН почвы и легче механический состав, тем почва менее устойчива к химическим загрязняющим веществам.

Перечень показателей химического загрязнения почв определяется исходя из:

- целей и задач исследования;
- характера землепользования;
- специфики источников загрязнения, определяющих характер (состав и уровень) загрязнения изучаемой территории (табл. 4.1);

• приоритетности компонентов загрязнения в соответствии со списком ПДК и ОДК химических веществ в почве и их класса опасности (табл. 4.2).

Жёсткому нормированию подвергаются почвы на содержание в них пестицидов, тяжёлых металлов, нефтепродуктов, соединений фтора и других токсических веществ.

4.1. Перечень источников загрязнения и химических элементов, накопление которых возможно в почве в зонах влияния этих источников

| Вид промышленности | Производственные объекты | Химические элементы | |
|---------------------|---|---|---|
| | | приоритетный | сопутствующий |
| Цветная металлургия | Производство цветных металлов непосредственно из руд и концентратов | Свинец, цинк, медь, серебро | Олово, висмут, мышьяк, кадмий, сурьма, ртуть, селен |
| | Вторичная переработка цветных металлов | Свинец, цинк, олово, медь | Ртуть |
| | Производство твёрдых и тугоплавких цветных металлов | Вольфрам | Молибден |
| | Производство титана | Серебро, цинк, свинец, бор, медь | Титан, марганец, молибден, олово, ванадий |
| Чёрная металлургия | Производство легированных сталей | Кобальт, молибден, висмут, вольфрам, цинк | Свинец, кадмий, хром, цинк |
| | Железорудное производство | Свинец, серебро, мышьяк, таллий | Цинк, вольфрам, кобальт, ванадий |

| | | | |
|---|---|--|--|
| Машиностроение и металлообрабатывающая промышленность | Предприятия с термической обработкой металлов (без литейных цехов) | Свинец, цинк | Никель, хром, ртуть, олово, медь |
| | Производство аккумуляторов, производство приборов для электротехнической и электронной промышленности | Свинец, никель, кадмий | Сурьма, свинец, цинк, висмут |
| Химическая промышленность | Производство суперфосфатных удобрений | Стронций, цинк, фтор, барий | Редкие земли, медь, хром, мышьяк, иттрий |
| | Производство пластмасс | Сернистые соединения | Медь, цинк, стронций |
| Производство строительных материалов | Производство цемента | Барий | Ртуть, цинк, стронций |
| Полиграфическая промышленность | Шрифтолитейные заводы и типографии | | Свинец, цинк, олово |
| Твёрдые бытовые отходы крупных городов, используемые в качестве удобрений | | Свинец, кадмий, олово, медь, серебро, сурьма, цинк | Ртуть |
| Осадки канализационных сточных вод | | Свинец, кадмий, ванадий, никель, олово, хром, медь, цинк | Ртуть, серебро |

4.2. Отнесение химических веществ, попадающих в почву из выбросов, отбросов, отходов, к классам опасности (по ГОСТ 17.4.1.02–83)

| Класс опасности | Химическое вещество |
|-----------------|--|
| 1 | Мышьяк, кадмий, ртуть, свинец, селен, цинк, фтор, бенз(а)пирен |
| 2 | Бор, кобальт, никель, молибден, медь, сурьма, хром |
| 3 | Барий, ванадий, вольфрам, марганец, стронций, ацетофенон |

Санитарное состояние почвы оценивается по ряду гигиенических показателей, среди них: санитарное число (отношение содержания белкового азота к общему органическому); наличие кишечной палочки (коли-титр); личинок мух, яиц гельминтов. По комплексу данных показателей почва оценивается как чистая или загрязнённая.

Существует ряд дополнительных показателей санитарного состояния почвы, определяемых как на территории производственных предприятий, так и населённых пунктов (табл. 4.3).

4.3. Номенклатура показателей санитарного состояния почвы

| Показатель | Характеризуемые свойства почвы |
|------------------------|--------------------------------|
| Санитарное число | Санитарно-химические |
| Азот аммонийный, мг/кг | – " – |
| Азот нитратный, мг/кг | – " – |
| Хлориды, мг/кг | – " – |
| Пестициды, мг/кг | – " – |

| | |
|---|-------------------------------|
| Тяжёлые металлы, мг/кг | – " – |
| Нефть и нефтепродукты, мг/кг | – " – |
| Фенолы летучие, мг/кг | – " – |
| Сернистые соединения, мг/кг | – " – |
| Канцерогенные вещества, мг/кг | – " – |
| Удобрения (остаточные количества), мг/кг | – " – |
| pH | – " – |
| Радиоактивные вещества, кюри/кг | – " – |
| Термофильные бактерии, титр | Санитарно-бактериологические |
| Бактерии группы кишечной палочки, коли-титр | – " – |
| Бактерия клостридиум перфигена, титр | – " – |
| Патогенные микроорганизмы (по эпидемиологическим показателям), титр | – " – |
| Яйца и личинки гельминтов жизнеспособные, экз./кг почвы | Санитарно-гельминтологические |
| Личинки и куколки синантропных мух, экз./кг почвы | Санитарно-энтомологические |

К ним относятся:

- санитарно-физико-химические оценки, относящиеся в основном к почвенным фильтратам (санитарное число, кислотность, биохимическое потребление кислорода, окисляемость, содержание хлоридов, сульфатов и др.);
- санитарно-энтомологические оценки – синантропных (связанных с жильём и бытом) насекомых, в первую очередь мух, во всех фазах их развития (взрослые особи, личинки куколок);
- санитарно-гельминтологические оценки, характеризующие наличие в почве в местах, посещаемых населением, гельминтов (червей, паразитирующих в органах человека, животных и растений и т.д.);
- санитарно-бактериологические оценки, включая наличие бактерий кишечной группы, а также других микроорганизмов, вызывающих заболевания человека и домашних животных.

Оценка санитарного состояния почвы проводится по результатам анализов почв на объектах повышенного риска (детские сады, игровые площадки, зоны санитарной охраны и т.п.) и в санитарно-защитных зонах.

4.2. ОТБОР ПРОБ И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ

Программа обследования почвы определяется целями и задачами исследования с учётом санитарно-эпидемического состояния района, уровня и характера техногенной нагрузки, условий землепользования.

При выборе объектов в первую очередь обследуют почвы территорий повышенного риска воздействия на здоровье населения (детские дошкольные, школьные и лечебные учреждения, селитебные территории, зоны санитарной охраны водоёмов, питьевого водоснабжения, земли, занятые под сельхозкультуры, рекреационные зоны и т.д.).

Отбор, транспортирование, хранение, подготовка к анализу и анализ проб осуществляются в соответствии с утверждёнными нормативными документами.

Контроль загрязнения почв населённых пунктов проводится с учётом функциональных зон города. Места отбора проб предварительно отмечают на картосхеме, отражающей структуру городского ландшафта. Пробная площадка должна располагаться на типичном для изучаемой территории месте. При неоднородности рельефа площадки выбирают по элементам рельефа. На территорию, подлежащую контролю, составляют описание с указанием адреса, точки отбора, общего рельефа микрорайона, расположение мест отбора и источников загрязнения, растительного покрова, характера землепользования, уровня грунтовых вод, типа почвы и других данных, необходимых для правильной оценки и трактовки результатов анализов образцов.

При контроле загрязнения почв промышленными источниками площадки для отбора проб располагают на площади трёхкратной величины санитарно-защитной зоны вдоль векторов розы ветров на расстоянии 100, 200, 300, 500, 1000, 2000, 5000 м и более от источника загрязнения (ГОСТ 17.4.4.02–84).

Для контроля санитарного состояния почв детских дошкольных, школьных и лечебно-профилактических учреждений, игровых площадок и зон отдыха отбор проб проводят не менее двух раз в год весной и осенью. Размер пробной площадки должен быть не более 5 × 5 м. При контроле санитарного состояния почв территорий детских учреждений и игровых площадок отбор проб проводится отдельно из песочниц и общей территории с глубины 0...10 см.

С каждой песочницы отбирается одна объединённая проба, составленная из 5 точечных. При необходимости возможен отбор одной объединённой пробы из всех песочниц каждой возрастной группы, составленной из 8 – 10 точечных проб.

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

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

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

Отбор проб проводится в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02–84, ГОСТ 17.4.3.01–83.

1. Точечные пробы отбирают на пробной площадке из одного или нескольких слоёв или горизонтов методом конверта, по диагонали или любым другим способом с таким расчётом, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для генетических горизонтов или слоёв данного типа почвы. В зависимости от цели исследования, размера пробной площадки, количество точечных проб должно соответствовать указанным в табл. 4.4.

Точечные пробы отбирают ножом или шпателем из прикопок или почвенным буром.

2. Объединённую пробу составляют путём смешивания точечных проб, отобранных на одной пробной площадке.

3. Для химического анализа объединённую пробу составляют не менее, чем из пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Масса объединённой пробы должна быть не менее 1 кг.

Для контроля загрязнения поверхностно распределяющимися веществами – нефть, нефтепродукты, тяжёлые металлы и другие точечные пробы отбирают послойно с глубины 0...5 и 5...20 см массой не более 200 г каждая.

Для контроля загрязнения легко мигрирующими веществами точечные пробы отбирают по генетическим горизонтам на всю глубину почвенного профиля.

4.4. Отбор проб почвы

| Цель исследования | Размер пробной площадки, га | | Количество проб |
|---|-----------------------------|-------------------------------|---|
| | однородный почвенный покров | неоднородный почвенный покров | |
| Определение содержания в почве химических веществ | От 1 до 5 | От 0,5 до 1 | Не менее одной объединённой пробы |
| Определение физических свойств и структуры почвы | От 1 до 5 | От 0,5 до 1 | От 3 до 5 точечных проб на один почвенный горизонт |
| Определение патогенных организмов и вирусов | От 0,1 до 0,5 | 0,1 | 10 объединённых проб, состоящих из 3 точечных проб каждая |

4. При отборе точечных проб и составлении объединённой пробы должна быть исключена возможность их вторичного загрязнения.

Точечные пробы почвы, предназначенные для определения тяжёлых металлов, отбирают инструментом, не содержащим металлов. Перед отбором точечных проб стенку прикопки или поверхности керна следует зачистить ножом из полиэтилена или полистирола, или пластмассовым шпателем.

Точечные пробы почвы, предназначенные для определения летучих химических веществ, следует сразу поместить во флаконы или стеклянные банки с притёртыми пробками, заполнив их полностью до пробки.

Точечные пробы почвы, предназначенные для определения пестицидов, не следует отбирать в полиэтиленовую или пластмассовую тару.

5. Все объединённые пробы должны быть зарегистрированы в журнале и пронумерованы. На каждую пробу должен быть заполнен сопроводительный талон (табл. 4.5). В процессе транспортировки и хранения почвенных проб должны быть приняты меры по предупреждению возможности их вторичного загрязнения.

6. Пробы почвы для химического анализа высушивают до воздушно-сухого состояния. Воздушно-сухие пробы хранят в матерчатых мешочках, в картонных коробках или в стеклянной таре.

Пробы почвы, предназначенные для определения летучих и химически нестойких веществ, доставляют в лабораторию и сразу анализируют.

4.5. Справочный талон

1. Дата и час отбора пробы _____
2. Адрес _____
3. Номер участка _____
4. Номер пробной площадки _____
5. Номер объединённой пробы, горизонт (слой), глубина взятия пробы _____
6. Характер метеорологических условий в день отбора пробы _____
7. Особенности, обнаруженные во время отбора пробы (освещение солнцем, применение средств химизации, виды обработки почвы сельскохозяйственными машинами, наличие свалок, очистных сооружений и т.д.) _____
8. Прочие особенности _____

Исполнитель, Личная подпись Расшифровка подписи
должность

7. Для подготовки почв к анализу пробу почвы рассыпают на бумаге или кальке и разминают пестиком крупные комки. Затем выбирают включения – корни растений, насекомых, камни, стекло, уголь, кости животных, а также новообразования – друзы гипса, известковые журавчики и др. Почву растирают в ступке пестиком и просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм.

Устройства отбора проб почвы и грунта:

– *Ручные буры* типа АМ-7 для взятия и хранения проб почвы массой до 3,5 кг по ГОСТ 15150–69. Состоит из двух цилиндров буровых, воронки, бойка, ножа, молотка, стаканов, лопатки и упаковочного ящика.

– *Бур-пробоотборник* представляет собой металлический цилиндр, который соединяется с составной штангой. Цилиндр имеет режущую поверхность из химически стойкой закалённой стали. Штанга крепится стопорными винтами и имеет на конце рукоятку для вращения бура. На наконечнике (через 5 см) и штанге (через 20 см) нанесены риски. Проба отбирается вращением пробоотборника за рукоятку против часовой стрелки с одновременным надавливанием. Пробоотборник режущей кромкой направляет почву во внутренний цилиндр, высота которого составляет 20 см, при этом отбирается около 200 г почвы. После отбора бур вытаскивается и почва сыпается в емкость.

– *Ручные буры Эйдельмана* (Голландия) состоят из набора буров различных типов для разных почв, наращиваемого стержня и рукоятки.

– *Мотобуры* М-10 (ручная подача) и КМ-10 (стойка с цепной подачей и подвижный вращатель), малогабаритные, легкопереносимые предназначены для бурения скважин шнековым способом глубиной до 10 м.

– *Буровая установка УКБ-12/25*, малогабаритные, легко переносимые предназначены для бурения скважин глубиной до 15 м шнековым способом и до 25 м алмазными и твёрдосплавными коронками с промывкой.

Пробы почвы и грунта хранят в специальных ёмкостях – алюминиевых бюксах или пенетрационных чашках различных типоразмеров.

Почвы – сложный аналитический объект, включающий неорганические (минеральные), органические (гумус) и элементоорганические (органоминеральные) вещества. Один и тот же элемент может находиться в почве в разных химических формах. Так, углерод в почвенном растворе присутствует в органических веществах, ионах карбоната и гидрокарбоната, оксида углерода и т.д. В почвах могут присутствовать практически все элементы, их содержание колеблется в широких пределах: для макроэлементов – от десятых долей до нескольких процентов (Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, C) и десятки процентов (Si, O); для микро и ультрамикроэлементов – от 10^{-8} до 10^{-3} % (Ba, Sr, V, Rb, Cu, V, Cr, Ni, Co, Li, Mo, Cs, Se); промежуточное положение занимают элементы с содержанием 10^{-2} ... 10^{-1} % (Ti, Mg, N, P, S, H).

Сложность состава почв, почвенных растворов и вытяжек, дренажных вод не позволяет автоматически переносить на них методы, разработанные для определения элементов в чистых растворах или в объектах, близких по свойствам почвам (например, минералы и руды).

При анализе почв особое внимание уделяют систематическим погрешностям, которые возникают из-за неоднородности состава, неадекватности методик определения, влияния примесей и основы образца. Одним из главных способов выявления систематических ошибок является использование стандартных образцов почв, однако набор их ограничен. Кроме того, важным этапом при анализе почв является правильное проведение пробоотбора и пробоподготовки (размельчение, просеивание, квартование, разложение).

Методы анализа и исследования почв очень разнообразны (табл. 4.6). Перечень нормативных документов для организации контроля загрязнения почвы приведён в прил. 6.

4.6. Наиболее распространенные методы контроля загрязнения почвы

| Метод определения | Наименование показателей |
|------------------------------------|--|
| Титриметрия | Хлориды, обменный кальций и магний, сероводород, железо, ацетальдегид |
| Гравиметрия | Влажность %, гипс, сухой остаток, сульфаты |
| Фотометрия | Удобрения, ПАВ, м-динитробензол, гумус, формальдегид, фосфор, калий, натрий, нитраты, алюминий, азот аммонийный, сера, нитриты, фтор, фториды, никель, ванадий, вольфрам, кобальт, кадмий, марганец, магний, медь, молибден, ртуть, цинк, бор, железо, пестициды |
| Турбидиметрия | Сульфаты, сера |
| Флуориметрия | Нефтепродукты, бенз(а)пирен |
| Атомно-абсорбционная спектрометрия | Подвижные соединения железа, меди, цинка, никеля, кобальта, марганца, хрома, свинца, кадмия, кальция, магния, ртути, свинца, хрома, бора |
| Эмиссионная пламенная фотометрия | Калий, натрий |
| Кондуктометрия | Удельная электрическая проводимость |
| Ионометрия | pH водной и солевой вытяжки, хлориды, кислотность, фториды, нитраты, обменный аммоний |
| Потенциометрия | Карбонаты, гидрокарбонаты, pH |
| Полярография | Железо, кобальт, кадмий, медь, молибден, никель, свинец, хром, цинк |
| Хроматография (ГХ, ГЖХ, ТСХ) | Толуол, ксилол, бензол, углеводородное топливо, пестициды, стирол, бензол, изо-пропилбензол, нефтепродукты |
| Биотестирование | Токсичность острая |

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каков состав почв?
2. Что такое загрязнение почв? Каковы основные причины загрязнения почв?
3. Как классифицируются почвы по степени загрязнения?
4. Какие показатели характеризуют санитарное состояние почв?
5. Как отбираются пробы загрязнённых почв? Как подготовить пробы к анализу?
6. Каковы методы контроля загрязнённых почв?
7. На чём базируется обоснование ПДК загрязняющих веществ в почве?
8. От чего зависит способность почв сопротивляться антропогенному изменению окружающей среды?
9. Назовите и дайте краткую характеристику антропогенно-технических воздействий, способных вызвать ухудшение качества почв.
10. Какими причинами может быть вызвано химическое загрязнение почв?
11. Какие требования предъявляют к контролю за загрязнением почв?
12. Какие выделяют почвы по степени устойчивости их к загрязняющим веществам?
13. Какими показателями характеризуется почва?
14. Основные мероприятия по охране почв.
15. Какие предъявляют требования к охране почв от загрязнения?
16. Какими правовыми документами регулируется охрана почв и почвенного покрова?

5. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Чётких границ между физико-химическими и физическими методами нет. Их часто называют инструментальными. Обзор методов аналитического контроля загрязнений атмосферного воздуха, водных объектов, почв, рассмотренный в предыдущих главах, позволяет акцентировать внимание на наиболее эффективных и часто используемых методах анализа. Безусловно большая роль отводится химическим (титриметрическим и гравиметрическим) методам анализа, которые часто называют классическими и более подробно рассматриваются в курсе «Аналитическая химия».

В данной главе рассмотрим такие инструментальные методы как:

- спектрофотометрия и фотометрия, позволяющие определять содержание почти всех элементов в воздухе, воде и почве;
- атомно-эмиссионная спектрометрия, эмиссионная фотометрия пламени, применяемые, в основном, для определения металлов (особенно микроэлементов);
- атомно-абсорбционная спектрометрия, всё чаще применяемая для определения микроэлементов;
- флуориметрия, перспективна для определения микроэлементов и органических веществ;
- потенциометрия (ионометрия), применяемая для определения содержания различных ионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , Br^- , F^- и др.), pH;
- вольтамперометрия, используемая для определения микроэлементов и органических веществ;
- газожидкостная хроматография, для анализа сложных смесей органических веществ.

5.1. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Спектроскопическими методами анализа называются методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением. Различают методы атомной и молекулярной спектроскопии. Методы атомной спектроскопии основаны на явлениях поглощения (например, атомно-абсорбционный) и испускания (например, эмиссионная фотометрия пламени) света свободными атомами, а также их люминесценции (например, атомно-флуоресцентный). Методы оптической молекулярной спектроскопии в зависимости от характера взаимодействия излучения с исследуемым веществом и способу его измерения делят на: абсорбционную спектроскопию, нефелометрию, турбидиметрию, люминесцентный анализ.

1. Абсорбционная спектроскопия, т.е. анализ по поглощению излучения включает:

- спектрофотометрический анализ – основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определённой длине волны λ , эта спектральная линия соответствует максимуму кривой поглощения данного вещества;
- фотоколориметрический анализ – основан на измерении интенсивности окраски исследуемого окрашенного раствора или сравнении её с интенсивностью окраски стандартного раствора с применением упрощённых способов монохроматизации (светофильтры).

2. Анализ, основанный на использовании рассеяния света взвешенными частицами (нефелометрия) и поглощении света в результате светорассеяния (турбидиметрия).

3. Молекулярный люминесцентный анализ (флуориметрический) основан на измерении интенсивности излучения, испускаемого в результате поглощения фотонов молекулами.

5.1.1. МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В абсорбционной спектроскопии используют поглощение электромагнитного излучения в УФ, видимой (традиционно называют спектрофотометрия) и ИК-областях спектра (ИК-спектрометрия). Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400...760 нм. Энергия фотонов в этих областях спектра достаточна для переходов электронов в молекуле с одного энергетического уровня на другой. Основной вклад в изменение энергии молекулы вносит электронный переход, но у молекулы чисто электронный переход не осуществим – он сопровождается изменением колебательной и вращательной энергий. Поэтому молекулярный спектр поглощения состоит из множества спектральных линий. Линии с близкой энергией сливаются в одну полосу поглощения. Возвращаясь в исходное состояние, молекула чаще теряет поглощённую энергию в виде теплоты, реже – в виде излучения. Поскольку возбуждаемых молекул по сравнению с их общим числом мало, выделившаяся теплота не влияет на состояние изучаемой системы.

Количественно поглощение системы излучения описывается законами Бугера–Ламберта–Бера и аддитивности.

Мерой светопоглощения служат величины, называемые пропусканием и оптической плотностью.

Пропускание:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{или} \quad T = \frac{I}{I_0} 100 \%,$$

где I – интенсивность прошедшего потока; I_0 – интенсивность падающего потока.

Оптическая плотность:

$$A = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I}.$$

Если раствор образца совсем не поглощает света, пропускание равно 100 %, а оптическая плотность – нулю. При полном поглощении света пропускание равно нулю, а оптическая плотность – бесконечности.

Исследования Бугера (1698 – 1758) и Ламберта (1728 – 1777) показали, что оптическая плотность прямо пропорциональна толщине кюветы. Зависимость оптической плотности раствора поглощающего вещества от его молярной концентрации установил Бер (1825 – 1863). Закон, объединяющий в себе обе эти зависимости, называется законом Бугера–Ламберта–Бера. Применительно к спектрофотометрии в УФ-видимой области спектра его записывают следующим образом:

$$A = \varepsilon_\lambda l c,$$

где ε_λ – молярный коэффициент поглощения при данной длине волны; l – толщина поглощающего слоя (кюветы); c – концентрация поглощающего вещества.

На практике зависимость A от концентрации определяемого вещества при постоянной l и конкретных условиях аналитического определения изображают в виде градуировочного графика – прямой линии, проходящей через начало координат (рис. 5.1),

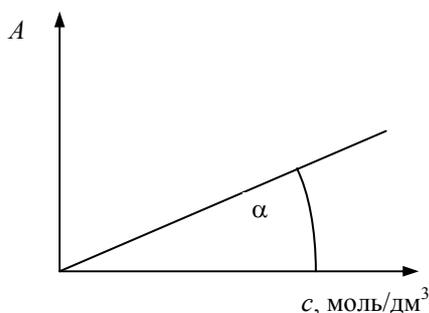


Рис. 5.1. Градуировочный график

При этом молярный коэффициент поглощения ε_λ , определяющий предел обнаружения метода, будет равен тангенсу угла наклона градуировочной прямой к оси абсцисс, если концентрация выражена в моль/дм³. Если концентрация выражена в массовых единицах, тогда угловым коэффициентом составит коэффициент поглощения K . Чем больше наклон градуировочного графика к оси концентраций, тем более чувствительным является данный фотометрический метод.

Можно рассчитывать ε_λ по результатам измерения оптической плотности раствора заданной концентрации по формуле

$$\varepsilon_\lambda = \frac{A_{\min}}{l c}.$$

Можно также использовать табличные данные.

Теоретическое значение молярного коэффициента поглощения составляет

$$\varepsilon_\lambda \cong n \cdot 10^5.$$

Для наиболее интенсивно окрашенных соединений эта величина обычно составляет $\varepsilon_\lambda \cong n \cdot 10^4$. Тогда, пользуясь уравнением закона Бугера–Ламберта–Бера, можно определить нижнюю границу диапазона определяемых содержаний веществ c_{\min} по формуле

$$c_{\min} = \frac{A_{\min}}{\varepsilon_\lambda l}.$$

Полагая $l = 1$ см и $A_{\min} = 0,005$, получим

$$c_{\min} = \frac{0,005}{10^4 \cdot 1} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Если необходимо еще более понизить предел обнаружения, можно увеличить толщину поглощаемого слоя или сконцентрировать вещество, например, экстракцией.

Стенки кюветы рассеивают некоторую долю падающего излучения и вместе с раствором обуславливают частичное поглощение. Для компенсации этого эффекта на практике для измерения I_0 используют идентичную кювету с чистым растворителем.

Наблюдаемые отклонения от закона Ламберта–Бера могут быть вызваны следующими причинами.

- Концентрация поглощающих частиц столь велика, что между ними происходят *электростатические взаимодействия*. В результате этого оптическая плотность перестаёт быть прямо пропорциональна концентрации. В разбавленных растворах электростатические взаимодействия пренебрежимо малы. Поэтому измерения стараются проводить в растворах с концентрацией определяемого вещества не выше 0,01 М.
- В результате *побочных реакций* частиц определяемого вещества между собой (ассоциация, диссоциация) или с растворителем могут получаться продукты с другими молярными коэффициентами поглощения.
- При использовании *недостаточно монохроматического света* наблюдаются отклонения концентрационной зависимости оптической плотности от линейности. Этот эффект особенно выражен в случаях, когда молярный коэффициент поглощения сильно зависит от длины волны, т.е. на краях полосы поглощения. Поэтому обычно стараются работать в максимуме поглощения.
- Рассеянный свет также искажает измеренные значения оптической плотности.

Закон аддитивности. Оптическая плотность – экстенсивное свойство вещества. Поэтому оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из них. Это справедливо при условии подчинения каждого вещества закону Бугера–Ламберта–Бера и в отсутствии химических взаимодействий между ними. Итак, для смеси m веществ при одной и той же длине волны имеем

$$A = \varepsilon_1 c_1 l + \varepsilon_2 c_2 l + \dots + \varepsilon_m c_m l.$$

Спектры двух веществ и их суммарный спектр представлены на рис. 5.2. Принцип аддитивности (суммирования) оптических плотностей широко используют в аналитической химии.

Определение содержания вещества методом спектрофотометрии можно проводить как непосредственно, так и с использованием специальных фотометрических реагентов.

Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, несмотря на различие в их химизме, должны обязательно сопровождаться возникновением или ослаблением светопоглощения раствора.

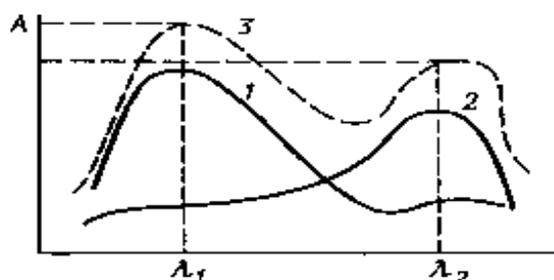


Рис. 5.2. Спектр поглощения двухкомпонентной смеси:

1 – спектр компонента А; 2 – спектр компонента Б; 3 – суммарный спектр

Как и каждая реакция, используемая в количественном анализе, реакция должна протекать избирательно, быстро, полностью и воспроизводимо.

Кроме того, окраска образующейся аналитической формы должна быть устойчива во времени и к действию света, а поглощение раствора, несущее информацию о концентрации поглощающего вещества, должно подчиняться физическим законам, связывающим поглощение и концентрацию, конкретно – закону Бугера–Ламберта–Бера.

В неорганическом фотометрическом анализе наиболее часто используют реакции комплексообразования ионов определяемых элементов с неорганическими и, особенно, с органическими реагентами; реже – реакции окисления-восстановления, синтеза и других типов. В органическом фотометрическом анализе чаще применяют реакции синтеза окрашенных соединений, которыми могут быть азосоединения, полиметиновые и хинониновые красители, ациформы нитросоединений и др. Иногда используют собственную окраску веществ.

Основными параметрами, которые следует учитывать при выборе оптимальных условий фотометрических определений, являются длина волны, оптическая плотность, толщина светопоглощающего слоя и концентрация окрашенного вещества.

Условия и последовательность фотометрического определения вещества следующие:

1. Выбор фотометрической формы вещества, т.е. соединение, в которое переводят вещество для измерения оптической плотности, с учетом ε_λ и наличия других компонентов в анализируемом объекте.
2. Измерение спектра поглощения и выбор оптимальной длины волны, как правило, это максимум поглощения. Однако если примесь при этой длине волны поглощает, то лучше выбирать другую область спектра.
3. Исследование влияния посторонних веществ на оптическую плотность.
4. Установление области концентраций подчинения закону Бугера–Ламберта–Бера. Для этого используют стандартные растворы определяемого вещества различных концентраций, проводят фотометрическую реакцию

и одновременно готовят холостой раствор (не содержащий определяемое вещество). Подбирают кювету так, чтобы оптическая плотность раствора с наименьшей концентрацией была не менее $0,05 \dots 0,1$, а с самой высокой не более $0,8 \dots 1,0$ и толщина поглощающего слоя $l < 5$ см. Наименьшая ошибка при значении $A = 0,434$; наибольшая – если $1,5 < A < 0,01$.

Измеряют оптическую плотность всех растворов. Если график зависимости $A = f(c)$ представляет собой прямую линию, то растворы подчиняются закону Бугера–Ламберта–Бера (полученную прямую используют в качестве градуировочного графика).

5. Проведение расчётов по определению концентрации вещества, находящегося в растворе. Существует несколько приёмов фотоэлектрических измерений: метод градуировочного графика; метод молярного коэффициента поглощения; метод добавок; метод дифференциальной фотометрии; метод спектрофотометрического титрования. Чаще всего применяется метод градуировочного графика.

6. Проверка результата анализа, оценка его воспроизводимости и выдача окончательного результата с метрологической оценкой.

На практике часто возникает задача определения двух или более компонентов, находящихся в одном растворе. При некоторых условиях возможно их одновременное определение без предварительного разделения. В простейшем случае вещества поглощают при разных длинах волн, и анализ смеси сводится к определению каждого компонента в отдельности. Если же спектры веществ перекрываются, то для анализа смеси используют один из методов, основанных на законе аддитивности оптических плотностей. Из них наиболее известен метод Фирордта, заключающийся в измерении оптической плотности смеси при нескольких длинах волн и составлении системы уравнений, включающих неизвестные концентрации компонентов смеси. Применение метода Фирордта требует подчинения растворов обоих компонентов основному закону светопоглощения и предварительного определения молярных коэффициентов поглощения при двух длинах волн.

В спектрофотометрии в отличие от фотометрии исследуют поглощение монохроматического света, т.е. излучения в узком интервале длин волн ($\pm 1 - 2$ нм). В связи с этим повышается точность определений и снижается предел обнаруживаемых концентраций. Поэтому спектрофотометрический метод особенно пригоден для определений малых количеств веществ. Другим преимуществом является возможность исследования бинарных и многокомпонентных систем, включая ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области спектра.

Аппаратура для измерения поглощения света. Прибор для измерения светопоглощения должен выполнять две основные задачи:

- 1) разложение полихроматического света и выделение нужного интервала длин волн;
- 2) измерение поглощения света веществом.

Каждый спектральный прибор включает: источник излучения, устройство для выделения нужного интервала длин волн (монохроматор или светофильтр), кюветное отделение, детектор, преобразователь сигнала, индикатор сигнала. Порядок расположения узлов может быть разным (рис. 5.3).

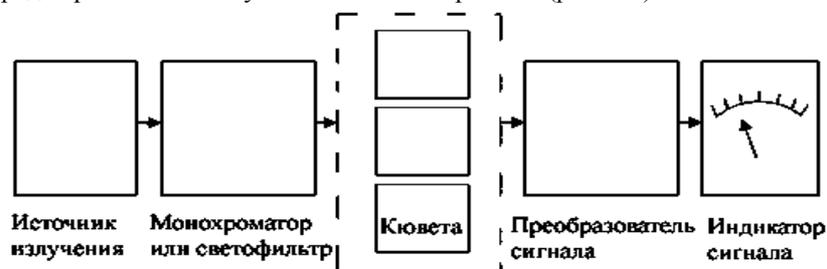


Рис. 5.3. Основные узлы абсорбционных приборов

Источники. В молекулярной абсорбционной спектроскопии в качестве источника в основном используют лампы накаливания, испускающие непрерывное излучение. В УФ-области применяют водородные, дейтериевые, ксеноновые лампы, излучающие свет с длинами волн не менее 350 нм. Это газоразрядные трубки, представляющие

собой баллоны из кварца, заполненные газом под высоким давлением. В результате электроразряда молекулы газа возбуждаются и возвращаются в исходное состояние, испуская непрерывный спектр. В ближней УФ, видимой и ближней ИК-областях (350...3000 нм) применяют вольфрамовые лампы, штифты Нернста, галогеновые лампы, нихромовые излучатели, глобаторы, лазеры.

Монохроматоры и светофильтры. В зависимости от способа монохроматизации различают два класса абсорбционных приборов: фотометры и спектрофотометры. В фотометрах используют светофильтры, в спектрофотометрах – призмы и дифракционные решетки.

Кюветы. В абсорбционной спектроскопии измеряют не абсолютные значения оптической плотности, а разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора сравнения, оптическая плотность которого принята за нуль. Кювету с исследуемым раствором называют рабочей, а с раствором сравнения – кюветой сравнения. Кюветы должны быть прозрачны в области спектра, в которой ведётся измерение оптической плотности. Для работы в видимой области кюветы изготавливают из стекла, а в ультрафиолетовой – из кварца.

Детекторы. Для приёма сигнала в видимой и УФ-областях обычно применяют сурьмяно-цезиевый (180...650 нм) и кислородно-цезиевый (600...1100 нм) фотоэлементы, а также фотоумножители.

К этим основным узлам следует добавить оптическую систему, состоящую из линз, зеркал и призм. Они служат для создания параллельного пучка света, изменения его направления. Для уравнивания световых потоков служат диафрагмы, оптические клинья.

Фотоэлектроколориметры (ФЭК) имеют простую конструкцию и пригодны для измерения концентраций веществ в видимой и ближней УФ-области. Спектрофотометры имеют более сложную конструкцию, их применяют для получения спектров поглощения и для измерения концентраций веществ. Оптические детали изготавливают из кварца, что позволяет измерить светопоглощение в видимой и УФ-области.

В зависимости от способа измерения различают одно- и двухлучевые приборы, от способа регистрации – регистрирующие и нерегистрирующие.

В двухлучевых приборах излучение от источника разделяется на два потока. Один из них проходит через исследуемый раствор, другой – через раствор сравнения. Оба оптических пути должны быть идентичны; для этого прибор снабжён двумя идентичными наборами светофильтров, детекторов, зеркал и линз. В современных приборах стремятся заменить пару деталей (например, детекторов) одной. Для регистрации сигнала, как правило, используют компенсационную схему, основанную на уравнивании фототоков регулированием щели.

Двухлучевые спектрофотометры построены по тому же принципу, что и фотоэлектроколориметры, но схемы их более сложны. К ним относятся SPECORD 250, SPEKOL 2000 и др.

В однолучевых приборах излучение от источника проходит только через кювету сравнения или кювету с исследуемым раствором поочередно (например, SPECORD 40, СФ-46).

Однолучевой спектрофотометр СФ-46 (рис. 5.4) со встроенной микропроцессорной системой предназначен для измерения коэффициента пропускания и оптической плотности жидкостей и твёрдых веществ в области 190...1100 нм. Диспергирующим элементом для сканирования излучения по длине волны служит дифракционная решётка. Источниками сплошного излучения, обеспечивающими работу прибора в широком диапазоне длин волн, служат дейтериевая лампа (область 186...350 нм) и лампа накаливания (320...1100 нм). Приёмниками излучения (болометрами) служат соответственно сурьмяно-цезиевый (в области 186...650 нм) и кислородно-цезиевый (в области 600...1100 нм) фотоэлементы.

Техническая характеристика прибора:

- диапазон измерений коэффициента пропускания 3...100 %;
- абсолютная погрешность измерения коэффициента пропускания 1 %;
- стандартное отклонение пропускания, не более 0,1 %.

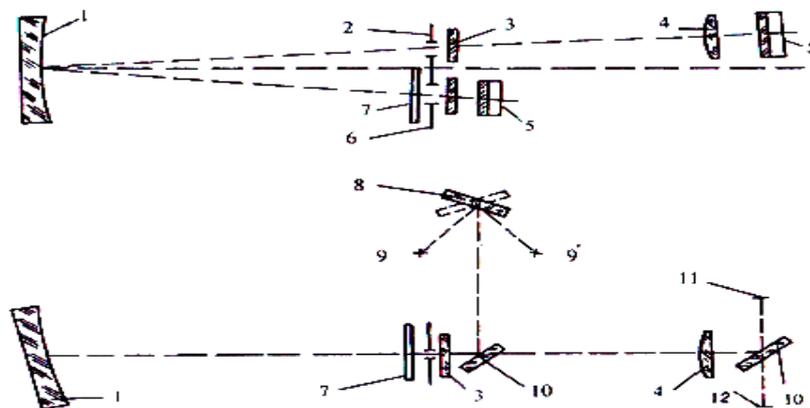


Рис. 5.4 Блок-схема спектрофотометра СФ-46:

- 1 – дифракционная решетка; 2 и 6 – выходная и входная щели; 3 – линза;
4 – светочувствительная линза; 5 – поворотное зеркало; 7 – светофильтр;
8 – система зеркал (сферических и плоских); 9 и 9' – источники излучения;
10 – плоскоповоротное зеркало; 11 и 12 – светочувствительные фотоэлементы

Кроме первичных оптических характеристик исследуемых веществ (коэффициента пропускания и оптической плотности), конструкция спектрофотометра СФ-46 позволяет определить концентрацию анализируемых веществ (с помощью микропроцессорной системы), а также скорость изменения оптической плотности, что важно для изучения кинетики химических реакций в растворах.

Типы приборов, используемых для фотометрических измерений приведены в табл. 5.1.

Метод УФ-спектрофотометрии основан на определении веществ по собственному поглощению света. Многие органические соединения, растворённые в том или ином растворителе, характеризуются способностью поглощать УФ-лучи. Анализ проводят без предварительной обработки исследуемого раствора, он основан

только на собственном поглощении определяемых веществ. При таких определениях достигается довольно высокая чувствительность ($0,2 \dots 0,5 \text{ мкг/см}^3$). В качестве растворителей используют воду, этилен, гексан, гептан, изооктан и др. Очень важно, чтобы растворитель не содержал примесей, поглощающих в той же области, что и исследуемые вещества. Измерения светопоглощения проводят главным образом в диапазоне $220 \dots 370 \text{ нм}$. При более низких значениях длин волн сильнее сказывается влияние посторонних веществ.

5.1. Типы приборов, используемых для фотометрических измерений

| Наименование и тип прибора | Спектральный диапазон |
|---|----------------------------------|
| Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2 | 315...980 нм |
| Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2МП | 315...990 нм |
| Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-3 | 315...990 нм |
| Спектрофотометр СФ-2000 | 190...1100 нм |
| Спектрофотометр SPECORD 250 | 190...1100 нм |
| Спектрофотометр SPEKOL 2000 | 190...1100 нм |
| Спектрофотометр SPECORD 40 | 190...1100 нм |
| ИКС-25 | $4000 \dots 250 \text{ см}^{-1}$ |
| ИКС-29 | $4000 \dots 400 \text{ см}^{-1}$ |
| Флюорат-02 | Универсальный |

Метод УФ-спектрофотометрии применяют при анализе пестицидов и при контроле вредных веществ (антибиотиков) на предприятиях фармацевтической промышленности на участках сушки и фасовки препаратов, где сопутствующие примеси практически отсутствуют.

Нефелометрия и турбидиметрия. При прохождении света через дисперсные системы (аэрозоли, суспензии, эмульсии) происходит рассеяние или поглощение излучения частицами дисперсной фазы. Это явление положено в основу нефелометрии и турбидиметрии.

Нефелометрический метод основан на измерении интенсивности света, рассеянного взвешенными частицами. При турбидиметрическом методе анализа измеряют ослабление интенсивности светового потока при прохождении через дисперсную систему. Чувствительность нефелометрических и колориметрических методов примерно одинакова, но первые характеризуются несколько более высокими погрешностями измерений. Отечественная промышленность выпускает нефелометр жидкостной фотоэлектрический с микро-ЭВМ типа НФО и турбидиметр фотоэлектрический УФ.

Инфракрасная спектрометрия. Спектры поглощения в инфракрасной области связаны с изменением колебательного и вращательного энергетического состояния молекул и содержат чрезвычайно специфичную информацию о строении химических соединений и наличии в их молекулах различных функциональных групп. Вследствие этого ИК-спектрометрия стала высокоэффективным методом идентификации органических веществ и расшифровки их структуры. ИК-область спектра – $0,8 \dots 200 \text{ мкм}$.

С целью снижения влияния содержащихся в атмосферном воздухе CO_2 и паров воды (интенсивно поглощающих излучение в фундаментальной области спектра $2,5 \dots 50 \text{ мкм}$) в ИК-спектрометрах используют двухлучевые оптические системы.

В качестве источника излучения применяют глобар и штифт Нернста. Глобар представляет собой стержень из карбида кремния, нагреваемый электрическим током до $1300 \dots 1700 \text{ }^\circ\text{C}$, а штифт Нернста в виде полого стержня длиной 3 см изготовляют из оксидов циркония и иттрия.

Ввиду того, что стекло плохо пропускает ИК-лучи, в ИК-спектрометрах используют отражающую, а не пропускающую оптику и применяют монохроматоры с дифракционной решёткой. Многие типы фотоэлементов нечувствительны к электромагнитному излучению с длиной волны более 1 мкм, поэтому ИК-излучение обна-

руживают и измеряют по вызываемому им тепловому эффекту с помощью чувствительной термопары, термометра сопротивления или полупроводниковых и пневматических детекторов.

Пробы, исследуемые методом ИК-спектроскопии, могут быть твёрдыми, жидкими и газообразными. Чаще всего имеют дело с жидкими пробами, кюветы для которых представляют собой две пластины из прозрачного для ИК-излучения материала с очень незначительным зазором между ними. Жидкие пробы вводят в кюветы с помощью шприца, а при использовании разборных кювет пробу наносят на одну из пластин, к которой затем прижимают другую и закрепляют в специальном держателе. Кюветы для газообразных проб аналогичны жидкостным, но имеют большие размеры поглощающего слоя (5...10 см). При определении в газе микропримесей торцы стен кюветы заменяют полированными зеркальными поверхностями, многократно отражающими ИК-излучение и тем самым существенно увеличивающими эффективную толщину поглощающего слоя (1...100 м).

Исследование твёрдых образцов может быть осуществлено наиболее просто путём растворения их в соответствующей жидкости. Для растворения твёрдых органических веществ в практике ИК-спектроскопии применяют тетрахлорметан, хлороформ и сероуглерод.

Твёрдые пробы, нерастворимые в обычных жидких средах, готовят к анализу путём тщательного измельчения с таким расчётом, чтобы размеры частиц не превышали длину волн используемой области ИК-спектра (2...3 мкм). Типы приборов для исследований в ИК-области спектра представлены в табл. 5.1.

Флуориметрический метод анализа основан на возбуждении электронных спектров испускания молекул определяемого вещества при внешнем УФ-облучении и измерении интенсивности их фотолюминесценции. Для возникновения явления люминесценции молекулы вещества необходимо перевести из основного состояния в возбуждённое с длительностью его существования, достаточной для осуществления излучательного электронного перехода из возбуждённого состояния в основное.

Флуоресценция – это процесс излучательного перехода с низшего возбуждённого синглетного состояния в основное. Длительность этого процесса составляет порядка $10^{-9} \dots 10^{-7}$ с. Энергия фотона, испущенного в результате флуоресценции, ниже, чем энергия поглощённого фотона. Поэтому спектр флуоресценции молекулы находится в области более длинных волн по сравнению с её же спектром поглощения (правило Стокса–Ломмеля). Сравнение спектров поглощения и флуоресценции молекул антрацена приведено на рис. 5.4.

Видно, что эти спектры зеркально симметричны друг другу. Причина состоит в схожести строения колебательных уровней энергии в основном и возбуждённом состоянии.

Фосфоресценция – свечение, продолжающееся некоторое время и после прекращения его возбуждения. Эти явления объясняются неодинаковым механизмом возвращения возбуждённой молекулы в основное состояние. Длительность процесса фосфоресценции составляет $10^{-3} \dots 10$ с.

В люминесцентном методе анализа зависимость аналитического сигнала (интенсивности люминесценции) от концентрации вещества сложнее, чем в абсорбционном (закон Бугера–Ламберта–Бера). Она зависит от квантового выхода люминесценции Q :

$$Q = \frac{\text{Число испущенных фотонов}}{\text{Число поглощённых фотонов}}$$

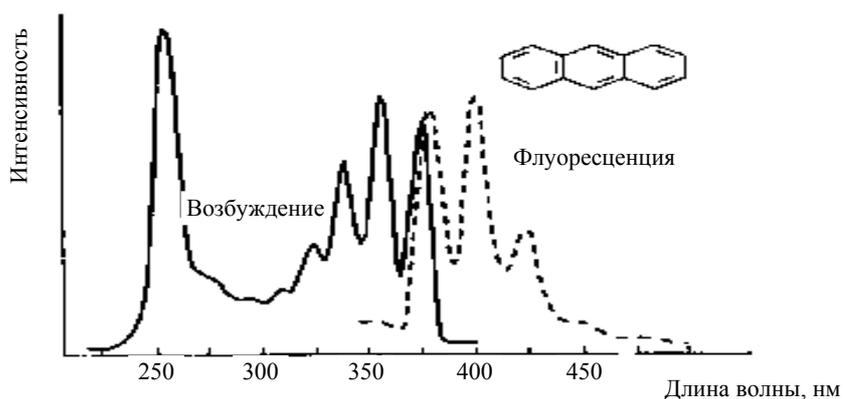


Рис. 5.4. Спектры возбуждения и флуоресценции антрацена

Для очень разбавленных растворов зависимость между интенсивностью люминесценции I и концентрацией c приближённо выражается как

$$I = Q I_0 l c \varepsilon,$$

где I_0 – интенсивность внешнего источника света.

Важно отметить, что, в отличие от оптической плотности, интенсивность люминесценции прямо пропорциональна интенсивности источника света. Чем выше интенсивность источника, тем больше и аналитический сигнал.

По сравнению с методом абсорбционной спектроскопии люминесцентный метод характеризуется более широким динамическим диапазоном концентраций, достигающим трёх порядков ($10^{-7} \dots 10^{-4}$ М).

В то же время область линейности градуировочной зависимости в люминесцентном методе невелика. С ростом концентрации (особенно при концентрациях выше 10^{-4} М) градуировочный график заметно отклоняется вниз. Причинами являются эффект концентрационного тушения люминесценции и самопоглощение.

Тушение люминесценции происходит в результате столкновения возбуждённой молекулы с другими молекулами. Самопоглощение состоит в поглощении части испускаемого света слоем люминесцирующего вещества.

Для измерения флуоресценции используют спектрофлуориметры и флуориметры, для измерения фосфоресценции – фосфориметры. Разберём их основные узлы.

Источники возбуждения. Для возбуждения люминесценции используют ртутно-кварцевые, ксеноновые, вольфрамалогенидные лампы, дающие излучение в ультрафиолетовой и видимой областях.

Устройство для выделения спектрального диапазона. В оптических схемах приборов для измерения люминесценции предусмотрены два таких устройства. Одно из них служит для выделения полосы излучения, возбуждающего вещество, второе – для выделения нужной длины волны (или интервала длин волн) из спектра люминесценции. Для этих целей используют призмные и дифракционные монохроматоры (в спектрофлуориметрах) и светофильтры (в флуориметрах).

Детекторы. Для детектирования люминесцентного излучения используют фотоумножители, преобразующие световой сигнал в электрический, и счётчики фотонов.

Люминесценция – один из самых чувствительных методов анализа – применяется для определения следовых количеств элементов. В отличие от спектрофотометрии, где измеряют разность двух сигналов (I_0 и I), в люминесценции измеряют сам сигнал, и предел обнаружения зависит от интенсивности источника и чувствительности детектора. Метод люминесценции позволяет определять $10 \dots 10^{-4}$ мкг · см³ вещества.

Методы, основанные на собственной люминесценции веществ, исключительно селективны в отличие от методов определения элементов, использующих органические реагенты. Избирательность люминесцентного анализа можно повысить, варьируя экспериментальные условия (длину волны возбуждения и регистрации сигнала, время наблюдения в фосфоресцентных методах, химические параметры, например pH раствора, температуру и т.д.).

Люминесценцию широко применяют для определения органических веществ (например, витамины, лекарства, наркотики). В неорганическом анализе люминесцентный анализ используют в основном для определения редкоземельных элементов, а также малых количеств примесей в полупроводниковых материалах.

Отечественная промышленность выпускает Флюорат-02. Рассмотрим модификацию Флюорат-02-2М.

Анализатор жидкости Флюорат-02-2М (далее – анализатор) предназначен для измерения массовой концентрации неорганических и органических примесей в воде, а также воздухе, почве, технических материалах, продуктах питания.

Область применения анализатора – аналитический контроль объектов окружающей среды; санитарный контроль и контроль технологических процессов.

Анализатор может быть использован в качестве детектора в хроматографии.

Технические характеристики:

1. Спектральный диапазон оптического излучения, используемого для анализа, в каналах, нм:
 - возбуждения 200...650
 - пропускания 200...650
 - регистрации люминесценции 250...650
2. Время измерения, с, не более 16
3. Источник питания: сеть переменного тока 220 В, 50 Гц
постоянный ток 12 В, 3 А
4. Потребляемая мощность, Вт не более 36
5. Габаритные размеры, мм, не более 325 × 300 × 125
6. Масса, кг, не более 9,5
7. Время установки рабочего режима, мин не более 30
8. Диапазоны измерения:
 - массовой концентрации фенола в воде флуориметрическим методом, мг/дм³ 0,01...25
 - коэффициента пропускания образца фотометрическим методом, % (абс) 10...90
9. Пределы допускаемого значения основной погрешности измерений:

- массовой концентрации фенола в воде вычисляется по формуле

$$\Delta c = \pm(0,004 + 0,10c), \text{ мг/дм}^3,$$

где c – действительное значение измеренной концентрации фенола, мг/дм³;

- коэффициента пропускания образцов ± 2

10. Дрейф показаний анализатора за четыре часа не должен превышать половину предела допускаемого значения его основной погрешности.

11. Анализатор должен работать при следующих условиях эксплуатации:

- температура окружающей среды, °C 10...35
- относительная влажность воздуха при +25 °C (и при более низких температурах без конденсации влаги), % 30...80

• питание от сети переменного тока (напряжение 198...242 В, частота 50 ± 1 Гц) или от источника постоянного тока напряжением $12 \pm 1,2$ В

12. Пределы дополнительной погрешности анализатора, вызванной изменением напряжения питания 187...220 В и 220...242 В, не должны превышать половины предела допускаемого значения его основной погрешности.

13. Показатели надежности анализатора:

- средняя наработка на отказ, ч, не менее 1000
- среднее время восстановления, ч, не более 8
- средний срок службы, лет, не менее 5

14. Содержание драгметаллов не содержит

Устройство и работа анализатора. Принцип работы анализатора иллюстрируется оптической (рис. 5.5) и структурной (рис. 5.6) схемами.

Оптическая схема анализатора (рис. 5.5) может быть условно разбита на три канала: опорный (возбуждения); регистрации люминесценции и пропускания (фотометрический).

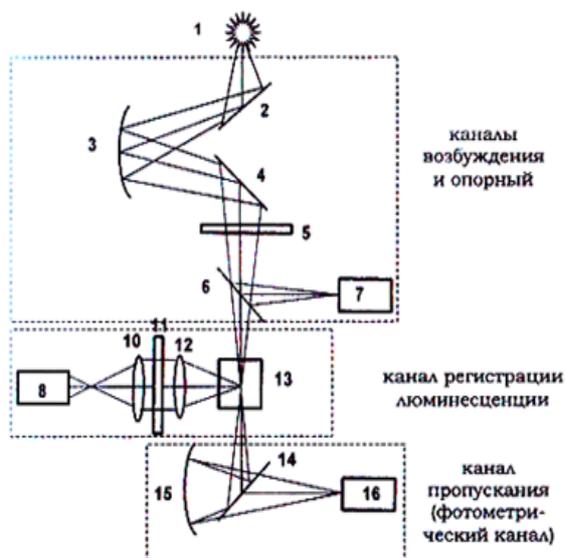


Рис. 5.5. Оптическая схема анализатора Флюорат-02-2М:

1 – источник света; $2 - 4$ – система зеркал канала возбуждения; 5 – светофильтр канала возбуждения; 6 – светоделительная пластина опорного канала; 7 – фотоприёмник опорного канала; 8 – фотоприёмник канала регистрации;

$10, 12$ – фокусирующие линзы канала регистрации; 11 – светофильтр канала регистрации; 13 – кювета; 14 – светоделительная пластина канала пропускания; 15 – фокусирующее зеркало канала пропускания;

16 – фотоприёмник канала пропускания

В опорном канале излучение ксеноновой лампы 1 , работающей в импульсном режиме, проходит через систему зеркал (два прямых $2, 4$ и одно сферическое 3), светофильтр 5 , выделяющий спектральную область возбуждения, отражается от светоделительной пластины 6 и попадает на приёмник излучения 7 опорного канала. Электрический сигнал от этого приёмника называется сигналом сравнения и служит для учёта нестабильности работы лампы от импульса к импульсу, а также для запуска импульсной электронной схемы регистрации и обработки сигналов.

В канале пропускания излучение ксеноновой лампы 1 проходит через систему зеркал $2 - 4$, светофильтр канала возбуждения 5 , светоделительную пластину 6 , кварцевую кювету с образцом 13 и, отражаясь от свето-

делительной пластины 14 и зеркала 15, попадает на приёмник излучения 16 канала пропускания. Электрический сигнал от этого приёмника зависит от оптической плотности образца и называется сигналом пропускания.

Под действием излучения ксеноновой лампы в кювете с образцом происходит возбуждение люминесценции растворённых веществ. В канале регистрации излучение люминесцирующих компонентов пробы из кварцевой кюветы 13 проходит через собирающую линзу 12, светофильтр 11, выделяющий спектральную область регистрации, фокусирующую линзу 10 и попадает на приёмник излучения канала регистрации люминесценции 8 (ФЭУ). Электрический сигнал этого приёмника зависит от концентрации и состава определяемых веществ в растворе и называется сигналом люминесценции.

Структурная схема анализатора (рис. 5.6) состоит из низковольтного блока питания, импульсного источника света, измерительного блока, включающего в себя фотоприёмники каналов опорного и пропускания, блока питания ФЭУ, самого ФЭУ, микропроцессорного контроллера и пульта управления с жидкокристаллическим графическим дисплеем (далее ЖК-дисплей) и клавиатурой.

Низковольтный блок питания преобразует переменное напряжение сети в нестабилизированное постоянное напряжение 12 В (при питании от сети переменного тока 220 В; при питании от источника постоянного тока 12 В в преобразовании нет необходимости), а затем в постоянное стабилизированное напряжение (+5 В, +15 В, -15 В), необходимое для питания блока питания ФЭУ, измерительного блока и контроллера.

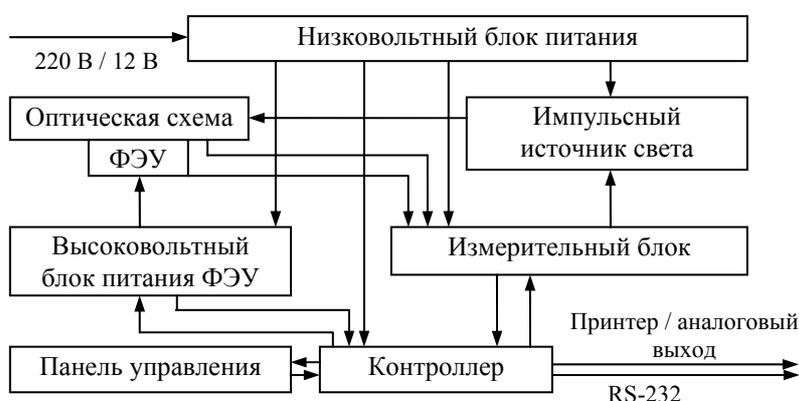


Рис. 5.6. Структурная схема анализатора Флюорат-02-2М

Импульсный источник света вырабатывает световые импульсы длительности 100 мкс с частотой, определяемой микропроцессорным контроллером (5 Гц или 4 Гц).

Измерительный блок содержит приёмники излучения, служащие для преобразования световых сигналов в электрические сигналы пропускания и сравнения и осуществляет регистрацию сигналов, поступающих от этих приёмников и от ФЭУ.

Блок питания ФЭУ состоит из генератора высоковольтного напряжения и управляющего микропроцессора. Генератор вырабатывает высоковольтное (1 кВ) стабилизированное напряжение, необходимое для работы ФЭУ. Микропроцессор управляет установкой напряжения на ФЭУ (чувствительностью ФЭУ), работой электромеханической шторки и фиксирует состояние перегрузки ФЭУ.

Панель управления служит для выбора режимов работы прибора, ввода и вывода значений исходных параметров и результатов измерения на ЖК-дисплей.

Микропроцессорный контроллер обеспечивает выполнение команд, поступающих с клавиатуры, хранение в оперативной памяти значений исходных параметров, контролирует работу всех систем, управляет запуском импульсного источника света, обменом данными по каналу RS-232, выводом данных и сообщений об ошибках на ЖК-дисплей.

Общий вид анализатора приведён на рис. 5.7.

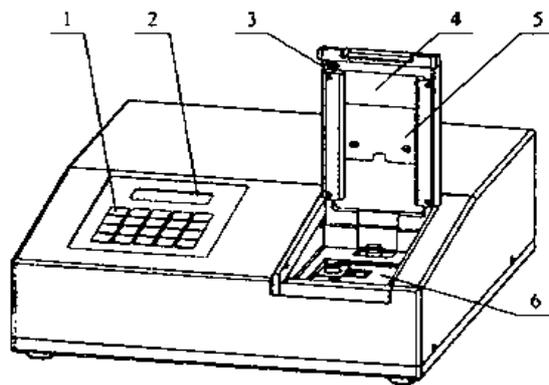


Рис. 5.7. Общий вид анализатора Флюорат-02-2М:

1 – клавиатура; 2 – жидкокристаллический дисплей;
3 – флажок, замыкающий датчик крышки; 4 – крышка кюветного отделения;
5 – сдвижная заслонка; 6 – кюветное отделение

5.1.2. МЕТОДЫ АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Атомно-эмиссионная спектрометрия. Принцип метода заключается в следующем: атому сообщается энергия обычно посредством соударений с высокотемпературными атомами и молекулами в источнике, где происходит атомизация и возбуждение, которое сводится к электронным переходам внутри атома с более низких уровней на более высокие. Образовавшийся возбуждённый атом может потерять приобретённую энергию в процессе излучения и вернуться в первоначальное состояние. Кроме указанного перехода, возможны и другие переходы с более высоких уровней энергии на более низкие, что приводит к возникновению серии эмиссионных линий одного элемента.

Интенсивность излучения при данной концентрации атомов определённого элемента в источнике пропорциональна температуре источника возбуждения. Однако при более высоких температурах большую роль начинает играть ионизация; спектр становится более сложным и быстро возрастает эмиссионный фон источника.

Основными достоинствами атомно-эмиссионного метода являются низкие аналитические пределы обнаружения многих элементов, относительно несложное оборудование, хорошая селективность, быстрота выполнения анализа и возможность одновременного многоэлементного определения. Основные ограничения связаны с типом используемого источника возбуждения и неразделенностью процессов атомизации и возбуждения.

Источники возбуждения подразделяются на две основные категории: пламенные (химические пламена, образующиеся при сгорании различного топлива в различных окислителях); непламенные (электрические разряды разных типов – дуга, искра и высокочастотная плазма).

Температура наиболее широко используемых пламен лежит в области 2000...3000 К, что обеспечивает низкий предел обнаружения.

Дуговой разряд постоянного тока широко используют как источник возбуждения спектра. Дуга представляет собой относительно сильноточный низковольтный разряд между двумя электродами, один из которых (обычно анод) содержит анализируемую пробу; разряд происходит в воздухе или в некоторых других газовых смесях при атмосферном давлении. Electroды наиболее часто изготавливают из высококачистого графита из-за большой термостойкости этого материала и вследствие простоты его обработки и очистки. Для высокотемпературного источника характерны низкие пределы обнаружения наряду с возможностью одновременного многоэлементного анализа.

Искра переменного тока, или высокочастотный искровой разряд, давая худшие пределы обнаружения, чем дуга постоянного тока, обладает довольно высокой воспроизводимостью и может быть использована в количественном анализе.

В последние годы появились некоторые новые эмиссионные источники: дуговые плазмотроны, лазерный микрозонд, высокочастотный плазменный факел и капиллярная дуга.

Для выделения или разделения атомных линий и измерения их интенсивностей используют спектрографы или спектрометры – оптические устройства одного и того же типа, различающиеся лишь способами регистрации и измерения излучения источника. Приборы состоят из диспергирующего устройства (монокроматора), предназначенного для разделения различных эмиссионных линий по длинам волн, и приёмника (или приёмников) излучения какого-либо типа. В спектрометр обычно включен фотоэлектрический приёмник излучения (например, фотоумножитель), который преобразует излучение в электрический сигнал; в спектрографе используют фотографическую регистрацию, например, с помощью фотоэмульсии (плёнки или пластинки).

Спектрометры подразделяют на одноканальные и многоканальные, если они соответственно выделяют и

измеряют одновременно один или более чем один спектральный интервал.

В спектрографах в качестве диспергирующих устройств вместо ранее используемых стеклянных либо кварцевых призм широко применяют высококачественные, относительно недорогие дифракционные решётки.

Фотографическая эмульсия в спектрографах позволяет получать одновременно всю спектральную информацию, заключённую в широком спектральном интервале, обеспечивает сохранность записанных данных и возможность исследовать их повторно. Эмульсия играет роль интегрирующего устройства, так как накапливает регистрируемое излучение.

К недостаткам этого приёмника света относят: почернение эмульсии, связанное с интенсивностью воздействующего света, оно нелинейно зависит от интенсивности и изменяется с длиной волны; период времени около 20...30 мин на проявление, фиксирование и промывку пленки или пластинки; необходимость специального устройства (микрофотометр, денсиметр) для измерения интенсивности почернения.

Среди новых разработок есть многоканальные приёмники света, которые призваны заменить фотоэмульсию. Это телевизионные трубки, растры из фотодиодов, фототранзисторы или фотосопротивления (например, видиконы), достоинства которых заключаются в контактности и быстродействии.

Количественное определение содержания элемента проводят по градуировочному графику, устанавливающему зависимость измеренной интенсивности линий элементов (стандартов) от концентрации элементов, излучающих эти линии.

Атомно-эмиссионная спектрометрия нашла применение при контроле воздуха рабочей зоны для определения металлов. Основные характеристики отечественных приборов, используемых в атомно-эмиссионном анализе представлены в табл. 5.2.

Эмиссионная фотометрия пламени. Эмиссионный пламенно-фотометрический анализ основан на изменении интенсивности излучения атомов, возбуждённых в пламени, электрической дуге, искре.

Анализируемый раствор вводят в пламя горелки; при этом первоначально атомы анализируемого вещества, поглощая энергию пламени, возбуждаются, т.е. некоторые электроны их переходят на более удалённые от ядра орбитали. Но затем, в результате обратного перехода электронов, энергия выделяется в виде излучения определённой длины волны. Получающиеся при этом спектры называются *спектрами испускания* или *эмиссионными спектрами*, откуда и название метода – эмиссионная фотометрия пламени.

Эмиссионные спектры в пламени довольно просты и состоят из нескольких спектральных линий, отличающихся характерной для каждого элемента длиной волны. Это позволяет по резонансному излучению различать анализируемые металлы, использовать эти спектры не только для качественного, но и для количественного анализа. Последний основан на том, что в определённом интервале концентрации анализируемого вещества интенсивность излучения атомов пропорциональна содержанию их в растворе, введённом в пламя. Характерную для элемента спектральную линию выделяют с помощью светофильтра, направляют на фотоэлемент, измеряют силу возникшего в нём тока гальванометром и определяют интенсивность излучения. Содержание определяемого элемента находят по градуировочному графику, полученному для серии стандартных растворов.

5.2. Приборы атомно-эмиссионного анализа

| Прибор | Техническая характеристика |
|--------------------------------------|---|
| Спектрограф кварцевый ИСП-30 | Качественный и количественный анализ металлов, сплавов, руд, химических препаратов. Принцип действия – спектральное разложение света кварцевой призмой (200...600 нм). |
| Спектрограф ИСП-51 | Спектральный анализ в видимой и ближней инфракрасных областях спектра (360...1000 нм). Принцип действия – спектральное разложение света стеклянными призмами |
| Спектрограф ДФС-8 | Спектроскопический анализ металлов, сплавов, руд, минералов |
| Спектрограф дифракционный ДФС-452 | Исследование спектров испускания, требующих достаточно высокой дисперсии в широком спектральном диапазоне (190...1100 нм) |
| Микрофотометр регистрирующий ИФО-451 | Измерение и регистрация плотности почернения фотопластинок и фото- и рентгеновских пленок. Принцип работы основан на поочередном сравнении двух световых потоков: прошедшего через измеряемый объект и эталонного |

| | |
|-------------------------------|--|
| ИСП-спектрометр Эридан 500 | Многоканальный оптический эмиссионный спектрометр с источником индуктивно связанной плазмы предназначен для одновременного определения содержания до 64 элементов (металлов) в растворах и твёрдых пробах (после предварительной обработки или ультразвукового диспергатора) |
|-------------------------------|--|

Эмиссионный пламенно-фотометрический анализ широко применяют при агрохимических и почвенных исследованиях, в химической промышленности, биологии, медицине. В агрохимической службе метод используют главным образом для определения содержания щёлочных (калия, натрия), а также щёлочноземельных металлов (магния, кальция, стронция, бария), реже некоторых других (марганца, меди).

Метод эмиссионной пламенной фотометрии достаточно чувствителен. Для щёлочных металлов чувствительность достигает $0,1 \dots 0,01$ мкг в 1 см^3 раствора, а для других – $0,1 \dots 5$ мкг/см³. Точность определений составляет 2...4 %.

Пламенно-фотометрические определения сопровождаются иногда помехами, связанными с наложением спектра сопутствующего элемента на излучение определяемого металла или же влиянием посторонних примесей на интенсивность излучения. Однако эти помехи устраняют путём подбора наиболее подходящих стандартных растворов, а также добавлением специальных реактивов.

Принципиальная схема пламенного фотометра. Эмиссионный пламенный фотометр состоит из трёх основных узлов: распылителя и горелки, светофильтра или монохроматора и измерительного устройства; принципиальная схема прибора показана на рис. 5.8.

Анализируемый раствор 1 превращают в аэрозоль при помощи распылителя 2 (работающего под действием сжатого воздуха или кислорода) и вводят в пламя 3 горючей смеси воздуха или кислорода с водородом (иногда с каким-нибудь углеводородом: ацетиленом, пропаном, бутаном). Точность и чувствительность пламенно-фотометрических определений в значительной степени зависят от степени распыления раствора и работы горелки. Светофильтр (или монохроматор) 4 выделяет из спектра определённую спектральную линию, используемую для измерения. Фотоэлемент 5 (или фотоумножитель), а также гальванометр 6 служат для измерения интенсивности спектральной линии.

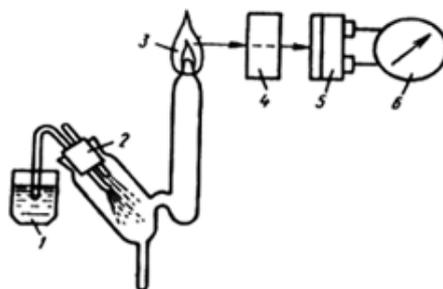


Рис. 5.8. Схема эмиссионного пламенного фотометра:

1 – анализируемый раствор; 2 – распылитель; 3 – пламя горелки;
4 – светофильтр (или монохроматор); 5 – фотоэлемент; 6 – гальванометр

Большое значение в этом методе имеет температура пламени. При сжигании смесей воздуха с пропаном или бутаном достигается температура $1700 \dots 1900$ °С и возбуждаются только атомы щелочных металлов. Для определения щёлочноземельных металлов необходимо пламя смеси воздуха с ацетиленом, дающее температуру около 2300 °С. Универсальным считают пламя смеси кислорода с водородом (2500 °С) или с ацетиленом (3150 °С).

В лабораторной практике используют как пламенные фотометры со светофильтрами, так и спектрофотометры для пламенной фотометрии.

Пламенные фотометры со светофильтрами служат главным образом для определения в растворах калия, натрия, кальция и иногда лития, т.е. для анализа объектов простого состава. Работают они обычно на низкотемпературном пламени смесей горючих газов с воздухом; распылители их снабжены специальными камерами для удержания крупных капелек аэрозоля, не испаряющихся в пламени. В нашей стране выпускаются пламенные фотометры марок ФПФ-58, ФПЛ-1, ПФМ, ФЛАФО-4.

Спектрофотометры для пламенной фотометрии более чувствительны и обеспечивают высокую монохроматизацию излучения. Они снабжены специальными горелками для сжигания смесей горючих газов с кислоро-

дом, причём газы смешиваются у выхода из сопла, анализируемый раствор впрыскивается непосредственно в пламя. Примером спектрофотометра для пламенной фотометрии может служить прибор ПАЖ-1.

Атомно-абсорбционная спектроскопия – это аналитический метод определения элементов, основанный на поглощении излучения свободными (невозбуждёнными) атомами.

В атомно-абсорбционном анализе имеют дело в основном с абсорбцией резонансного излучения, представляющего собой характеристичное излучение, соответствующее переходу электрона из основного состояния на ближайший более высокий энергетический уровень.

В ходе определения часть анализируемого образца переводят в атомный пар (аэрозоль) и измеряют поглощение этим паром излучения характеристичного для определяемого элемента. Атомный пар получают распылением раствора анализируемого вещества в пламени. При этом небольшая часть атомов возбуждается пламенем, большая часть их остаётся в основном (невозбуждённом) состоянии. Невозбуждённые атомы элемента, находящиеся в плазме в свободном состоянии, поглощают характеристичное резонансное излучение определённой для каждого элемента длины волны. Вследствие этого оптический электрон атома переходит на более высокий энергетический уровень и одновременно пропускаемое через плазму излучение ослабляется.

Использование резонансного излучения делает этот процесс высокоселективным. Метод обладает достаточной чувствительностью (предел обнаружения достигает 10^{-3} мкг/см³). Ошибка этого метода не превышает 1...4 %.

Зависимость степени поглощения излучения от концентрации атомов описывается законом Бугера–Ламберта–Бера.

В целом атомно-абсорбционный анализ регистрирует поглощение узкой линии излучения атомами, находящимися в невозбужденном состоянии и обладающими узким пиком поглощения. Поэтому наряду с высокой селективностью этот метод практически свободен от эффектов спектрального наложения, столь характерных для эмиссионной спектроскопии. Мало чувствителен метод и к изменениям температуры пламени.

Благодаря высокой чувствительности и селективности, метод позволяет работать с малыми количествами веществ. Предварительная обработка анализируемых образцов сводится к минимуму, а измерительные операции достаточно просты и не требуют много времени.

Устройство атомно-абсорбционного анализа. Установки для атомно-абсорбционной спектроскопии всегда содержат разрядную трубку (т.е. лампу с полым катодом, изготовленным из определяемого элемента), горелку-атомизатор, монохроматор, фотоумножитель, усилитель переменного тока и выходной измерительный прибор.

Принципиальная схема установки для атомно-абсорбционного анализа показана на рис. 5.9. Свет от разрядной трубки 1, испускающей линейчатый спектр определяемого элемента, пропускают через пламя горелки 2, в которое впрыскивают тонкий аэрозоль анализируемого вещества. Область спектра, соответствующую расположению измеряемой резонансной линии, выделяют монохроматором 3. Затем излучение выделенной линии поступает на фотоумножитель или фотоэлемент 4. Выходной ток его усиливается в блоке 5 и регистрируется измерительным прибором 6.

Интенсивность резонансного излучения измеряют дважды: до распыления анализируемого образца в пламени и в момент его распыления. Разность между этими отсчётами и служит мерой абсорбции, а значит, и мерой концентрации определяемого элемента.

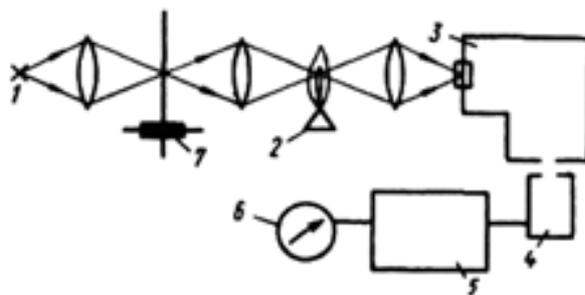


Рис. 5.9. Установка для атомно-абсорбционного анализа:

1 – разрядная трубка – источник резонансного излучения; 2 – горелка-атомизатор; 3 – монохроматор; 4 – фотоэлемент (фотоумножитель); 5 – усилитель; 6 – измерительный прибор; 7 – модулятор

Для диспергирования излучений в монохроматорах служат призмы или дифракционные решётки. Исследуют главным образом ультрафиолетовую и видимую области спектра.

Для атомизации различных элементов используют пламена: воздух – светильный газ, воздух – пропан, воздух – водород, воздух – ацетилен, кислород – ацетилен, оксид азота (I) – ацетилен.

Модулирование излучения (с помощью вращающегося диска-модулятора 7) необходимо потому, что иногда свечение линий исследуемого элемента в пламени оказывается более интенсивным, чем от полого катода. После модулирования излучение измеряют без помех.

В однолучевом варианте установки применяют калибровку по стандартным растворам, которая позволяет связать отсчёты измерительного прибора с концентрацией присутствующего в растворе элемента.

Двухлучевые установки меньше зависят от колебаний электрического напряжения. При работе двухлучевым методом излучение, идущее от разрядной трубки, разделяется на два луча, из которых только один проходит через пламя; регистрирующее устройство сравнивает интенсивности этих лучей.

Для определения небольшого числа (одного или двух) элементов сконструирован более простой прибор, не имеющий монохроматора.

Иногда перед определением исследуемый элемент выделяют из образца с помощью экстракции или хроматографии. Это позволяет повысить чувствительность определений ещё в три раза и более.

Промышленность выпускает атомно-абсорбционные спектрофотометры типов С-302, С-112 и «Сатурн» с чувствительностью определения элементов 0,01-0,5 мкг/см³. Получили распространение также приборы фирмы «Цейс» ААС-1 и ААС-2.

К ограничениям этого метода следует отнести: необходимость растворения пробы и непригодность для прямого анализа твердых проб; необходимость источника излучения для каждого определяемого элемента; непригодность метода для одновременных многоэлементных определений.

Перечень приборов, основанных на атомно-абсорбционном методе, выпускаемых отечественной промышленностью, представлен в табл. 5.3.

Атомно-абсорбционный анализ – это универсальный метод определения следов большинства металлов (и некоторых неметаллов); применяется он и для определения высоких содержаний элементов.

К настоящему времени описаны методы атомно-абсорбционного определения 76 элементов в образцах материалов различного происхождения.

Возможность использования атомно-абсорбционной спектроскопии для определения большинства элементов периодической системы, высокая селективность и чувствительность, точность и быстрота измерений, а также доступность автоматизации определений способствовали широкому применению этого метода не только в металлургической, горной и химической промышленности (где традиционно применяется инструментальный анализ), но и в мало освоенных аналитиками областях, в сельском хозяйстве, экологических исследованиях, пищевой промышленности, биохимии и медицине.

5.3. Приборы атомно-абсорбционной спектрофотометрии

| Прибор | Техническая характеристика |
|---|--|
| Спектрофотометр атомно-абсорбционный С-115 | Определение концентрации химических элементов в жидких пробах различного происхождения (190...860 нм). Атомизаторы – пламя и графитовая печь |
| Спектрофотометр атомно-абсорбционный С-115 М1 | Определение концентрации химических элементов в жидких пробах различного происхождения (190...900 нм). Атомизатор – пламя |
| Атомно-абсорбционный спектрофотометр автоматизированный ААС-А | Определение химических элементов в водных растворах (190...900 нм). Атомизатор – пламя |
| Атомно-абсорбционный спектрометр серии «КВАНТ» с плазменным или электротермическим атомизатором | Определение микроэлементов и токсичных элементов по атомным спектрам, прежде всего металлов |

В агрохимической службе атомно-абсорбционный анализ используют для определения обменных ионов натрия, калия, кальция и магния в почвах после извлечения 1М раствором хлорида аммония, а также кальция и магния после экстракции из почвы 0,5 М уксусной кислотой.

Метод используется также в экологических исследованиях, при изучении загрязнения почв свинцом и никелем. Применяется он и при более обширных экологических исследованиях, требующих определения полного содержания минеральных веществ в почвах.

В растительных материалах (после мокрого или сухого озоления) атомно-абсорбционным методом определяют содержание микроэлементов: цинка, меди, марганца, а также железа и магния.

В пищевых (и кормовых) продуктах металлы могут присутствовать как в виде полезных минеральных веществ, так и в виде нежелательных токсичных элементов. Атомно-абсорбционный анализ используется для определения содержания свинца и меди в мясе и мясных продуктах, цинка, ртути и мышьяка в пищевых и кормовых продуктах растительного происхождения. Следы металлов определяют во фруктовых соках и напитках.

Атомно-абсорбционная спектроскопия находит применение в анализе природных вод (речной и морской воды), а также промышленных сточных вод на содержание следов металлов.

5.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В основе электрохимических методов анализа и исследования лежат процессы, протекающие на электродах или в межэлектродном пространстве. Известны две разновидности электрохимических методов: без протекания электродной реакции (кондуктометрия) и основанные на электродных реакциях – в отсутствие тока (потенциометрия) или под током (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

Все электрохимические измерения проводятся с использованием *электрохимической ячейки* – раствора, в который погружены электроды. Электродов может быть два или три: *индикаторный*, действующий как датчик, реагирующий на состав раствора или другой фактор воздействия, либо *рабочий* электрод, если под действием тока в электролитической ячейке происходит значительное изменение состава раствора, электрод *сравнения* и иногда *вспомогательный* электрод. Электрод сравнения служит для создания измерительной цепи и поддержания постоянного значения потенциала индикаторного (рабочего) электрода. Вспомогательный электрод включают вместе с рабочим электродом в цепь, через которую проходит электрический ток. На электродах происходят различные физические и химические процессы, о степени протекания которых можно судить путём измерения напряжения, силы тока, электрического сопротивления, электрического заряда или подвижности заряженных частиц в электрическом поле.

Также различают прямые и косвенные электрохимические методы. В прямых методах используют функциональную зависимость силы тока (потенциала и т.д.) от концентрации определяемого компонента. В косвенных методах силу тока (потенциал и т.д.) измеряют с целью нахождения конечной точки титрования определяемого компонента подходящим титрантом, т.е. используют функциональную зависимость измеряемого параметра от объёма титранта.

5.2.1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

В основе потенциометрии лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона, описываемая уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a,$$

где E_0 – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; n – число электронов, участвующих в реакции; a – активность. В случае окислительно-восстановительной реакции активность определяется отношением концентраций окислителей и восстановителей. В качестве индикаторных электродов при этом обычно используют инертные металлы (Pt, Au и др.).

Для измерения потенциала необходимо составить гальванический элемент из подходящего индикаторного электрода и электрода сравнения, а также иметь прибор для измерения потенциала индикаторного электрода в условиях, близких к термодинамическим, т.е. без отвода заметного тока от гальванического элемента, что неизбежно при замыкании цепи.

В потенциометрии используют два класса индикаторных электродов:

- 1) *электронно-обменные*, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов (металлические электроды: первого, второго рода и окислительно-восстановительные);
- 2) *ионселективные*, на межфазных границах которых протекают реакции с участием ионов (мембранные или ионообменные).

Различают *активные* и *инертные* металлические электроды. Активные металлические электроды изготавливают из металлов (Ag, Cu, Zn, Cd, и др.), образующих восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной полуреакции. Любой из таких электродов в растворе, содержащем собственные ионы, приобретает потенциал, обратимо изменяющийся при изменении активности этих ионов. Электроды, потенциал которых обратимо зависит от активности собственных ионов в растворе, называют *электродами I рода*. Активные металлические электроды можно применять для определения не только собственных ионов, но и для определения анионов, образующих с этими ионами малорастворимые или комплексные соединения. Электроды, потенциалы которых обратимо зависят от активности ионов, образующих малорастворимые соединения, называются *электродами II рода*. Такие электроды служат электродами сравнения (хлоридсеребряный, каломельный).

Инертные металлические электроды изготавливают из благородных металлов (Pt, Au). Они служат переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной, и их потенциалы являются функцией соотноше-

ния активностей окисленной и восстановленной форм полуреакции. Эти электроды применяют в потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании.

Особое место в потенциометрии занимают *ионоселективные электроды (ИСЭ)* – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от $\lg a$ определяемого иона в растворе.

Аналитические методы, базирующиеся на использовании ИСЭ, называют *ионометрией*. Они позволяют проводить непосредственное определение катионов, и анионов. К числу наиболее распространённых ионов, определяемых при помощи ИСЭ, относятся ионы натрия, кальция, калия, фторид-, хлорид-, нитрит- и сульфид-ионы. ИСЭ позволяют также определять концентрации растворённых газов, например аммиака, оксидов азота и диоксида углерода. Круг определяемых ионов может быть значительно расширен, если использовать косвенные методы: например, алюминий, марганец, никель и сульфат можно определять титриметрически.

Ионометрия отличается от других физико-химических методов прежде всего простотой методик, а необходимые измерительные приборы относятся к числу наиболее дешёвых. ИСЭ изготавливают серийно, они просты в эксплуатации, не требуются специальных условий для их хранения. Подготовка к определению и собственно определение занимают сравнительно мало времени. Ионометрические измерения благодаря имеющимся портативным вариантам ИСЭ и специальным иономерам можно проводить не только в лаборатории, но и непосредственно в цехе, на заводской площадке.

Электроды характеризуются хорошей чувствительностью, часто их применяют для определения низких концентраций (1 нг/см^3). Прямое определение можно проводить в любом объёме анализируемой жидкости, а сама жидкость может быть окрашенной, вязкой, непрозрачной и содержать взвешенные частицы. Соединения или ионы, мешающие определению данным ИСЭ, можно замаскировать или удалить.

Важнейшей составной частью большинства ИСЭ является *полупроницаемая мембрана* – тонкая плёнка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого и обладающая способностью пропускать преимущественно ионы только одного вида. Различают четыре типа ионоселективных электродов.

1. *Электроды с гомогенной мембраной* – электроды с мембраной, изготовленной из гомогенного порошкообразного или кристаллического материала. Мембраны бывают жидкие, газопроницаемые, твёрдые. Через мембрану осуществляется селективный перенос химических соединений между этими растворами.

2. *Электроды с гетерогенной мембраной* – электроды, в которых электродно-активное вещество распределено в инертной матрице, например, силиконовой резине. Поскольку добиться равномерного распределения активного вещества в инертной матрице довольно сложно, показания этих электродов не отличаются надёжностью, что является причиной их довольно ограниченного применения.

3. *Электроды с жидкой мембраной* – электроды, в которых мембрана представляет собой раствор ионных или нейтральных соединений в органическом растворителе. Носитель может быть пористым (фильтры, пористое стекло) или не пористым (стекло, инертный полимер – поливинилхлорид). Находящийся в мембране жидкий ионообменник обеспечивает отклик электрода на определяемый ион.

4. *Стекланные электроды* – электроды, селективность которых по отношению к тем или иным ионам определяется химическим составом стекла. К стекланным электродам относят водородные электроды, селективные по отношению к однозарядным ионам.

Срок службы электродов определяется отрезком времени, в течение которого электродная функция остаётся постоянной и сокращается из-за механических повреждений или химического воздействия на электродно-активное вещество (отравление мембраны). Электроды с жидкими мембранами выходят из строя из-за вымывания из мембраны электродно-активного соединения в процессе её использования.

Потенциометрический анализ широко применяют для непосредственного определения активности ионов, находящихся в растворе (прямая потенциометрия, ионометрия), а также для индикации точки эквивалентности при титровании по изменению потенциала индикаторного электрода в ходе титрования (потенциометрическое титрование). При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциалопределяющих ионов: реакции кислотно-основного взаимодействия, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования.

Для определения концентраций ионов с помощью ИСЭ используют различные методы.

Метод градуировочного графика – измеряют ЭДС в стандартных растворах с известными концентрациями определяемого вещества. На полулогарифмической диаграммной бумаге строят зависимости измеренного напряжения от концентрации.

Титриметрические методы позволяют увеличить число частиц, определяемых с помощью данного электрода, и улучшить воспроизводимость результатов определения. Различают три способа титрования с помощью ИСЭ: *S*-, *T*- и *R*-титрования.

При *S-титровании* применяются ИСЭ, чувствительный к определяемому веществу. Титрантом служит раствор соединения, образующего с определяемым веществом малорастворимый или устойчивый комплекс. По мере приближения к точке эквивалентности концентрация свободных частиц уменьшается, соответственно меняется ЭДС, которая резко изменяется вблизи точки эквивалентности.

При *T-титровании* с помощью ИСЭ контролируют концентрацию титранта. До достижения точки эквивалентности ЭДС меняется незначительно, так как титрант расходуется на связывание определяемого вещества. Наличие избытка титранта приводит к увеличению ЭДС.

Метод *R-титрования* основан на использовании индикатора, к которому чувствителен ИСЭ.

Методы добавок используют для снижения погрешности определения (связанной с изменением температуры, со сложным составом раствора, с эффектом комплексообразования) и для определения концентрации нескольких веществ, для которых нельзя подобрать чувствительного электрода.

Разработано примерно 30 ИСЭ для определения в основном неорганических ионов и лишь в редких случаях органических. Отечественная промышленность выпускает ионоселективные мембранные электроды для определения следующих ионов: H^+ , K^+ , Na^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , I^- , Br^- , Cl^- , F^- , CN^- , S^{2-} , NO_3^- , SCN^- , BF_4^- , ClO_4^- . Производятся также электроды для определения окислительно-восстановительного потенциала растворов.

Для измерения и контроля ЭДС, pH и преобразования полученных значений в единицы концентрации или активности используют потенциометрические приборы и иономеры. Сведения об иономерах представлены в табл. 5.4.

5.4. Типы и назначение иономеров

| Наименование | Назначение |
|---|---|
| Иономер переносной типа И-103 | Для определения активности одно- и двухвалентных ионов в водных растворах (H^+ , K^+ , Na^+ , Ag^+ , I^- , Br^- , Cl^- , CN^- , S^{2-}), а также для измерения окислительно-восстановительного потенциала |
| Иономер лабораторный типа И-115 | Для определения активности одно- и двухвалентных анионов и катионов: pH, pK, pCa, pBr, pMg, pNO ₃ , pNH ₄ , и других, а также окислительно-восстановительных потенциалов в водных растворах |
| Иономер универсальный типа ЭВ-74 | Для определения активности одно- и двухвалентных ионов и катионов, для измерения окислительно-восстановительного потенциала в водных растворах |
| Иономеры лабораторные типов И-130, И-135, И-120.1 | Для определения активности ионов водорода, одно- и двухвалентных анионов и катионов и окислительно-восстановительных потенциалов в водных растворах |
| Иономеры серии «Марк», «Анион», «ИПЛ», «Эксперт», «Микон» | Для измерения активности, молярной и массовой концентрации ионов, окислительно-восстановительного потенциала, температуры, концентрации растворенного кислорода и БПК |

Рассмотрим принцип работы и устройство анализатора жидкости Эксперт-001, который имеет несколько модификаций. Модификации анализатора Эксперт-001-1, Эксперт-001-2, Эксперт-001-3, Эксперт-001-4 предназначены для измерения активности (pH, pX) и массовой концентрации ионов, окислительно-восстановительного потенциала, температуры в питьевых, природных, сточных водах и водных растворах проб растительной, пищевой продукции, почв т.д. Модификации анализатора ЭКСПЕРТ-001-2 и Эксперт-001-4 имеют также функции БПК-термооксиметра и предназначены для измерения концентрации растворённого кислорода в анализируемых пробах. Кроме того, анализаторы могут использоваться в качестве высокоомного милливольтметра при потенциометрическом титровании, проведении измерений методом стандартных добавок, проведении измерений ХПК и др.

Все модификации анализатора состоят из измерительного преобразователя (ИП) и набора первичных преобразователей: измерительного (ионоселективного) электрода (ИЭ), электрода сравнения (ЭС) и температурного датчика (ТД).

Измерительный преобразователь выполнен на основе микропроцессора с автономным питанием и представлением результатов измерений на ЖК-дисплее. В память ИП введены параметры (название иона, атомная или молекулярная масса и заряд) для 29 ионов по каждому из них сохраняются последние результаты градуировки. Анализаторы всех модификаций совместимы с любыми ионоселективными электродами, в том числе комбинированными.

В основу работы анализаторов положен метод построения градуировочного графика зависимости ЭДС электродной системы от концентрации стандартных растворов с известной концентрацией и последующего нахождения концентрации анализируемого раствора по измеренному в нём значению ЭДС электродной системы. Градуировочный график строится микропроцессором ИП автоматически на основе введённых в него значений ЭДС электродной системы и соответствующих им значений pX при калибровке иономера в стандартных растворах (двух и более). Значение pX в анализируемом растворе определяется также автоматически.

Органы управления анализатором и цифровой дисплей расположены на лицевой панели прибора. Органы управления и элементы внешних электрических соединений анализаторов имеют соответствующие надписи.

Внешний вид измерительного преобразователя (вид сверху) приведен на рис. 5.10.

Структурная схема измерительного преобразователя. Работа анализаторов при измерении рХ (рН) основана на преобразовании ЭДС электродной системы и других источников ЭДС в пропорциональное по величине напряжение, преобразуемое в дальнейшем в цифровой код и аналоговый выходной сигнал.

Математические преобразования и другие функции выполняются микропроцессором, являющимся основным компонентом электронной схемы анализаторов.



Рис. 5.10. Внешний вид измерительного преобразователя (вид сверху)

Структурная схема измерительного преобразователя приведена на рис. 5.11.

Главное удобство потенциометрических методов – быстрота и простота анализа, возможность автоматизации процесса измерения, проведение в непрерывном режиме, измерений непосредственно на природных объектах. Погрешность определения при прямом потенциометрическом измерении составляет 2...10 %, при проведении потенциометрического титрования – 0,5...1,0 %. Недостатком этих методов является пока ещё сравнительно низкая чувствительность (10^{-7} М), однако сейчас получены обнадеживающие результаты по повышению чувствительности на 2...3 порядка за счёт применения различных модификаций электродов.

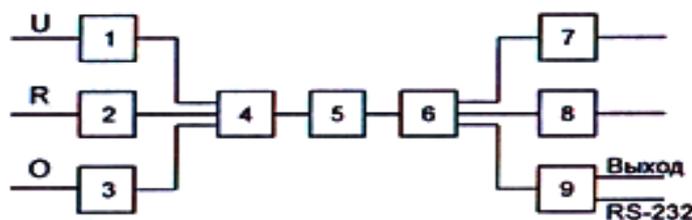


Рис. 5.11. Структурная схема измерительного преобразователя:

- 1 – усилитель входной;
- 2 – схема измерения температуры;
- 3 – схема измерителя концентрации кислорода;
- 4 – коммутатор переключения режимов;
- 5 – аналого-цифровой преобразователь;
- 6 – микропроцессорная схема;
- 7 – контроллер дисплея;
- 8 – блок управления;
- 9 – схема формирования выходных сигналов

5.2.2. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Вольтамперометрическими называют методы анализа, основанные на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку, от внешнего наложенного напряжения. Графическое изображение этой зависимости называют *вольтамперограммой*. Анализ вольтамперограммы даёт информацию о качественном и количественном составах анализируемого раствора.

Для регистрации вольтамперограмм нужна электролитическая ячейка, состоящая из индикаторного электрода (иногда его называют рабочим электродом) и электрода сравнения. Электродом сравнения обычно служит насыщенный каломельный электрод или слой ртути на дне электролизера (донная ртуть). В качестве индикаторного используют ртутный капаящий электрод, микродисковые платиновый или графитовый электроды (вращающиеся или стационарные).

В зависимости от типа индикаторного электрода вольтамперометрические методы принято делить на полярографию и собственно вольтамперометрию. Если в качестве индикаторного электрода используют ртутный капаящий электрод, то полученные зависимости силы тока от напряжения называют *полярограммами* и соответственно метод анализа – *полярографией*. Метод был создан выдающимся чешским электрохимиком лауреатом Нобелевской премии Яр. Гейровским (1922). При работе с любым другим индикаторным электродом, в том числе и со стационарным ртутным, дело имеют с вольтамперометрией.

Полярографическая установка включает в себя резервуар с ртутью, соединённый шлангом с капилляром, погруженным в анализируемый раствор (рис. 5.12).

Электродом сравнения может служить слой донной ртути. В настоящее время, однако, чаще применяют обычные электроды сравнения – каломельный или хлоридсеребряный. Область поляризации ртутного электрода довольно широка: даже в кислых растворах выделение газообразного водорода в результате восстановления ионов водорода наблюдается при потенциалах –1,2...–1,5 В в зависимости от концентрации кислоты. В нейтральных же и щелочных растворах интервал доступных потенциалов расширяется –2...–

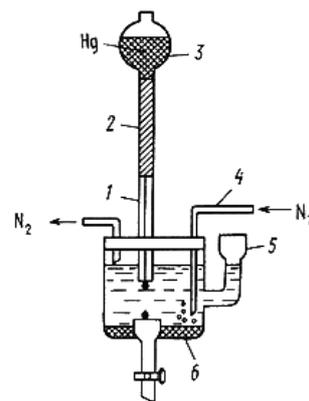


Рис. 5.12. Простейшая полярографическая ячейка:

- 1 – стеклянный капилляр;
- 2 – полиэтиленовый шланг;
- 3 – груша с металлической ртутью;
- 4 – стеклянная трубочка с оттянутым концом для ввода азота;
- 5 – воронка для смены раствора;
- 6 – донная ртуть (Hg-анод)

2,2 В. Это позволяет изучать и использовать в анализе процессы восстановления многих неорганических и органических веществ. В области положительных потенциалов использование ртутного электрода ограничено процессом окисления металлической ртути при потенциале ~ 0 В в щелочной при +0,4 В в сернокислой среде.

Внешнее напряжение, налагаемое на полярографическую ячейку, расходуется на изменение потенциала катода (капающего ртутного электрода), потенциала анода (электрода сравнения) и преодоление сопротивления раствора (омическое падение напряжения), т.е. на поляризацию индикаторного электрода расходуется только часть налагаемого напряжения. Но при условии, что площадь поверхности анода во много раз больше, чем у катода, поляризацией анода можно пренебречь, потому что из-за малой плотности тока его потенциал будет оставаться практически постоянным. Если сопротивление раствора уменьшить, то практически всё налагаемое на ячейку внешнее напряжение расходуется на изменение потенциала индикаторного электрода.

Для снижения сопротивления в анализируемый раствор вводят избыток индифферентного электролита, или просто фона. В качестве фонов пригодны различные соли щелочных и щёлочноземельных металлов, растворы кислот, щёлочей, а также разнообразные буферные смеси. Перед измерением необходимо удалить из анализируемого раствора растворённый кислород, который восстанавливается на ртутном электроде. Растворимость кислорода в разбавленных растворах электролитов довольно высокая, порядка 10^{-4} М, поэтому он мешает полярографическому определению большинства веществ.

Из раствора кислород можно удалить, пропуская ток какого-либо электрохимически инертного газа (азота, гелия, аргона), а также если в щелочной раствор добавить избыток Na_2SO_3 .

Если с помощью полярографа записать зависимость тока, протекающего через ячейку, от потенциала капающего ртутного электрода, то получим полярограмму. Она содержит в себе как качественную, так и количественную информацию о восстанавливаемом ионе (рис. 5.13). Характеристиками полярограммы, связанными с природой восстанавливаемого на электроде вещества и его концентрацией, являются соответственно потенциал полувольты ($E_{1/2}$) и ток (I_d).

В основе качественного полярографического анализа лежит величина $E_{1/2}$, характеризующая природу деполяризатора. Его числовое значение показывает, насколько легко восстанавливается на электроде данное вещество: чем менее отрицателен $E_{1/2}$, тем легче протекает восстановление. Потенциал полувольты непосредственно связан со стандартным потенциалом данной окислительно-восстановительной системы, поэтому $E_{1/2}$ для одного и того же деполяризатора будет зависеть от состава фонового электролита.

Информацию о количестве несёт высота полярографической волны, т.е. сила предельного диффузионного тока I_d . Величина диффузионного тока I_d связана с концентрацией иона в растворе в соответствии с уравнением Ильковича:

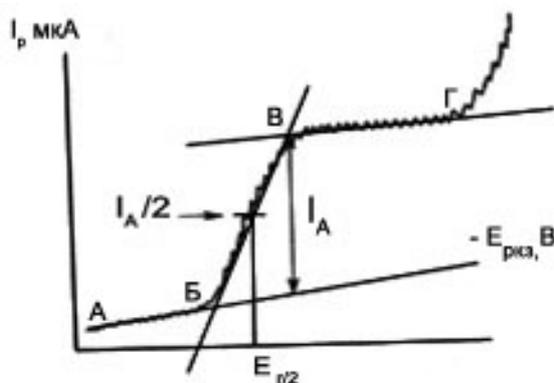


Рис. 5.13. Полярограмма и её характеристики.
Флуктуации тока (осцилляция) обусловлены периодическим ростом и падением капель ртути

$$I_d = 0,627zFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}(c - c_0),$$

где D – коэффициент диффузии иона $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; m – скорость истечения ртути из капилляра, $\text{мг} \cdot \text{с}^{-1}$; t – период капания ртути, с ; c – концентрация иона в растворе, моль/дм^3 ; c_0 – концентрация иона в приэлектродном слое, моль/дм^3 ; z – число электронов в электродной реакции; F – постоянная Фарадея, $\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В области потенциалов, соответствующей предельному диффузионному току, можно принять $c_0 = 0$. В этом случае при постоянных условиях эксперимента уравнение Ильковича можно записать в виде

$$I_d = kc,$$

где константа k объединяет все постоянные члены уравнения.

Таким образом, предельный диффузионный ток прямо пропорционален концентрации. Существуют три способа количественного определения концентрации вещества: метод градуировочного графика, метод стандартов и метод добавок.

Искажение вольтамперной кривой возможно за счёт возникновения максимумов I и II рода. Они обусловлены гидродинамическими явлениями в растворе, вызываемыми ртутной каплей и адсорбционными процессами (движение ртутной капли вызывает дополнительное перемешивание).

Их устраняют добавлением поверхностно активных веществ (ПАВ) – желатин, агар-агар и т.д. ПАВ тормозят движение ртутной капли и тем самым устраняют максимумы.

Оказалось, что высота максимума обратно пропорциональна концентрации ПАВ. А так как ПАВ электрохимически инертны, то это их свойство используют для определения примесных количеств ПАВ (до $10^{-8} \dots 10^{-9}$ моль/дм³) в различных объектах.

Один из недостатков классической полярографии – недостаточно высокая чувствительность ($10^{-5} \dots 10^{-6}$ М), обусловленная ёмкостными токами. Увеличить соотношение фарадеевского и ёмкостного токов можно, налагая на электроды переменное или пульсирующее напряжение. Соответствующие методы называются переменноточковой и импульсной полярографией.

Импульсная полярография. Поляризующее напряжение можно подавать на электрод не непрерывно по линейному закону, как в классической и осциллографической полярографии, а отдельными кратковременными импульсами. Различают нормальную прямоугольную импульсную полярографию и дифференциальную импульсную полярографию – наиболее современные высокочувствительные методы (предел обнаружения до 10^{-8} М).

Переменноточковая полярография. В этом методе на электроды одновременно с линейно возрастающим постоянным напряжением подают синусоидальной формы переменное напряжение с фиксированной частотой (≈ 50 Гц) и небольшой амплитудой (≈ 10 мВ). Предел обнаружения составляет $\approx 5 \cdot 10^{-7}$ М, разрешающая способность ≈ 50 мВ.

Вольтамперометрия основана на изучении и использовании зависимостей ток-потенциал, полученных в электролитической ячейке с любым электродом, кроме капающего ртутного.

Различают *прямую, инверсионную и косвенную* вольтамперометрию (амперометрическое титрование).

Индикаторным электродом обычно служит вращающийся платиновый или графитный электрод. Они отличаются от капельного ртутного электрода тем, что они имеют другую область поляризации, и поверхность их во время регистрации вольтамперграммы не возобновляется.

Инверсионная вольтамперометрия. Основной принцип инверсионной вольтамперометрии состоит в электрохимическом концентрировании определённого вещества на электроде путём электролиза анализируемого раствора и последующем вольтамперметрическом анализе концентрата. В этом методе используют стационарные электроды (висящая ртутная капля) и плёночные ртутные электроды. Он применим для определения крайне низких концентраций веществ, вплоть до 10^{-9} М.

Вольтамперметрическим методом можно определять практически все катионы металлов, многие анионы, неорганические и органические вещества, способные к электрохимическому окислению или восстановлению.

Амперометрическое титрование представляет собой полярографический метод индикации точки эквивалентности при титровании: регистрируется изменение тока при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току (на вольтамперной кривой) одного из участников химической реакции. По зависимости ток-объём титранта находят точку эквивалентности.

Аналитические возможности метода амперометрического титрования широки – почти все элементы и большое число органических соединений.

Достоинство метода – избирательность, так как можно подобрать потенциал, при котором в электрохимической реакции участвует только одно вещество из многокомпонентной смеси. Нижний предел чувствительности метода 10^{-6} М.

Сведения о некоторых полярографах, используемых в отечественном практическом анализе и исследованиях, представлены в табл. 5.5

5.5. Типы полярографов

| Марка полярографа | Техническая характеристика |
|-------------------|---|
| ПУ-1, Россия | Режим работы – постоянно-токовая, дифференциальная импульсная, переменноточковая с прямоугольной и синусоидальной формами напряжения с фазовой селекцией вольтамперометрии |
| ПУ-2, Россия | Режим работы – постоянно-токовая, переменноточковая с прямоугольной и синусоидальной формами напряжения с фазовой селекцией, нормальная и дифференциальная импульсная вольтамперометрия |
| ПЛС-1, Россия | Режим работы – постоянно-токовая, переменноточковая с прямоугольной формой напряжения и дифференциальная импульсная вольтамперометрия. Имеет режим стробирования |
| ДН-7, «Раделкис» | Режим работы – постоянно-токовая и дифференциальная импульсная вольтамперометрия, импульсный режим с анод- |

| | |
|---|--|
| Венгрия | но-катодной разверткой напряжения, имеет режим стробирования |
| РА-4, Чехия | Режим работы – постоянно-токовая, дифференциальная и нормальная импульсная вольтамперометрия |
| Анализатор вольт-амперометрический «АКВ-07МК», «ТА», «АВА», «АВС», «Экотест-ВА», Россия | Твёрдотельный электрод для анализа различных объектов на содержание ионов тяжёлых металлов и токсичных элементов |

5.3. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Хроматографические методы обладают наибольшим спектром возможностей для контроля загрязнения различных объектов окружающей среды.

Хроматографические методы основаны на сорбционных процессах – поглощении газов, паров или растворённых веществ твёрдым или жидким сорбентом. Сорбцию можно осуществить двояко: в статических (вплоть до установления равновесия) и динамических условиях. Динамическая сорбция представляет собой процесс, в котором происходит направленное перемещение подвижной фазы относительно неподвижной. Сущность всех хроматографических методов состоит в том, что разделяемые вещества вместе с подвижной фазой перемещаются через слой неподвижного сорбента с разной скоростью вследствие различной сорбируемости. Иными словами, хроматография – это динамический сорбционный процесс разделения смесей, основанный на распределении вещества между двумя фазами, одна из которых подвижна, а другая – неподвижна, и связанный с многократным повторением актов сорбции – десорбции.

Хроматографические методы классифицируют по следующим признакам:

- 1) по агрегатному состоянию смеси, в котором проводят её разделение на компоненты, – газовая, жидкостная и газожидкостная хроматография;
- 2) по механизму разделения – адсорбционная, распределительная, ионообменная, осадочная окислительно-восстановительная, адсорбционно-комплексобразовательная хроматография и др.;
- 3) по форме проведения хроматографического процесса – колоночная, капиллярная, плоскостная (бумажная, тонкослойная и мембранная);
- 4) по способу получения хроматограмм (фронтальный, вытеснительный, элюентный).

1. *Жидкостная адсорбционная хроматография.* В жидкостной адсорбционной хроматографии разделение смесей веществ определяется многократным повторением элементарных актов адсорбции и десорбции и различиями в сорбируемости анализируемых веществ. Зависимость массы адсорбированного вещества от его концентрации в растворе при неизменной температуре графически выражается изотермой адсорбции (рис. 5.14).

Уравнение изотермы адсорбции по Лэнгмюру имеет вид

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} (K_a c_p) / (1 + K_a c_p),$$

где Γ – величина адсорбции, кмоль/кг; Γ_{∞} – максимальная адсорбция, кмоль/кг; K_a – константа адсорбционного равновесия; c_p – равновесная концентрация растворённого вещества, кмоль/м³.

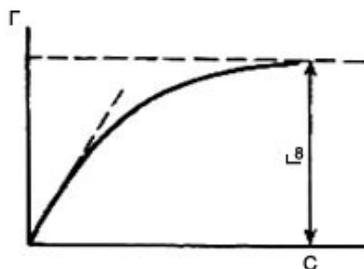


Рис. 5.14. Изотерма адсорбции по Лэнгмюру

На величину адсорбции вещества влияют структура сорбента, температура, растворитель и др.

2. *Высокоэффективная жидкостная хроматография.* Хроматографирование на колонке – длительный процесс, поскольку продвижение через пористый носитель под действием силы тяжести очень мало. Для ускорения процесса хроматографирование проводят под давлением. Такой метод называют высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЖХ), он позволил значительно сократить время анализа.

3. *Распределительная хроматография* – разделение веществ вследствие их различного распределения между двумя жидкими фазами, одна из которых неподвижна, а другая – подвижна. С количественной стороны это распределение характеризуется коэффициентами распределения между двумя растворителями. Применение

твёрдого носителя обуславливается необходимостью сделать одну фазу неподвижной. В качестве неподвижной фазы чаще всего используют воду, реже – другие растворители.

4. *Ионообменная хроматография* – разделение веществ, основанное на обратимом обмене ионов, содержащихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника. Образование хроматограмм при этом происходит вследствие различной способности к обмену ионов хроматографируемого раствора. В качестве элюента (вымывающего вещества) применяют растворы электролитов.

5. *Осадочная хроматография* – разделение веществ вследствие образования малорастворимых осадков в определённом порядке, который обуславливается их растворимостью. По мере фильтрации раствора через осадочно-хроматографическую колонку, содержащую осадитель, многократно повторяются элементарные процессы образования и растворения осадков, что обеспечивает разделение веществ. Растворимость осадков и изменение растворимости (или активности) выступают как основной закон осадочной хроматографии. Возможность повторения элементарного процесса обеспечивается закреплением осадков в месте их образования, в противном случае осадки будут сползать вниз, по колонке и хроматограмма не образуется.

6. *Редокс-хроматография* – разделение веществ вследствие неодинаковой скорости окислительно-восстановительных реакций, протекающих в колонке. Разделение веществ обусловлено соответствующими редокс-потенциалами реагирующих веществ. Колонку, содержащую восстановитель, называют восстановительной, содержащую окислитель – окислительной. При хроматографировании раствора восстановителей на окислительной колонке зоны располагаются сверху вниз в порядке возрастания их окислительно-восстановительных потенциалов, на восстановительной – наоборот.

7. *Адсорбционно-комплексобразовательная хроматография* – разделение веществ вследствие различия в константах устойчивости соответствующих комплексных соединений, образующихся в колонке. В качестве носителя используют сорбент, удерживающий комплексобразователь и продукты его реакции с исследуемыми веществами. Образующиеся комплексные соединения поглощаются носителем вследствие большой прочности связи между молекулами комплекса и поверхностью носителя. В качестве комплексобразующих реагентов применяют диметилглиоксим, 8-оксихинолин, танин и др.

8. *Газо-адсорбционная хроматография* – разделение смеси газов на твёрдом сорбенте. В качестве сорбента (неподвижной фазы) используют активное дисперсное твёрдое вещество: активный уголь, силикагель, цеолиты и др. В качестве подвижной фазы, в которой содержится разделяемая смесь газов, применяют газ-носитель: аргон, воздух, гелий, водород и др. Исследуемая смесь газов, передвигаясь вместе с газом-носителем вдоль колонки, разделяется на отдельные компоненты вследствие различной их адсорбируемости.

9. *Газо-жидкостная хроматография* – разделение газовой смеси вследствие различной растворимости компонентов пробы в жидкости или различной стабильности образующихся комплексов. Неподвижной фазой служит жидкость, нанесённая на инертный носитель, подвижной – газ. Этот вариант газовой хроматографии по существу физико-химического процесса разделения относится к распределительной хроматографии.

5.3.1. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Коэффициент ёмкости показывает, насколько сильно вещество A удерживается сорбентом:

$$k = \frac{n_{\text{подв}}}{n_{\text{неподв}}},$$

где k – коэффициент ёмкости; $n_{\text{подв}}$ и $n_{\text{неподв}}$ – число молей вещества A соответственно в подвижной и неподвижной фазах.

Коэффициент распределения. Равновесие, устанавливающееся при распределении вещества A между подвижной и неподвижной фазами, описывают коэффициентом распределения D :

$$D = \frac{c_{\text{неподв}}}{c_{\text{подв}}},$$

где $c_{\text{неподв}}$ и $c_{\text{подв}}$ – концентрации вещества A в неподвижной и подвижной фазах.

Для каждого вида хроматографии коэффициент распределения имеет свое название: в распределительной и ионообменной – коэффициент распределения, в адсорбционной – коэффициент адсорбции, в гелефильтрационной – коэффициент проницаемости.

Коэффициент разделения. Пусть разделяются два вещества A и B , степень разделения выражается коэффициентом разделения α , равным

$$\alpha = \frac{k_B}{k_A} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{D_A}{D_B},$$

где k_A и k_B – коэффициенты ёмкости; D_A и D_B – коэффициенты распределения веществ A и B .

Характеристики пиков. Каждый пик на хроматограмме характеризуют *временем удерживания, шириной и формой*. Время удерживания t_R отсчитывают от момента ввода смеси в колонку до появления на выходе из колонки максимума пика (рис. 5.16). С параметром t_R связан параметр, называемый *индексом удерживания* R :

$$R = \frac{t_m}{t_R},$$

где t_m – время прохождения (мертвое время) растворителя или неударживаемого вещества через ту же колонку. Для каждого вещества характерно свое значение R , поэтому время и индекс удерживания могут служить для идентификации веществ.

Для характеристики пика используют также параметр, называемый удерживаемым объёмом V :

$$V = t_R F,$$

где F – скорость, с которой продвигается определённый объём потока.

Обычно на практике используют исправленное время удерживания t'_R и исправленный объём удерживания V'_R . Эти параметры учитывают время прохождения через колонку неударживаемого компонента, в частности растворителя:

$$t'_R = t_R - t_m, \quad V'_R = V_R - V_m.$$

Каждый пик характеризуется своей шириной w , равной основанию треугольника, образованного касательными к левой и правой ветвям пика (рис. 5.15).

Разрешение пиков. Полнота разделения и правильность определения зависят от того, насколько отделены пики друг от друга, желательно, чтобы они не перекрывались, в то же время расстояние между ними не должно быть очень большим, так как это неоправданно замедляет анализ.

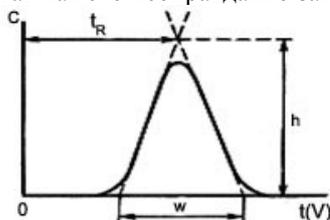


Рис. 5.15. Характеристики хроматографического пика

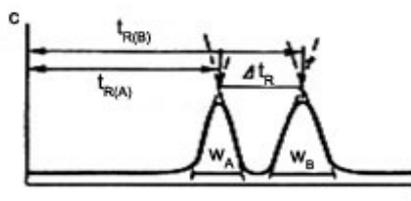


Рис. 5.16. Определение разрешения пиков A и B

Для характеристики разделения пиков (рис. 5.16) служит величина, называемая степенью (критерием) разделения k , которая характеризует отношение расстояния между максимумами пиков и их средней ширины, т.е.

$$k = \frac{\Delta t_R}{[0,5(w_A + w_B)]}.$$

5.3.2. УСТРОЙСТВО ГАЗОВОГО ХРОМАТОГРАФА

Основные узлы газового хроматографа схематически изображены на рис. 5.17. Различные модели газовых хроматографов могут отличаться друг от друга с точки зрения природы используемого газа-носителя, особенностей системы ввода пробы, применяемых колонок и детекторов.

Газы-носители. В качестве газов-носителей применяют химически инертные газы – гелий, аргон, азот, диоксид углерода или водород. Выбор газа-носителя во многом зависит от способа детектирования.



Рис. 5.17. Схема устройства газового хроматографа

Газ-носитель должен быть тщательно обезвожен, для чего его обычно предварительно пропускают через молекулярные сита. Поток газа обеспечивается за счёт избыточного давления в газовом баллоне, какие-либо специальные насосы не требуются. Для получения воспроизводимых результатов скорость потока газа следует поддерживать постоянной.

При работе с одной колонкой в *изотермическом* режиме достаточно поддерживать постоянным давление газа на входе при помощи двухступенчатого редуктора. При работе в режиме *программирования температуры* или при переключении колонок необходимо использовать дополнительные средства регулирования газового потока, поскольку при этом сопротивление потоку в процессе работы изменяется. Для измерения скорости потока можно использовать ротаметр на входе в хроматограф или мыльный измеритель скорости на выходе.

Обычно для набивных колонок скорость газа-носителя составляет 25...150, а для капиллярных – 1...25 см³/мин.

Блок ввода и испарения пробы. При анализе газообразных образцов пробу (объемом до 20 мкл) непосредственно вводят в поток газа-носителя. Жидкие и твердые пробы следует сначала испарить. Для этого служит специальный блок хроматографа, называемый испарителем. Через испаритель, снабженный нагревателем, протекает поток газа-носителя (см. рис. 5.17). От окружающего пространства он изолирован с помощью *прокладки* (обычно из силиконовой резины).

Пробу вводят через прокладку с помощью шприца. Эту операцию следует проделывать как можно быстрее. Медленный ввод пробы приводит к значительному размыванию пиков и трудностям в интерпретации хроматограммы. Для набивных колонок объем вводимой пробы составляет 0,5...20 мкл. Для капиллярных колонок объемы пробы существенно меньше (до 0,001 мкл). Для отбора столь малых объемов используют специальное устройство – делитель газовых потоков. Высококачественная автоматизированная система ввода пробы обеспечивает воспроизводимость величин вводимых объемов до 0,5 %.

Температуру испарителя, как правило, задают на 5 °С выше, чем температура кипения наименее летучего компонента пробы.

Колонки и термостаты. Корпус колонки для газовой хроматографии изготавливают из нержавеющей стали, стекла или высокочистого плавленного кварца; последний материал используется все шире. Для предохранения кварцевых колонок от механических повреждений их покрывают снаружи слоем полиимидного материала. Для поддержания постоянной температуры колонок их помещают в термостат. Основными типами колонок являются набивные (насадочные) и капиллярные. *Набивные* колонки заполнены зернистым твердым материалом, поверхность которого покрыта тонким слоем жидкости – неподвижной фазы. Колонку заполняют через воронку. Внутренний диаметр набивных колонок составляет 3...8 мм, длина – до 1...3 м. *Капиллярные* колонки внутри полые. Жидкую неподвижную фазу в этом случае наносят на внутренние стенки. Для этого через колонку медленно пропускают с постоянной скоростью достаточно концентрированный раствор неподвижной фазы либо заполняют её разбавленным раствором неподвижной фазы, а затем испаряют растворитель в вакууме. Длина капиллярных колонок может составлять до 100 м, а внутренний диаметр – 0,15...1 мм.

Набивные колонки небольшой длины могут иметь прямолинейную или U-образную форму. Более длинные набивные и капиллярные колонки свернуты в спираль с диаметром колец 10...30 см.

Для удаления из колонок остатков растворителя (а также – в газотвердофазной хроматографии – для перевода твердой неподвижной фазы в активное состояние) через заполненную колонку необходимо некоторое время пропускать газ-носитель при повышенной температуре.

Детекторы – количественно определяют концентрацию (поток) анализируемых компонентов в газе-носителе после разделения их в хроматографической колонке. Характеристики детекторов в основном определяют точность и чувствительность всего анализа в целом. Детектор – один из важнейших узлов хроматографической установки. Поэтому история развития газовой хроматографии в известной степени представляет историю развития детектирования.

Современные газовые хроматографы снабжены несколькими типами детекторов. Наиболее часто используемые детекторы приведены в табл. 5.6.

Используемые для идентификации газохроматографические детекторы могут быть *универсальными* (у), *селективными* (ел) или *специфическими* (сп). По типу чувствительности детекторы подразделяются на *поточные* (п) и *концентрационные* (кц). Существует также подразделение детекторов на классы (табл. 5.7) в зависимости от аналитического свойства, используемого для детектирования; по этому признаку различают детекторы *ионизационные, общезфизические, оптические (спектральные), электрохимические и реакционные*.

Универсальные детекторы примерно одинаково реагируют на любые химические соединения, выходящие из хроматографической колонки. Почти все они (катарометр, ПИД, ФИД и др.) основаны на измерении объемных физических свойств выходящей из колонки газовой смеси.

5.6. Характеристики основных типов детекторов

| Тип детекторов | Область применения | Предел обнаружения |
|---------------------------------------|---|--------------------|
| Пламенно-ионизационный детектор (ПИД) | Органические соединения | 10 ⁻¹⁰ |
| Электронно-захватный детектор (ЭЗД) | Галоген- и кислородсодержащие органические соединения | 10 ⁻¹³ |
| Термоионный детектор (ТИД) | Фосфорсодержащие органические соединения | 10 ⁻⁸ |

| | | |
|---|--|-------------------------|
| Пламенно-фотометрический детектор (ПФД) | Серосодержащие органические соединения | 10^{-11} |
| Детектор по теплопроводности (катарометр) | Органические и неорганические соединения | $10^{-3} \dots 10^{-5}$ |

5.7. Классы хроматографических детекторов

| Принцип детектирования | Детектор* | Универсальный, селективный или специфичный | Массовый или концентрационный |
|---------------------------------------|------------------------|--|-------------------------------|
| По физическим свойствам газовой смеси | ДТП | у | кц |
| | ГВ | у | кц |
| | УЗД | у | кц |
| Ионизационный | ПВД | у | п |
| | ПВДВА | сл | п |
| | ФВД | сл | п |
| | ТВД | сл | п |
| | ГВД | сл | п |
| Спектральный | ЭЗД | сл | п/кц |
| | ПФД | сл | п |
| | Хемилюминесцентный | у/сл | п |
| | МС | сл/сп | п |
| | ИКС | сп | кц |
| | АЭС | сл | п |
| Электрохимический | ААС | сл | п |
| | Кулонометрический | сл | кц |
| Химическая реакция | ЭДХ | сл | кц |
| | Хемилюминесцентный | сл | п |
| | ЭДХ | сл | п |
| | ПВД (CH ₄) | сл | п |

Примечание. ДТП – детектор по теплопроводности; ГВ – газовые весы (плотномер); УЗД – ультразвуковой детектор; ПВД – пламенно-ионизационный детектор; ПВДВА – пламенно-ионизационный детектор с водородной атмосферой; ФВД – фотоионизационный детектор; ТВД – термоионный детектор; ГВД – гелиевый ионизационный детектор; ЭЗД – электронно-захватный детектор; ПФД – пламенно-фотометрический детектор; МС – масс-спектрометр; ИКС – ИК-спектрометр; АЭС – атомно-эмиссионный спектрометр; ААС – атомно-абсорбционный спектрометр; ЭДХ – электролитический детектор Холла

Селективные детекторы измеряют какое-либо аналитическое свойство молекул определяемых веществ, проявляют селективность к тем из них, которые обладают этим свойством. Детекторы могут быть селективными по отношению к химическим элементам, молекулам определённого строения, той или иной функциональной группе или к определённому свойству целевых компонентов. К селективным детекторам относятся ЭЗД, ТВД, ПФД, МПД, ХЛД и др.

Специфичные детекторы отличаются очень высокой селективностью. Специфичностью, близкой к идеальной, обладают спектральные детекторы высокого разрешения и реакционные детекторы, в которых используют специфическую реакционную способность целевого компонента. Вероятно, наиболее близок к идеальному специфичному детектору масс-спектрометр высокого разрешения, регистрирующий одновременно несколько специфичных ионов. Чрезвычайно специфичны для определения химических элементов и некоторые эмиссионные спектрометры высокого разрешения.

Выбор наилучшего детектора определяется двумя его характеристиками: порогом чувствительности и селективностью. *Порог чувствительности* (предел обнаружения) – это минимальная концентрация вещества, надёжно регистрируемая детектором. *Селективность детектора* – это свойство избирательно регистрировать определённый класс соединений.

Не следует путать селективность и специфичность. Оба этих понятия можно выразить через количество углеводорода, дающее такой же сигнал, как и контролируемый компонент (в молях или единицах массы). Некоторые детекторы весьма селективны, но их чувствительность к различным соединениям труднопредсказуема. В качестве такого детектора можно назвать ЭЗД.

Термоионный детектор. Принцип работы детектора по теплопроводности основан на изменении температуры чувствительных элементов в зависимости от теплопроводности газа-носителя. Он является универсальным детектором, регистрирующим все компоненты, теплопроводность которых отличается от теплопроводности газа-носителя. Наибольшая чувствительность достигается при использовании в качестве газа-носителя гелия, обладающего наиболее высокой теплопроводностью.

Действие *пламенно-ионизационного детектора* основано на ионизации исследуемых соединений, которая возникает при их сгорании в пламени водорода. При этом появляется ионный ток, вызывающий сигнал детектора. Ток пропорционален концентрации веществ. При работе с этим детектором очень важно соблюдать соот-

ношение расходов газа-носителя водорода и воздуха. Обычно оно должно быть 1 : 1 : 10. ПИД применяют лишь для анализа органических веществ, однако к формальдегиду, муравьиной кислоте и сероуглероду он нечувствителен.

Действие *электронно-захватного детектора* основано на измерении уменьшения ионного тока. В ионизационной камере под влиянием радиоактивного источника (триций или никель) происходит ионизация газаносителя (азота) с освобождением электронов. При попадании в детектор веществ, способных захватывать электроны, фоновый ток детектора снижается, благодаря чему возникает сигнал. ЭЗД относится к селективным детекторам, его широко применяют для анализа галогенсодержащих пестицидов. Электронное сродство соединений сильно зависит от природы и положения заместителей в молекуле вещества. Например, для галогенсодержащих соединений чувствительность ЭЗД уменьшается в ряду: иод > бром > хлор > фтор и возрастает с увеличением числа атомов галогенов в молекуле. К алифатическим и ароматическим углеводородам этот детектор нечувствителен.

Для определения серосодержащих органических соединений рекомендуется применять селективный *пламенно-фотометрический* детектор, чувствительность которого к ним очень высока, в то время как к углеводородам она на 3 – 4 порядка ниже.

Наряду с вышеуказанными детекторами в последние годы выпускают хроматографы с ультрафиолетовым детектором, который избирателен к ароматическим углеводородам, прежде всего к ПАУ. Он позволяет определять пикограммовые концентрации этих соединений.

Известны также электролитические детекторы (детектор Холла), хемилюминесцентные, УФ-абсорбционные, атомно-абсорбционные (ААД), атомно-эмиссионные (АЭД) и др.

В качестве детекторов используют также масс-спектрометры. Сочетание газовой хроматографии с масс-спектральным анализом (ГХМС) даёт возможность надёжно идентифицировать сложные смеси токсических веществ в воздухе.

Современные газовые хроматографы созданы по принципу блочной структуры, включают детектор и вычислительную технику для обработки хроматограмм.

В России выпускаются такие хроматографы, как: «Цвет-500М», модели 540, 550, 560, 570; переносной малабаритный ХПМ-4; переносной ионный ХПИ-1; промышленный унифицированный ХПУ-2; газовый аналитический «Агат»; «Биохром»; «Газохром»; «Хроматэк-Кристалл» и др.

5.4. РАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Радиометрия – обнаружение и измерение числа распадов атомных ядер в радиоактивных источниках или некоторой их доли по испускаемому ядрами излучению.

Рассмотрим методы регистрации ионизирующих излучений.

1. *Ионизационный метод* основан на измерении эффекта взаимодействия излучения с веществом – ионизации газа, заполняющего регистрационный прибор.

Ионизационные детекторы излучения представляют собой помещённый в герметичную камеру, заполненную воздухом или газом, заряженный электрический конденсатор (электроды) для создания в камере электрического поля. Заряженные частицы (α или β), попавшие в камеру детектора, производят в ней первичную ионизацию газовой среды; γ -кванты вначале образуют быстрые электроны в стенке детектора, которые затем вызывают ионизацию газа в камере. В результате образования ионных пар газ становится проводником электрического тока. При отсутствии напряжения на электродах все ионы, появившиеся при первичной ионизации, переходят в нейтральные молекулы, а при возрастании напряжения под действием электрического поля ионы начинают направленно двигаться, т.е. возникает ионизационный ток. Сила тока служит мерой количества излучения и может быть зарегистрирована прибором.

При некотором значении напряжения все образованные при излучении ионы достигают электродов, и при увеличении напряжения ток не возрастает, т.е. возникает область тока насыщения. Сила ионизационного тока насыщения в данной области зависит от числа первичных пар ионов, созданных ядерным излучением в камере детектора. В этих условиях работают ионизационные камеры.

При дальнейшем увеличении напряжения сила тока вновь возрастает, так как образованные излучением ионы, особенно электроны, при движении к электродам приобретают ускорения, достаточные для того, чтобы самим производить ионизацию вследствие соударений с атомами и молекулами газа. Этот процесс получил название ударной или вторичной ионизации. Эту область напряжений называют областью пропорциональности, т.е. областью, где существует строгая пропорциональность между числом первично образованных ионов и общей суммой ионов, участвующих в создании ионизационного тока. В данном режиме работают пропорциональные счётчики.

При дальнейшем увеличении напряжения сила ионизационного тока уже не зависит от числа первичных пар ионов. Газовое усиление настолько возрастает, что при появлении любой ядерной частицы возникает самостоятельный газовый разряд. Эту область напряжений называют областью Гейгера, в данном режиме работают счётчики Гейгера–Мюллера.

Амплитуда регистрируемых импульсов составляет обычно несколько вольт, и в случае необходимости требуется лишь незначительное усиление для их регистрации. Независимость амплитуды импульса от энергии ионизирующих частиц делает счётчики Гейгера–Мюллера удобными для регистрации р-частиц, имеющих непрерывный спектр.

Важными характеристиками счётчиков, лимитирующими соответственно минимальное и максимальное числа импульсов, которые могут быть зарегистрированы с желаемой точностью, являются *фон* и *разрешающее время*.

Фоном называют показания прибора в отсутствие исследуемых источников излучения. Фон счётчиков обусловлен: космическим излучением, наличием радиоактивных веществ в окружающей среде, в том числе в материалах, из которых изготовлен счётчик, самопроизвольными разрядами в счётчике (ложные импульсы). Обычно для различных по конструкции счётчиков Гейгера–Мюллера фон колеблется от 10 до 110 имп · мин⁻¹. Специальными методами удаётся снизить фон примерно на порядок.

Разрешающим временем счётчика называют минимальный промежуток времени между двумя последовательными импульсами, которые регистрируются отдельно. Разрешающее время счётчиков Гейгера–Мюллера составляет примерно 10⁻³...10⁻⁴ с⁻¹ и позволяет регистрировать скорости счёта в интервале 10²...10⁵ имп · мин⁻¹.

Эффективность счётчиков Гейгера–Мюллера к β-излучению близка к 100 %. Под *эффективностью счётчика* ε понимают отношение числа частиц (в %), зарегистрированных счётчиком, к числу частиц, попавших в его рабочий объём. Эффективность счётчиков Гейгера–Мюллера к γ-излучению не превышает 1...3 %.

2. *Сцинтилляционный метод*. В основе работы сцинтилляционного детектора лежит способность некоторых веществ преобразовывать энергию ядерных излучений в фотоны видимого и ультрафиолетового света. Механизм этого процесса достаточно прост. Ядерные частицы (либо вторичные электроны, образовавшиеся при поглощении γ-квантов) переводят молекулы сцинтиллятора в возбужденное состояние. Переход молекул сцинтиллятора в основное состояние сопровождается испусканием фотонов в УФ- или видимой области. Каждая отдельная вспышка, появившаяся в результате прохождения ядерной частицы или γ-кванта, называют *сцинтилляцией*. Отдельные вспышки регистрируются фотоэлектронным умножителем, преобразующим световые импульсы в электрические, которые усиливаются линейным или логарифмическим усилителем. Затем электрические импульсы проходят через дискриминатор, пропускающий импульсы определённой амплитуды и отсекающий «шумы», и попадают на регистрирующий прибор.

Схема жидкостного сцинтилляционного счётчика приведена на рис. 5.18.

Сцинтилляторы принято классифицировать следующим образом:

- 1) неорганические сцинтилляторы: ZnS(Ag), NaI(Tl), AgI(Eu) и др. (в скобках указан активатор, обеспечивающий возникновение в кристалле сцинтилляций);
- 2) сцинтилляторы из органических кристаллов: нафталин, антрацен;
- 3) жидкостные сцинтилляторы: 2,5-дифенилоксазол и *n*-терфенил в толуоле, диоксане и других растворителях;
- 4) пластмассовые сцинтилляторы с активатором.

Сцинтилляционные счётчики обладают, как правило, малым разрешающим временем: 10⁻⁵...10⁻⁶ с⁻¹. Варьирование сцинтиллятора позволяет сделать сцинтилляционные счётчики чувствительными к одному виду излучения и малочувствительными к другому. Использование жидкостных сцинтилляторов позволяет эффективно регистрировать низкоэнергетические излучения таких радиоактивных изотопов, как ³H, ¹⁴C, ³⁵S, которые широко используют в биологии, биохимии, медицине.

Фон сцинтилляционных счётчиков, имеющих специальную схему совпадения, не превышает нескольких импульсов в минуту.

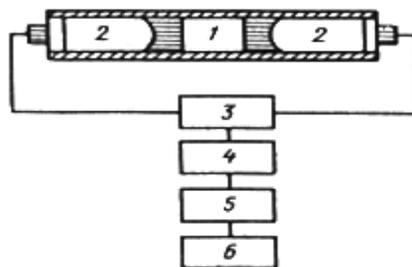


Рис. 5.18. Схема жидкостного сцинтилляционного счётчика:

- 1 – жидкостный сцинтиллятор с анализируемым препаратом;
 2 – фотоэлектронные умножители; 3 – схема совпадения; 4 – усилитель;
 5 – дискриминатор; 6 – регистрирующее устройство

Люминесцентный метод основан на накоплении части энергии поглощённого ионизирующего излучения и отдачи его в виде светового свечения после дополнительного воздействия ультрафиолетовым излучением (или видимым светом) или нагревом. Под действием излучения в люминофоре (щёлочно-галогидных соединениях типа LiF, NaI, фосфатных стекол, активированных серебром) создаются центры фотолюминесценции, содержащие атомы и ионы серебра. Последующее освещение люминофоров ультрафиолетовым светом вызывает видимую люминесценцию, интенсивность которой в диапазоне 0,1...10 Гр пропорциональна дозе, затем достигает максимума (при 350 Гр), а при дальнейшем увеличении дозы падает.

Фотографический метод основан на способности излучения при взаимодействии с галогенидами серебра (AgBr или AgCl) фотографической эмульсии восстанавливать металлическое серебро подобно видимому свету, которое после проявления выделяется в виде почернения. При этом степень почернения фотопластины пропорциональна дозе излучения.

Химический метод основан на измерении числа молекул или ионов (радиационно-химический выход), образующихся или претерпевших изменение при поглощении веществом излучения.

В химических дозиметрах подобраны вещества с выходом химической реакции, пропорциональным поглощённой энергии ионизирующего излучения. В настоящее время широко используется ферро-сульфатный дозиметр, основанный на реакции окисления под действием излучения двухвалентного железа в трёхвалентное.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Чем отличается спектрофотометрический метод анализа от фотометрического?
2. Почему для идентификации веществ чаще всего используют ИК-область спектра?
3. Чем определяется выбор оптического прибора и длины кюветы для измерения концентрации веществ?
4. Чем объясняется более высокая селективность люминесцентных методов анализа по сравнению с фотометрическим? Почему флуоресцентные методы чувствительнее фотометрических?
5. Почему анализ нескольких элементов проще выполнить методом эмиссионной фотометрии пламени, а не методом атомно-адсорбционной спектроскопии?
6. В чём заключаются различия методов прямой и косвенной потенциометрии?
7. В каких случаях применимы инертные металлические электроды?
8. Каковы характерные особенности ячейки для вольтамперометрических измерений и чем они обусловлены?
9. Почему величина $E_{1/2}$ характеризует природу деполяризатора?
10. Почему методом классической полярографии нельзя определить концентрации ниже 10^{-5} М?
11. В чём суть метода инверсионной амперометрии и чем обусловлена высокая чувствительность метода?
12. Каковы преимущества метода амперометрического титрования перед прямой вольтамперометрией?
13. Какие типы детектирования применяют в газовой хроматографии?
14. Почему колонки в газовой хроматографии имеют вид спирали?
15. На каких механизмах взаимодействия излучений с веществом основаны важнейшие методы регистрации излучений?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экологический мониторинг окружающей среды : учеб. пособие для вузов : в 2 т. / Ю.А. Комиссаров, Л.С. Гордеев, Ю.Д. Эдельштейн, Д.П. Вент ; под ред. П.Д. Саркисова. – М. : Химия, 2005.
2. Королев, В.А. Мониторинг геологических, литотехнических и эколого-геологических систем : учеб. пособие / В.А. Королев ; под ред. В.Т. Трофимова. – М. : КДУ, 2007. – 416 с.
3. Экологическое право : учебник для вузов / под ред. С.А. Боголюбова. – М. : Высшее образование, 2006. – 485 с.
4. Садовникова, Л.К. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении : учеб. пособие / Л.К. Садовникова, Д.С. Орлов, И.Н. Лозановская. – 4-е изд., стер. – М. : Высшая школа, 2008. – 334 с.
5. Голдовская, Л.Ф. Химия окружающей среды : учебник для вузов / Л.Ф. Голдовская. – М. : Мир, 2005. – 296 с.
6. Скурлатов, Ю.И. Введение в экологическую химию : учеб. пособие / Ю.И. Скурлатов, Г.Г. Дука, А. Мизити. – М. : Высшая школа, 1994. – 400 с.
7. Охрана окружающей среды : учебник для техн. спец. вузов / С.В. Белов, Ф.А. Барбинов, А.Ф. Козьяков и др. ; под ред. С.В. Белова. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Высшая школа, 1991. – 319 с.
8. Охрана окружающей среды : учебник для вузов / авт.-сост. А.С. Степановских. – М. : ЮНИТИ-ДАНА, 2001. – 559 с.
9. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / Р. Кальвода, Я. Зыка, К. Штулик и др. ; пер. с англ. под ред. Е.Я. Неймана. – М. : Химия, 1990. – 240 с.
10. Практикум по физико-химическим методам анализа / под ред. О.М. Петрухина. – М. : Химия, 1987. – 248 с.
11. Булатов, М.И. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л. : Химия, 1986. – 378 с.
12. Дорохова, Е.Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа : учебник для вузов / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. – М. : Высшая школа, 1991. – 256 с.
13. Основы аналитической химии : учебник для вузов : в 2 кн. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. ; под ред. Ю.А. Золотова. – М. : Высшая школа, 1996.
14. Цитович, И.К. Курс аналитической химии : учебник для вузов / И.К. Цитович. – СПб. : Изд-во «Лань», 2004. – 496 с.
15. Отто, М. Современные методы аналитической химии / пер. с нем. под ред. А.В. Гармаша. – М. : Техносфера, 2006. – 416 с.
16. Володина, Г.Б. Общая экология : лаб. практикум / Г.Б. Володина, И.В. Якунина. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. – 104 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ, УСТАНОВЛИВАЮЩИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

ГОСТ 12.1.007–76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды, утвержденные приказом МПР России от 15.06.2001 № 511.

Перечень и коды веществ, загрязняющих атмосферный воздух. Санкт-Петербург. 2000 г.

ГОСТ 12.1.005–88. Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

ГОСТ 12.1.007–88. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГН 2.1.6.1338–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.

ГН 2.1.6.1339–03. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.

ГН 2.2.5.1313–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

ГН 2.2.5.1314–03. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

ГН 1.1.725–98. Перечень веществ, продуктов, производственных процессов, бытовых и природных факторов, канцерогенных для человека.

ГН 1.2.1841–04. Перечень веществ, продуктов, производственных процессов, бытовых и природных факторов, канцерогенных для человека (Дополнения и изменение к ГН 1.1.725–98).

ОНД–84. О порядке рассмотрения, согласования и экспертизы воздухоохраных мероприятий и выдачи разрешений на выброс загрязняющих веществ в атмосферу по проектным решениям.

ОНД–90. Руководство по контролю источников загрязнения атмосферы.

Р 2.2.2006–05. Руководство по гигиенической оценке факторов рабочей среды и трудового процесса.

Критерии и классификация условий труда. – М. : Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2005. – 142 с.

ГОСТ 17.2.1.01–76. Охрана природы. Атмосфера. Классификация выбросов по составу.

ГОСТ 17.2.1.02–76. Охрана природы. Атмосфера. Выбросы двигателей автомобилей, тракторов, самоходных с/х и строительно-дорожных машин. Термины и определения.

ГОСТ 17.2.1.03–84. Охрана природы. Атмосфера. Термины и определения контроля загрязнения.

ГОСТ 17.2.1.04–77. Охрана природы. Атмосфера. Метрологические аспекты загрязнения и промышленные выбросы. Основные термины и определения.

ГОСТ 17.2.3.01–86. Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов.

ГОСТ 17.2.3.02–78. Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями.

СанПиН 2.1.6.575–96. Гигиенические требования к охране атмосферного воздуха населенных мест.

СанПиН 2.1.6.1032–01. Гигиенические требования к обеспечению качества атмосферного воздуха населенных мест.

ГН 1.1.725–98. Гигиенические критерии для обоснования необходимости разработки ПДК и ОБУВ (ОДУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, в атмосферном воздухе населенных мест в воде водных объектов.

ГН 2.1.6.1762–03. ПДК микроорганизмов – продуцентов, бактериальных препаратов и их компонентов в воздухе рабочей зоны.

ГН 2.1.6.1763–03. ПДК микроорганизмов – продуцентов, бактериальных препаратов и их компонентов в атмосферном воздухе населенных мест.

ГН 2.1.6.1764–03. Атмосферный воздух и воздух закрытых помещений, санитарная охрана воздуха.

ГН 2.2.5.1846–04. Аварийные пределы воздействия 1,1 – диметилгидразина в воздухе рабочей зоны (для работающих в очаге аварии).

ГН 2.1.6.1845–04. Аварийные пределы воздействия 1,1 – диметилгидразина в атмосферном воздухе населенных мест.

**НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ
КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ**

Типовая инструкция по организации системы контроля промышленных выбросов в атмосферу в отраслях промышленности. – Л., 1986.

Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. – Л. : Гидрометеоздат, 1987.

РД 52.04.59–85. Руководящий документ. Охрана природы. Атмосфера. Требования к точности контроля промышленных выбросов. Методические указания.

РД 52.04.186–89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы.

Руководство по аналитическому контролю загрязняющих веществ в газовых выбросах производств товаров бытовой химии : сборник методик. – ТНИДЭ, Щекино, 1993.

ПНД Ф 12.1.2–99. Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации взвешенных частиц (пыли) в выбросах промышленных предприятий.

ПНД Ф 13.1.7–97. Методика хроматографического измерения массовой концентрации бензола, толуола, о-, м-, п-ксилолов и стирола в промышленных выбросах с использованием универсального одноразового пробоотборника.

ПНД Ф 13.1.2–97. Количественный химический анализ атмосферного воздуха и выбросов в атмосферу. Методика хроматографического измерения массовой концентрации ацетона, этанола, бутанола, толуола, этилацетата, бутилацетата, изоамилацетата, этилцеллозольва и циклогексанона в промышленных выбросах с использованием универсального одноразового пробоотборника.

МВИ 02–2000. Методика газохроматографического измерения массовой концентрации алифатических спиртов (метанола, этанола, пропанола-1, пропанола-2, бутанола-1, бутанола-2, изобутанола) в промышленных выбросах с использованием одноразового пробоотборника.

ГОСТ Р 50820–95. Оборудование газоочистное и пылеулавливающее. Методы определения запыленности газопылевых потоков.

ГОСТ 17.2.6.01–86. Охрана природы. Атмосфера. Приборы для отбора проб воздуха населенных пунктов. Общие технические требования.

ГОСТ 17.2.4.02–81. Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ.

ГОСТ 17.2.2.03–87. Охрана природы. Атмосфера. Нормы и методы измерений содержания окиси углерода и углеводородов в отработавших газах автомобилей с бензиновыми двигателями. Требования безопасности.

ГОСТ 17.2.4.01–80. Охрана природы. Атмосфера. Методы определения величины каплеуноса после мокрых пылегазоочистных аппаратов.

ГОСТ 17.2.4.05–83. Охрана природы. Атмосфера. Гравиметрический метод определения взвешенных частиц пыли.

ГОСТ 17.2.4.06–90. Методы определения скорости и расхода газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения.

ГОСТ 17.2.2.01–84. Охрана природы. Атмосфера. Дизели автомобильные. Дымность отработавших газов. Нормы и методы измерений.

ГОСТ 17.2.2.02–98. Охрана природы. Атмосфера. Нормы и методы определения дымности отработавших газов дизелей, тракторов и самоходных сельскохозяйственных машин.

ГОСТ 17.2.2.04–86. Охрана природы. Атмосфера. Двигатели газотурбинные самолетов гражданской авиации. Нормы и методы определения выбросов загрязняющих веществ.

ГОСТ 17.2.2.05–97. Охрана природы. Атмосфера. Нормы и методы определения выбросов вредных веществ с отработавшими газами дизелей, тракторов и самоходных сельскохозяйственных машин.

ГОСТ Р 17.2.2.06–99. Охрана природы. Атмосфера. Нормы и методы измерения содержания оксида углерода и углеводородов в отработавших газах газобаллонных автомобилей.

ГОСТ Р 17.2.2.07–2000. Охрана природы. Атмосфера. Поршневые двигатели внутреннего сгорания для малогабаритных тракторов и средств малой механизации. Нормы и методы измерения выбросов вредных веществ с отработавшими газами и дымности отработавших газов.

ГОСТ 17.2.4.03–81. Охрана природы. Атмосфера. Индофенольный метод определения аммиака.

ГОСТ 17.2.4.07–90. Охрана природы. Атмосфера. Методы определения давления и температуры газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения.

ГОСТ 17.2.4.08–90. Охрана природы. Атмосфера. Методы определения влажности газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения.

ГОСТ 17.2.6.02–85. Охрана природы. Атмосфера. Газоанализаторы автоматические для контроля загрязнения атмосферы. Общие технические требования.

ГОСТ Р 50759–95. Анализаторы газов для контроля промышленных и транспортных выбросов. Общие технические условия.

ГОСТ Р 50760–95. Анализаторы газов и аэрозолей для контроля атмосферного воздуха. Общие технические условия.

ГОСТ 59.01.00348–85. Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Допустимое содержание микроорганизмов, используемых для борьбы с вредителям сельского хозяйства. Методы контроля.

Р 3.1.683–98. Руководство. Использование ультрафиолетового бактерицидного излучения для обеззараживания воздуха и поверхностей в помещении.

ГОСТ 12.1.014–84. Воздух рабочей зоны. Методы измерения концентраций вредных веществ индикаторными трубками.

**НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ, УСТАНОВЛИВАЮЩИЕ
ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ**

- ГОСТ 17.1.1.01–77 (СТ СЭВ 3544–82). Охрана природы. Гидросфера. Использование и охрана вод. Основные термины и определения.
- ГОСТ 17.1.1.02–77. Охрана природы. Гидросфера. Классификация водных объектов.
- ГОСТ 17.1.1.03–86 (СТ СЭВ 5182–85). Охрана природы. Гидросфера. Классификация водопользований.
- ГОСТ 17.1.1.04–80. Охрана природы. Гидросфера. Классификация подземных вод по целям водопользования.
- ГОСТ 17.1.2.04–77. Охрана природы. Гидросфера. Показатели состояния и правила таксации рыбохозяйственных водных объектов.
- ГОСТ 17.1.3.01–76. Охрана природы. Гидросфера. Правила охраны водных объектов при лесосплаве.
- ГОСТ 17.1.3.04–82 (СТ СЭВ 3077–81). Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных и подземных вод от загрязнения пестицидами.
- ГОСТ 17.1.3.05–82 (СТ СЭВ 3078–81). Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных и подземных вод от загрязнения нефтью и нефтепродуктами.
- ГОСТ 17.1.3.06–82 (СТ СЭВ 3079–81). Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране подземных вод.
- ГОСТ 17.1.3.07–82. Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов водотоков.
- ГОСТ 17.1.3.08–82. Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества морских вод.
- ГОСТ 17.1.3.10–83 (СТ СЭВ 3545). Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных и подземных вод от загрязнения нефтью и нефтепродуктам при транспортировании по трубопроводу.
- ГОСТ 17.1.3.11–84 (СТ СЭВ 4035–83). Охрана природы. Гидросфера. Общие требования охраны поверхностных и подземных вод от загрязнения минеральными удобрениями.
- ГОСТ 17.1.3.12–86. Охрана природы. Гидросфера. Общие правила охраны вод от загрязнения при бурении и добыче нефти и газа на суше.
- ГОСТ 17.1.3.13–86 (СТ СЭВ 4468–84). Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнения.
- ГОСТ 17.1.5.02–80. Охрана природы. Гидросфера. Гигиенические требования к зонам рекреации водных объектов.
- ГОСТ 17.1.5.05–85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.
- ГОСТ 2874–82. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством.
- ГОСТ 2761–84. Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора.
- ГОСТ Р 51593–2000. Вода питьевая. Отбор проб.
- СанПиН 2.1.4.1074–01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
- СП 2.1.5.1059–01. Гигиенические требования по охране подземных вод от загрязнения.
- ГОСТ 17.1.5.04–81. Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработке и хранения проб природных вод.
- НВН 33-5.3.01–85. Инструкция по отбору проб сточных вод для анализа.
- СанПиН 3907–85. Санитарные правила проектирования, строительства и эксплуатации водохранилищ.
- СанПиН 2.1.2.568–96. Гигиенические требования к устройству, эксплуатации и качеству воды плавательных бассейнов.
- СанПиН 2.1.4.027–95. Зоны санитарной охраны источников водоснабжения и водопроводов хозяйственно-питьевого назначения.
- СанПиН 2.1.4.544–96. Требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная очистка источников.
- СанПиН 2.1.5.980–00. Гигиенические требования к охране поверхностных вод.
- СП 2.1.5.1059–01. Гигиенические требования по охране подземных вод от загрязнения.
- СанПиН 2.1.7.573–96. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения.
- СанПиН 42-128-4690–88. Санитарные правила содержания территорий населенных мест.
- Дополнение № 2 к СанПиН 4630–88. Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

Дополнение № 3 к СанПиН 4630–88. Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

ГН 2.1.5.689–98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

ГН 2.1.5.963а–00. Дополнение № 2 к ГН 2.1.5.689–98.

ГН 2.1.5.69–98. Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водоемов. Ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

ГОСТ 17.1.5.01–80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность.

ГОСТ 8.556–91. Методики определения состава и свойств проб вод.

ГОСТ Р 51592–2000. Вода. Общие требования к отбору проб.

ГОСТ 27065–86. Качество вод. Термины и определения.

ГОСТ Р 51232–98. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества.

ГОСТ 8.556–91. ГООЕИ. Методики определения состава и свойств проб вод. Общие требования к разработке.

ГОСТ 6709–72. Вода дистиллированная. Технические условия.

Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов имеющих рыбохозяйственное значение.

**НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ
КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СТОЧНЫХ,
ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОД**

ГОСТ 17.1.4.01–80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах.

ГОСТ Р 51210–98. Вода питьевая. Метод определения содержания бора.

ГОСТ Р 51392–99. Вода питьевая. Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией.

ГОСТ Р 51730–2001. Вода питьевая. Метод определения суммарной удельной альфа-активности радионуклидов.

ПНД Ф 14.1:2.60–96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов цинка в природных и сточных водах фотометрическим методом с дитизоном.

ПНД Ф 14.1:2.96–97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений содержания хлоридов в пробах природных и очищенных сточных водах аргентометрическим методом.

ПНД Ф 14.1:2.48–96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов меди в природных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца.

ПНД Ф 14.1:2.110–97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений содержаний взвешенных веществ и общего содержания примесей в пробах природных и очищенных сточных водах гравиметрическим методом.

ПНД Ф 14.1:2.159–2000. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат-иона в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом.

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123–97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений биохимической потребности в кислороде после n – дней инкубации (БПК_{полн}) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах.

ПНД Ф 14.1:4.27–95. Методика выполнения измерений массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ в пробах природной, питьевой и сточной воды на анализаторе «Флюорат-02».

ПНД Ф 14.1:2.76–96. Методика выполнения измерений массовой концентрации ацетона и метанола в природных и сточных водах методом ГЖХ.

ПНД Ф 14.1:2.57–96. Методика выполнения измерений массовой концентрации бензола, толуола, ксилола, стирола в природных и сточных водах методом ГЖХ.

ПНД Ф 14.1:2.116–97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных и очищенных сточных вод методом колоночной хроматографии с гравиметрическим окончанием.

ГОСТ 4151–72. Вода питьевая. Метод определения общей жесткости.

ПНД Ф 14.1:2.122–97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации жиров в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом.

ПНД Ф 14.1.1–95. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в очищенных сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера.

ПНД Ф 14.1:2.114–97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации сухого остатка в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом.

ПНД Ф 14.1.15–95. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации анионоактивных ПАВ в пробах сточных вод экстракционно-фотометрическим методом.

ПНД Ф 14.1:2.50–96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой.

ПНД Ф 14.1.46–96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации никеля в сточных водах фотометрическим методом с диметилглиоксимом.

ПНД Ф 14.1:2.57–96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации бензола, толуола, ксилола, стирола в природных и сточных водах методом ГЖХ.

ПНД Ф 14.1:2.112–97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфат-ионов в пробах природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом восстановлением аскорбиновой кислотой.

ПНД Ф 14.1:2.3:4.121–97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом.

ПНД Ф 14.1.42–96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации фенола в сточных водах методом ГЖХ.

ПНД Ф 14.1:2.4.117–96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации фенолов в пробах природной, питьевой и сточной воды на анализаторе «Флюорат-02».

ПНД Ф 14.1:2.4.128–98. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе «Флюорат-02».

ПНД Ф 14.1:2.3–95. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса.

ПНД Ф 14.1:2.4–95. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрат-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой.

ПНД Ф 14.1:2.61–96. Методика выполнения измерений массовой концентрации марганца в природных и сточных водах фотометрическим методом с применением персульфата аммония.

ПНД Ф 14.1:2.98–97. Методика выполнения измерений жесткости в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом.

ПНД Ф 14.1:2.22–95. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов железа, кадмия, свинца, цинка, хрома в пробах природных и сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии.

ПНД Ф 14.1:2.100–97. Методика выполнения измерений ХПК в пробах природных и очищенных сточных вод тахиметрическим методом.

ПНД Ф 14.1:2.105–97. Методика выполнения измерений суммарных содержаний летучих фенолов в пробах природных и очищенных сточных вод экстракционно-фотометрическим методом после отгонки с паром.

ПНД 14.1:2.108–97. Методика выполнения измерений содержания сульфатов в пробах природных и очищенных сточных вод титрованием солью свинца в присутствии дитизона.

ПНД 14.1:2.107–97. Методика выполнения измерений содержания сульфатов в пробах природных и очищенных сточных вод титрованием солью бария в присутствии ортанилового калия.

ПНД 14.1:2.110–97. Методика выполнения измерений содержания взвешенных веществ и общего содержания примесей в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом.

ПНД 14.1:2.56–96. Методика выполнения измерений массовой концентрации цианидов в природных и сточных водах фотометрическим методом с пиридином и барбитуровой кислотой.

ПНД 14.1:2.52–96. Методика выполнения измерений массовой концентрации хрома в природных и сточных водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом.

**НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ, УСТАНОВЛИВАЮЩИЕ
ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ПОЧВ**

1. ГОСТ 17.4.1.02–83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения.
2. ГОСТ 17.4.2.01–81. Почвы. Номенклатура показателей санитарного состояния.
3. ГОСТ 17.4.2.02–83. Почвы. Номенклатура показателей пригодности нарушенного плодородного слоя почв для землевания.
4. ГОСТ 17.4.2.03–86. Почвы. Паспорт почв.
5. ГОСТ 17.4.3.01–83. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб.
6. ГОСТ 17.4.3.02–85. Почвы. Требования к охране плодородного слоя почвы при производстве земляных работ.
7. ГОСТ 17.4.3.04–85. Охрана природы. Почвы. Общие требования к контролю и охране от загрязнения.
8. ГОСТ 17.4.3.05–86. Охрана природы. Почвы. Требования к сточным водам и их осадкам для орошения и удобрения.
9. ГОСТ 17.4.3.06–86. Охрана природы. Почвы. Общие требования к классификации почв по влиянию на них химических загрязняющих веществ.
10. ГОСТ 17.4.4.02–84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа.
11. ГОСТ 17.4.4.03–86. Охрана природы. Почвы. Метод определения потенциальной опасности эрозии под воздействием дождей.
12. ГОСТ 27593–88. Почвы. Термины и определения.
13. СанПиН 2.1.7.728–99. Почва, очистка населенных мест, бытовые и промышленные отходы. Санитарная охрана почвы. Правила сброса, хранения и удаления отходов лечебно-профилактических учреждений.
14. ГН 2.1.7.020–94. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах (Дополнение № 1 к перечню ПДК и ОДК № 6229-91).
15. ГОСТ 28168–89. Почвы. Отбор проб.
16. ГОСТ 27593–88 (СТ СЭВ 5298–85). Охрана природы. Почвы. Термины и определения.
17. ГОСТ 17.5.1.01–83. Охрана природы. Рекультивация земель. Термины и определения.
18. ГОСТ 17.5.3.05–84. Охрана природы. Рекультивация земель. Общие требования к землеванию.
19. ГОСТ 17.5.1.02–75. Охрана природы. Земли. Классификация нарушенных земель для рекультивации.
20. Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почве. СанПиН 42-128-4133–87 (кобальт, фосфор, хром, фтор, бенз(а)пирен, ксилол, мышьяк, ртуть, свинец, смесь Pb и Hg, сернистые соединения, стирол, формальдегид, хлорид калия).
21. ПДК химических веществ в почве. – М., 1982. (марганец, ванадий, марганец+ванадий, изопропилбензол, альфа-ацетилстирол, P₂O₅).
22. ПДК химических веществ в почве. – М., 1985. (ацетальдегид, бензол, толуол, сурьма, нитраты, медь, никель, цинк, ЖКУ, КГУ).
23. Перечень ПДК и ориентировочно допустимых количеств (ОДК) химических веществ в почв. – М., 1991.
24. РД 39-0147098-015–90. Инструкция по контролю за состоянием почв на объектах предприятий Миннефтегазпрома. – М., 1990.
25. Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв. Часть почв. Нефтепродукты. – Госкомгидромет, 1994.
26. Положение о порядке выдачи лицензий на проведение обследований по выявлению деградированных и загрязненных земель. – М., 1993.
27. Порядок определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами. – М., 1993.
28. Методические рекомендации по обследованию и картографированию почвенного покрова по уровням загрязненности промышленными выбросами.
29. Методика определения размеров ущерба от деградации почв и земель. – М., 1994.
30. ПДК и ОДК в почве. – М., 1991. – № 6229-91.
31. ГН 1.1.546-961.1. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень).
32. ГН 2.1.7.020–94. ОДК тяжелых металлов и мышьяка в почвах (дополнение № 1 к перечню ПДК и ОДК № 6229-91).
33. ГОСТ 12.1.007–76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
34. ГОСТ 17.4.1.03–84. Охрана природы. Почвы. Термины и определения химического загрязнения.
35. ГОСТ 17.5.3.01–78. Охрана природы Земли (ОПЗ). Состав и размер зеленых зон городов.
36. ГОСТ 17.5.3.02–79. ОПЗ. Нормы выделения на землях государственного лесного фонда защитных полос лесов вдоль железных дорог и автомобильных дорог.
37. ГОСТ 17.5.3.04–83. ОПЗ. Общие требования к рекультивации земель.

38. ГОСТ 17.53.06–85. ОПЗ. Требования к определению норм снятия плодородного слоя почвы при производстве земляных работ.

Приложение 6

НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ

1. ГОСТ 17.4.3.03–85. Охрана природы. Почвы. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ.
2. ГОСТ 17.4.4.01–84. Охрана природы. Почвы. Методы определения емкости катионного обмена.
3. ГОСТ 26204–91. Почвы. Определение подвижных форм фосфора и калия по методу Чирикова в модификации ЦИНАО.
4. ГОСТ 26206–91. Почвы. Определение подвижных форм фосфора и калия по методу Ониани в модификации ЦИНАО.
5. ГОСТ 26210–91. Почвы. Определение обменного калия по методу Масловой.
6. ГОСТ 26212–91. Почвы. Определение гидролитической кислотности по методу Каппема в модификации ЦИНАО.
7. ГОСТ 26488–85. Почвы. Определение нитратов по методу ЦИНАО.
8. ГОСТ 27395–87. Почвы. Метод определения подвижных соединений двух-трех валентного железа по Веригиной-Аринушкиной.
9. ГОСТ 26107–84. Почвы. Методы определения общего азота.
10. ГОСТ 26283–85 – ГОСТ 26490–85. Почвы. Определение pH солевой вытяжки, обменной кислотности, обменных катионов, содержания нитратов, обменного аммония и подвижной серы методами ЦИНАО.
11. ГОСТ 26950–86. Почвы. Метод определения обменного натрия.
12. ГОСТ 26951–86. Почвы. Определение нитратов ионометрическим методом.
13. ГОСТ 26261–84. Почвы. Методы определения валового фосфора и валового калия.
14. ГОСТ 26204–84 – ГОСТ 26213–84. Почвы. Методы анализа (фосфор и калий подвижные формы) гидролитическая кислотность, гумус.
15. ГОСТ 26423–85 – ГОСТ 26428–85. Почвы. Методы определения катионно-анионного состава водной вытяжки.
16. РД 52.18.286–91. Методика выполнения измерений массовой доли водорастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом. – М. : Госгидромед, 1991.
17. РД 52.18.191–89. Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, никеля, цинка, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом. – М. : Госкомгидромед, 1990.
18. РД 52.18.289–90. Методика выполнения измерений массовой доли подвижных форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом. – М. : Госкомгидромед, 1990.
19. Определение фенолов. Санитарная охрана почв населенных мест : метод. пособие для санэпидемиологических учреждений. – М., 1963.
20. РД 52.18.287–90. МУ методика выполнения измерений массовой доли гербицида – далапон – натрия в пробах почв методом газожидкостной хроматографии.
21. РД 52.18.180–89. МУ методика выполнения измерений массовой доли галоидорганических пестицидов n, n' – ДДТ, n, n' – ДДЭ, α – ГХЦГ, γ – ГХЦГ, трифлуралина в пробах почвы методом газожидкостной хроматографии.
22. РД 52.18.188–89. МУ методика выполнения измерений массовой доли триазиновых гербицидов симазина и прометрина в пробах почвы методом газожидкостной хроматографии.
23. РД 52.18.288–90. МУ методика выполнения измерений массовой доли гербицида трихлорацетата натрия в пробах почвы методом ГЖХ.
24. РД 52.18.264–90. МУ методика выполнения измерений массовой доли 2,4-Д в пробах почвы методом ГЖХ.
25. Аринушкина. Руководство по химическому анализу почв.
26. ГОСТ 26427–85. Почвы. Методы определения натрия и калия в водной вытяжке.
27. ГОСТ 26425–85. Почвы. Методы определения иона хлорида в водной вытяжке.
28. ГОСТ 26426–85. Почвы. Методы определения сульфат-иона в водной вытяжке.
29. ГОСТ 26213–91. Почвы. Методы определения органического вещества.
30. ГОСТ 26212–91. Почвы. Определение гидролитической кислотности по методу Каппена в модификации Цинао.
31. ГОСТ 26489–85. Почвы. Определение обменного аммония по методу Цинао.
32. ГОСТ 26487–85. Почвы. Определение обменного кальция и обменного магния методами Цинао.
33. ГОСТ 26485–85. Почвы. Определение обменного (подвижного) алюминия по методу Цинао.
34. ГОСТ 26490–85. Почвы. Определение подвижной серы по методу Цинао.

35. ГОСТ 26204–91. Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Чирикова в модификации Циано.
36. ГОСТ 26483–85. Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее рН по методу Циано.
37. ГОСТ Р 50685–94. Почвы. Определение подвижных соединений марганца по методу Крупского и Александровой в модификации Циано.
38. ГОСТ Р 50683–94. Почвы. Определение подвижных соединений меди и кобальта по методу Крупского и Александровой в модификации Циано.
39. ГОСТ Р 50686–94. Почвы. Определение подвижных соединений цинка по методу Крупского и Александровой в модификации Циано.
40. Дмитриев, Казнина, Пинигина. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде : справочник. – М., 1989.
41. Клисенко, Калинина, Новикова. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде : справочник. – М., 1992. – Т. I, II.
42. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. – М., 1979. – Ч. IX.
43. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продуктах растениеводства. – 2-е изд. – М., 1999.
44. ПНД Ф 161.21–98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02».
45. ГОСТ 17.5.4.01–84. ОПРЗ. Метод определения рН водной вытяжки.
46. ГОСТ 17.5.4.02–84. ОПРЗ. Метод измерения и расчета суммы токсичных солей во вскрышных и вмещающих породах.
47. ГОСТ 26424–85. Метод определения ионов карбоната и бикарбоната в водной вытяжке.
48. ГОСТ 26428–85. Методы определения кальция и магния в водной вытяжке.
49. ГОСТ 26484–85. Почвы. Методы определения обменной кислотности.
50. ГОСТ 26486–85. Почвы. Определение обменного марганца методами ЦИНАО.
51. ГОСТ 26205–84. Почвы. Определение подвижных форм фосфора и калия по методу Маченина в модификации ЦИНАО.
52. ГОСТ 26423–85. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| 1. МОНИТОРИНГ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ | 5 |
| 1.1. Общие представления о мониторинге окружающей среды | 5 |
| 1.2. Автоматизированная информационная система мониторинга | 14 |
| 1.3. Методы и средства наблюдения и контроля за состоянием окружающей среды | 18 |
| 1.3.1. Контактные методы контроля окружающей среды | 19 |
| 1.3.2. Дистанционные методы контроля окружающей среды | 21 |
| 1.3.3. Биологические методы контроля окружающей среды | 25 |
| 1.4. Экологический контроль | 30 |
| Контрольные вопросы | 33 |
| 2. КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА | 34 |
| 2.1. Состав атмосферного воздуха. Классификация загрязнителей воздуха | 34 |
| 2.2. Стандарты качества атмосферного воздуха | 35 |
| 2.3. Организация наблюдений за уровнем загрязнения атмосферы. Отбор проб воздуха | 38 |
| 2.4. Аппаратура и методики отбора проб | 46 |
| 2.5. Стандартные смеси вредных веществ с воздухом | 54 |
| 2.6. Современные методы контроля загрязнения воздушной среды | 56 |
| 2.7. Измерение концентраций вредных веществ индикаторными трубками | 57 |
| 2.8. Индивидуальная активная и пассивная дозиметрия | 61 |
| Контрольные вопросы | 62 |
| 3. КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ | 64 |
| 3.1. Состав гидросферы. Источники и загрязнители гидросферы | 64 |
| 3.2. Нормирование качества воды в водоёмах | 70 |
| 3.3. Организация контроля качества воды | 73 |
| 3.4. Отбор проб воды | 82 |
| 3.4.1. Типы отбираемых проб | 82 |
| 3.4.2. Виды проб и виды отбора проб | 83 |
| 3.4.3. Способы отбора. Устройства для отбора проб воды | 85 |
| 3.4.4. Подготовка проб к хранению. Транспортирование проб | 89 |
| 3.5. Методы контроля загрязнения гидросферных объектов | 93 |

| | |
|--|-----|
| Контрольные вопросы | 95 |
| 4. КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ | 96 |
| 4.1. Оценка степени загрязнения почв | 96 |
| 4.2. Отбор проб и методы контроля загрязнения почв | 104 |
| Контрольные вопросы | 110 |
| 5. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА | 111 |
| 5.1. Спектроскопические методы | 111 |
| 5.1.1. Методы молекулярной спектроскопии | 112 |
| 5.1.2. Методы атомной спектроскопии | 130 |
| 5.2. Электрохимические методы | 139 |
| 5.2.1. Потенциометрия | 140 |
| 5.2.2. Вольтамперометрия | 146 |
| 5.3. Хроматографические методы | 151 |
| 5.3.1. Хроматографические характеристики | 154 |
| 5.3.2. Устройство газового хроматографа | 156 |
| 5.4. Радиометрический анализ | 162 |
| Контрольные вопросы | 166 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 167 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ | 168 |