



ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ НОРМИРОВАНИЕ

ПДК в пределах $0,005-0,1 \text{ мг/м}^3$: пентаоксид ванадия, неорганические соединения мышьяка (исключая мышьяковистый водород), шестивалентный хром, некоторые органические вещества: ацетофенон, стирол и др.

Для небольшого перечня веществ ПДК еще меньше: металлическая ртуть $0,0003 \text{ мг/м}^3$, свинец и его соединения $0,0007 \text{ мг/м}^3$, карбонилникель $0,0005 \text{ мг/м}^3$, бенз[а]пирен $0,000\text{--}001 \text{ мг/м}^3$.

Основное количество нормируемых загрязняющих веществ для воды водоемов имеют ПДК $0,1-1 \text{ мг/л}$.

ПДК $0,001-0,003 \text{ мг/л}$: неорганические соединения селена, ртути, органические соединения - изомерные дихлорбензолы, тиофос.

ПДК в пределах $0,0001-0,0002 \text{ мг/л}$: соединения бериллия, диэтилртуть, тетраэтилолово.

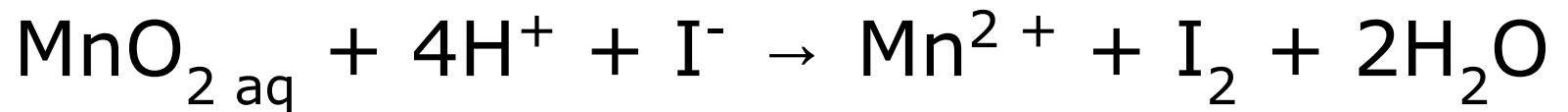
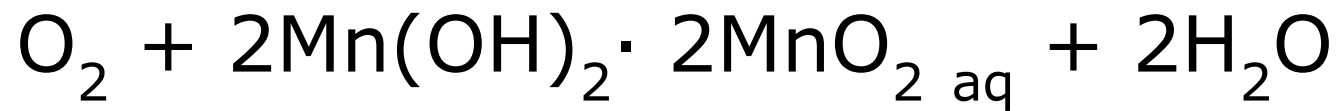
Для особенно опасных токсичных веществ: растворимые соли сероводородной кислоты, активный хлор, бенз[а]пирен, N-нитрозоамины, диоксины (например, чрезвычайно токсичный 2,3,7,8-тетрахлордибензо-4-диоксин), в качестве норматива установлено полное отсутствие их в воде.

В водоемах рыбохозяйственного значения в воде не допускается наличие еще и ДДТ и других пестицидов.

ХПК и БПК

ХПК - мера общей загрязненности воды содержащимися в ней органическими и неорганическими восстановителями, реагирующими с сильным окислителем. Обычно выражают в молях эквивалента кислорода, израсходованного на реакцию окисления примесей избытком бихромата

- **БПК** - это количество кислорода, требующееся для окисления находящихся в воде органических веществ в аэробных условиях в результате происходящих в воде биологических процессов



ПРОБООТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА В АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Отбор проб воды

- ГОСТ 24481
- ГОСТ 17.1.5.05.
- ИСО 5667-2
- и др.

Репрезентативной (от англ. representative – представительный, показательный) считается такая проба, которая в максимальной степени характеризует качество воды по данному показателю, является типичной и не искаженной вследствие концентрационных и других факторов.



Отбор проб воды

- *из рек и водных потоков*
- *из природных и искусственных озер (прудов)*
- *влажных осадков (дождя и снега)*
- *грунтовых вод*
- *из водопроводных сетей*

Отбор проб воздуха

В воздухе загрязняющие компоненты могут находиться в виде:

- газов (NO , NO_2 , CO , SO_2)
- паров (преимущественно органических веществ с температурой кипения до $230\text{-}250^\circ\text{C}$)
- аэрозолей (туман, дым, пыль)
- одновременно в виде паров и аэрозолей (преимущественно жидкости с высокой температурой кипения - дибутилфталат, капролактамы и др.)

Летучесть (мг/л)

максимальная концентрация паров, выраженная в единицах массы на объем воздуха при данной температуре

$$L = 16 \times P \times M / (273 + t)$$

P – давление насыщенного пара при данной температуре, мм. рт. ст.

M – молекулярная масса вещества
t – температура, °C.

Оптимальный объем воздуха V , необходимый для определения токсической примеси с заданной точностью

$$V = a \times V_0 / V_{\text{п}} \times K \times C$$

a – нижний предел обнаружения в
анализируемом объеме пробы, мкг

V_0 – общий объем пробы, мл

$V_{\text{п}}$ – объем пробы, взятой для анализа, мл

C – предельно допустимая концентрация, мг/м³

K – коэффициент, соответствующий долям ПДК
(1/2, 1 ПДК и т.д.)



“Проскок” K (в %) вычисляют по формуле:

$$K = A_2 / (A_1 + A_2) \cdot 100,$$

A_2 – масса вещества во втором абсорбере, мкг; A_1 – масса вещества в первом абсорбере, мкг.

Степень поглощения $\mathcal{E}$ (в %) вычисляют по формуле:

$$\mathcal{E} = 100 - K.$$



Твердые сорбенты, применяемые для отбора проб воздуха, должны обладать:

- механической прочностью
- иметь небольшое сродство к водяным парам (т.е. плохо сорбировать их)
- легко активироваться
- иметь максимальную сорбционную способность по отношению к анализируемым веществам
- при анализе легко десорбировать поглощенное вещество
- иметь однородную структуру поверхности



Группы твердых адсорбентов

- гидрофильные неорганические материалы типа силикагелей и молекулярных сит
- гидрофобные неорганические материалы – активные угли
- синтетические макропористые органические материалы с высокой степенью гидрофобности и небольшой удельной поверхностью – это пористые полимеры
- непористые адсорбенты – карбонат калия, сульфат меди, хлорид кальция и др.
- пленочные сорбенты

Криогенное концентрирование

Хладогенты:

- лед – вода (0°C);
- лед – хлорид натрия (-16°C);
- твердая углекислота – ацетон (-80°C);
- жидкий азот (-185°C).



Отбор проб в контейнеры

Ограничения этого метода отбора:

- ограниченный набор определяемых соединений
- ограничение предела обнаружения примесей
- сорбция компонентов на стенках контейнеров
- возможность протекания химических реакций при хранении пробы в контейнере в присутствии влаги и кислорода воздуха

Отбор проб почвы

Метод конверта является наиболее распространенным способом отбора смешанных почвенных образцов и чаще всего применяется для исследования почвы гумусового горизонта. При этом из точек контролируемого элементарного участка (или каждой рабочей пробоотборной площадки) берут 5 образцов почвы. Точки должны быть расположены так, чтобы мысленно соединенные прямыми линиями, давали рисунок запечатанного конверта (длина стороны квадрата может составлять от 2 до 5 – 10 м). Обычно при изучении почвы отбирают пробы гумусового горизонта с глубины около 20 см., что соответствует штыку лопаты. Из каждой точки отбирают около 1 кг (по объему около 0,5 л), но не менее 0,5 кг почвы.



Отбор проб почвы

При определении в почве поверхностно – распределяющихся веществ (ПАУ, тяжелые металлы, радионуклиды и др.) точечные пробы обычно отбирают с помощью трубчатого пробоотборника послойно на глубине 0,5 и 20 см массой до 0,2кг.

Отбор проб почвы для радиологических исследований

Образцы радиоактивных проб должны отбираться с открытых целинных участков в ненарушенной структурой. На обследуемом участке желательно выполнить предварительную гамма – радиометрическую съемку.

Измерения рекомендуется производить на высоте 1 м от поверхности и не ближе 2 – 5 м от стен строений. Одновременно с радиоактивными образцами почвы отбирают и пробы растительности.

При изучении миграции радионуклидов в наземных экосистемах для отбора образцов закладывают разрезы размером 70х150 см и глубиной 1 – 2 м и отбирают пробы по горизонтали непрерывно по всему разрезу. Толщина отбираемых для радиометрических анализов слоев обычно не превышает 2 – 5 см.

Отбор проб с твердых, гладких и не сорбирующих поверхностей

Применяют ватно–марлевые или ватные тампоны, смоченные водой или органическим растворителем. Иногда берут мазки или смывы со стен, полов, окон производственных помещений (с площади примерно $0,5 \text{ м}^2$), а с поверхности зданий соскабливают внешний слой покрытия толщиной 1 – 2 мм с площади $0,1 - 0,25 \text{ м}^2$



Отбор проб донных отложений

Донные отложения отбирают для определения характера, степени и глубины проникновения в них ЗВ, изучения закономерностей процессов самоочищения, выявления источников вторичного загрязнения и учета воздействия антропогенного фактора на водные экосистемы

Отбор проб растительности

- Отбор травы с пастбищ или сенокосных угодий: выделяют 8 – 10 участков площадью 1 – 2 м², расположенных по диагонали. С каждого участка берут по 400 – 550 г и готовят объединенную пробу массой 1 – 1,5 кг.
- При отборе образцов мелких растений следует брать все растение полностью.
- Пробы корнеплодов и фруктов берут из одной партии. Из точечных проб составляют объединенную пробу массой 1 – 1,5 кг.
- Пробы зерна отбирают в 4 – 8 точках из различных из различных мешков. Объединенная проба должна быть не менее 2 кг и хорошо перемешана.



Отбор проб животного происхождения

К отбору проб животного происхождения, в которых предполагается наличие следовых количеств ЗВ, предъявляют особые, дополнительные требования. Важно, чтобы проба была репрезентативной для всего исследуемого организма (человека или животного)



СТАБИЛИЗАЦИЯ, ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА ПРОБ ДЛЯ АНАЛИЗА

Хранение проб, в том числе содержащих следовые количества исследуемых веществ, осложнено проблемой их потерь за счет сорбции на стенках сосудов, разрушения в растворителях и на поверхностях носителей под действием кислорода, света и других факторов внешней среды. В воде протекают процессы окисления – восстановления, биохимические процессы с участием бактерий и других живущих в ней объектов, а также физические и физико-химические процессы сорбции, седиментации и др.

Общие правила консервации и других способов предварительной обработки проб

- для обеспечения достоверности результатов все реагенты, особенно применяемые в больших количествах (вода, прочие растворители) должны быть по возможности высочайшей чистоты (с индексами чистоты осч, хч или чда)
- Материалы, из которых изготовлены сосуды, устройства и инструменты для отбора проб, должны быть устойчивы к действию образца или реагента
- При хранении проб органических ЗВ резко возрастает опасность их окисления, гидролиза, фотолиза, ферментативных и бактериальных превращений
- При определении фоновых и других следовых количеств ЗВ трудности возникают в связи с тем, что уровни их содержания в природных объектах могут быть сравнимы с количествами этих соединений, вносимыми в образец с используемыми в анализе реагентами или при поступлении из окружающего воздуха
- Особенностью проб воздуха является то, что как таковые (воздух, отобранный в специальные емкости) их практически не хранят
- Пробы почвы на содержание остатков химикатов анализируют в естественно – влажном состоянии
- При хранении биопроб – организменных жидкостей (моча, сыворотка крови, слюна и др.), тканей (мышцы, жир, волосы), необходимо учитывать их особенности

ПОДГОТОВКА ПРОБ К АНАЛИЗУ В ЛАБОРАТОРИИ

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Задачи пробоподготовки:

- Гомогенизация
- Обогащение пробы (концентрирование)
- Удаление мешающих примесей.

Распространенность методов концентрирования при анализе объектов окружающей среды

Объект	ЖЭ	ГЭ	СБ	О	СМ	ММ	СО	КК	Ф	МР	ИР	СФЭ
Воды	***	**	***	***			*	*	*	***		
Воздух			***					**	***	***		
Почвы и донные отложения	**	**	***		*	***					***	***
Растения	**	**	***		*	***					***	***
Корма, пища	**	**	***		*	***					***	***
Ткани жи- вотных	**	*	***		*	***						***
В целом	**	**	***	*	*	***	*	*	*		**	***

ЖЭ – жидкостная экстракция, ГЭ - газовая экстракция, СБ – сорбция, О – отгонка, СМ – сухая минерализация, ММ - мокрая минерализация, СО – соосаждение, КК – криогенное концентрирование, Ф – фильтрация, МР – мембранное разделение, ИР – избирательное растворение, СФЭ – сверхкритическая флюидная экстракция
* - редко применяемые, ** - довольно распространенные, *** - наиболее распространенные.



Концентрирование микропримесей

- Выпаривание
- Отгонка микропримесей
- Соосаждение
- Экстракция
- Сорбция
- Вымораживание
- Мембранные методы

Выпаривание

Недостатки:

- концентрируются не только определяемые в воде микрокомпоненты, но и макрокомпоненты при высоких концентрациях обычно мешают определению
- нередко происходит выпадение осадков, дальнейшее определение которых фильтрованием может привести к потере определяемых компонентов пробы
- потери и даже удаление определяемого вещества происходит, если это вещество летуче при температуре выпаривания
- возможно и загрязнение пробы веществами, извлекаемыми из материала посуды

Экстрагент должен удовлетворять следующим требованиям:

- обладать хорошей способностью извлекать выделяемое вещество или группу веществ
- отличаться малой растворимостью в воде и вода должна мало растворяться в экстрагенте
- иметь достаточно высокую температуру кипения, не ниже 50°C
- плотность должна как можно больше отличаться от плотности анализируемого раствора
- не должен взаимодействовать с компонентами анализируемого раствора
- должен быть чистым и легко регенерироваться в лабораторных условиях



Степень экстракционного извлечения
(фактор извлечения R) :

$$R = P_0 / (P_0 + r)$$

где r – отношение объемов водной и органической фаз ($V_{\text{водн.}}/V_{\text{орг.}}$); P_0 - константа распределения

Если извлечение проводят многократно одинаковыми объемами растворителя, то степень извлечения после m таких обработок выражается формулой

$$R_m = 1 - \left[\frac{r}{P_0 + r} \right]^m$$



Преимущества метода вымораживания:

- незначительные потери летучих соединений
- отсутствие загрязнения применяемыми реактивами
- значительно меньшая опасность изменения компонентного состава исследуемой смеси вследствие протекания каких-либо превращений определяемых веществ

Основные факторы, определяющие эффективность процесса вымораживания:

- скорость нарастания льда
- возможность отвода вещества из зоны раствора, прилегающей к незамерзающему льду
- структура льда



Преимущества мембранного метода:

- минимум воздействия на состав проб
- сильная зависимость результатов эксперимента от легко регулируемых факторов (форма ячейки, материал и пористость мембраны, давление, температура), как следствие – высокие коэффициенты концентрирования и при необходимости – фракционирование выделенных веществ по молекулярной массе или другим свойствам.



Химическую модификацию можно осуществлять на различных стадиях:

- до выделения компонентов из смеси
- в процессе выделения
- после выделения вещества из матрицы

Некоторые характерные реакции для различных классов веществ

Класс соединений	Реагенты	Окраска	Предел обнаружения, мкг
Спирты C ₁ -C ₈	K ₂ Cr ₂ O ₇ + HNO ₃	Черная	-
Альдегиды C ₁ -C ₆	Ce(NO ₃) ₄	Синяя	20
Меркаптаны	Изатин	Зеленая	100
	Ацетат свинца	Желтый осадок	100
Сульфиды C ₁ -C ₉	Нитропруссид натрия (пентацианонитрози-лий феррат(II) натрия Na ₂ [Fe(NO ⁺)(CN) ₅])	Красная	50
Сульфиды C ₁ -C ₁₂	Изатин	Зеленая	50
Галогенпроизводные	AgNO ₃	Белый осадок	20
Оксид азота	Реактив Грисса	Малиновая	-

Реагенты и адсорбенты для селективного «вычитания» различных классов органических соединений и анализируемой смеси

Реагент, адсорбент	«Вычитаемые» соединения
H_2SO_4 концентрированная	Ацетиленовые, этиленовые и ароматические углеводороды
Малеиновый ангидрид	Диеновые углеводороды
Хроматон, модифицированный H_3PO_4	Азотсодержащие соединения
Хромосорб, модифицированный ацетатом свинца	Серосодержащие органические соединений
Na_2CO_3	Н-спирты, альдегиды



Интерпретация результатов: типичные ошибки и пути их преодоления

1. Каковы причины полученных результатов (т. е., ПОЧЕМУ получены именно эти результаты)?
2. Соответствуют ли полученные результаты тому, что вы ожидали? Если да (нет), то почему?
3. Каковы следствия наблюдаемых явлений?



Требования, предъявляемые к аналитической информации

1. *Достоверность* как в качественном, так и количественном отношениях
2. *Сопоставимость*
3. *Надежность*



Контроль качества результатов химического анализа должен обеспечивать:

- контроль случайных погрешностей (воспроизводимость)
- контроль систематических погрешностей (достоверность)
- контроль матричного эффекта в отношении воспроизводимости, достоверности и точности
- контроль отклонений в пределах одной серии
- установление причин отклонений и их устранение