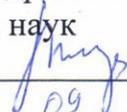


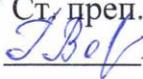
Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ (ТУСУР)  
Кафедра радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга  
(РЭТЭМ)

Утверждаю  
Зав. кафедрой РЭТЭМ  
д-р техн. наук  
 В.И.Туев  
« 01 » 09 2016 г

**Физические методы контроля окружающей среды**  
Учебное пособие

для студентов, обучающихся по направлению подготовки 20.03.01  
Техносферная безопасность

Согласовано

Нормоконтролер  
Ст. преп. каф. РЭТЭМ  
 Г.А.Воронина

Разработчик

доцент каф. РЭТЭМ  
канд. техн. наук  
 А.С. Апкарьян

Томск 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	
1 Мониторинг окружающей среды и экологический контроль	
1.1. Мониторинг окружающей среды	3
1.2. Автоматизированная информационная система мониторинга	6
1.3. Методы и средства наблюдения и контроля за состоянием окружающей среды	9
1.3.1 Контактные методы контроля окружающей среды	9
1.3.2 Дистанционные методы контроля окружающей среды	12
1.3.3 Биологические методы контроля окружающей среды	
1.3.4 Экологический контроль	17
Контрольные вопросы	19
2. Контроль загрязнения атмосферного воздуха	
2.1 Состав атмосферного воздуха. Классификация загрязнителей воздуха	20
2.2 Стандарты качества атмосферного воздуха	
2.3 Организация наблюдений за уровнем загрязнения атмосферы. Отбор проб воздуха	24
2.4 Аппаратура и методики отбора проб	25
2.5 Современные методы контроля загрязнения воздушной среды	31
2.6 Измерение концентраций вредных веществ индикаторными трубками	32
2.7 Индивидуальная активная и пассивная дозиметрия	34
Контрольные вопросы .	35
3. Контроль загрязнения водных объектов	
3.1 Состав гидросферы. Источники и загрязнители гидросферы	
3.2 Нормирование качества воды в водоёмах	39
3.3 Организация контроля качества воды	41
3.4 Отбор проб воды	44
3.1.1 Типы отбираемых проб воды	45
3.1.2 Виды проб и виды отбора проб	46
3.1.3 Способы отбора. Устройства для отбора проб воды	46
3.1.4 Подготовка проб к хранению. Транспортирование проб	49
3.5 Методы контроля загрязнения гидросферных объектов	50
Контрольные вопросы	51
4 Контроль загрязнения почв	
4.1 Оценка степени загрязнения почв	52
4.2 Отбор проб и методы контроля загрязнения почв	52
Контрольные вопросы .	59
5 . Инструментальные методы анализа	
5.1. Методы атомной и молекулярной спектроскопии	60
5.1.1 Атомно-эмиссионный спектральный анализ	63
5.1.2 Эмиссионная фотометрия пламени.	65
5.1.3 Атомно-абсорбционная спектрометрия	68
5.1.4 Молекулярно-абсорбционная спектроскопия (фотометрический анализ)	71
5.1.5 Нефелометрия и турбидиметрия	74
5.1.6. Флуориметрический метод анализа	74

5.2. Электрохимические методы	78
5.2.1. Вольтамперометрия	78
5.2.2. Потенциометрия	82
5.2.3. Кондуктометрия	86
5.2.4. Кулонометрия	86
5.3. Хроматографические методы	91
5.4 Радиометрический анализ	95
Контрольные вопросы .	96
Список использованных источников	99
Приложение А (справочное) Нормативные документы, устанавливающие показатели качества атмосферного воздуха	100
Приложение Б (справочное) Нормативные документы для организации контроля загрязнения воздушной среды	102
Приложение В (справочное) Нормативные документы, устанавливающие показатели качества водных объектов	104
Приложение Г (справочное) Нормативные документы для организации контроля загрязнения сточных, поверхностных и подземных вод	106
Приложение Д (справочное) Нормативные документы, устанавливающие показатели качества почв	109
Приложение Е (справочное) Нормативные документы для организации контроля загрязнения почв	111

## ВВЕДЕНИЕ

Мониторинг окружающей среды – это система повторных наблюдений одного и более элементов окружающей природной среды в пространстве и во времени с определенными целями в соответствии с заранее подготовленной программой. Проведение мониторинга не возможно без применения физических методов и приборов контроля. Чётких границ между физико-химическими и физическими методами нет. Их часто называют инструментальными. Обзор методов аналитического контроля загрязнений атмосферного воздуха, водных объектов и почв, позволяет акцентировать внимание на наиболее эффективные и часто используемые методы и приборы инструментального анализа.

В предлагаемом учебном пособии рассмотрены основные понятия, цели, задачи, виды и методы экологического мониторинга с использованием таких инструментальных методов 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 (К, Na, Ca<sup>2+</sup>, СГ, ВГ, Р~идр.), рН;
- вольтамперометрия, используемая для определения микроэлементов и органических веществ;
- газожидкостная хроматография, для анализа сложных смесей органических веществ;
- радиометрия - обнаружение и измерение числа распадов атомных ядер в радиоактивных источниках или некоторой их доли по испускаемому ядрами излучению.

Учебное пособие представляет интерес для студентов, бакалавров и магистров высших учебных заведений, обучающихся по направлению 20.03.01 «Техносферная безопасность».

# 1 Мониторинг окружающей среды. Экологический контроль

## 1.1 Мониторинг окружающей среды

Мониторинг окружающей среды – система наблюдений, оценки и прогноза антропогенных изменений состояния окружающей природной среды.

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.).

Классификация систем мониторинга по масштабам обобщения информации:

- *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.

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.

Основные *цели экологического мониторинга* состоят в обеспечении системы управления природоохранной деятельностью 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.

Блок-схема мониторинга, которую разработал Ю.А. Израэль, представлена на рисунке 1.1.

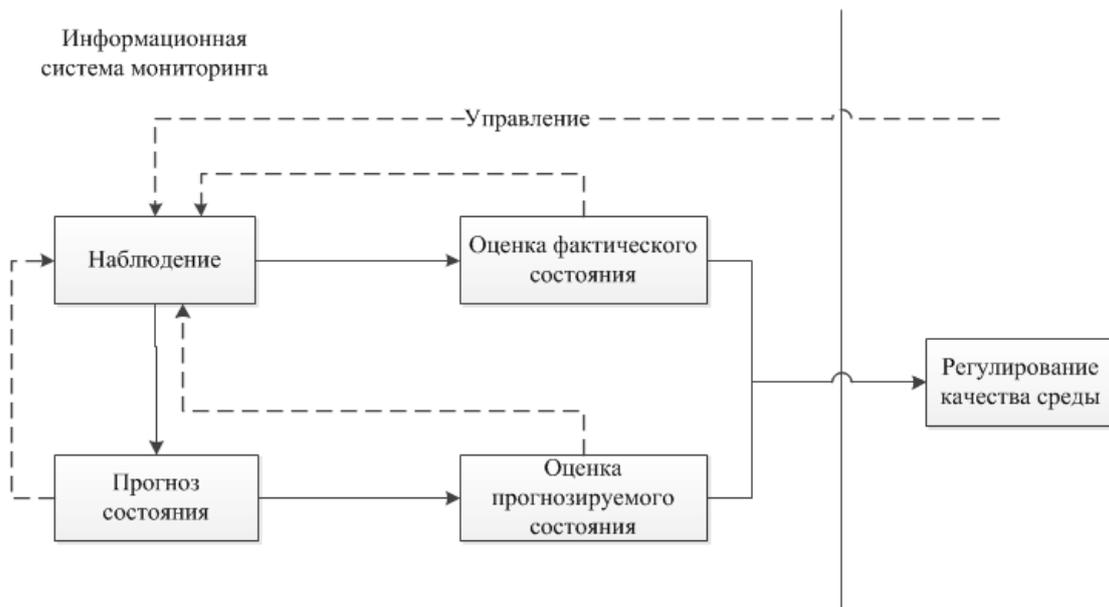


Рисунок 1.1 - Блок-схема мониторинга

В общем виде структурная схема мониторинга показана на рисунке 1.2.

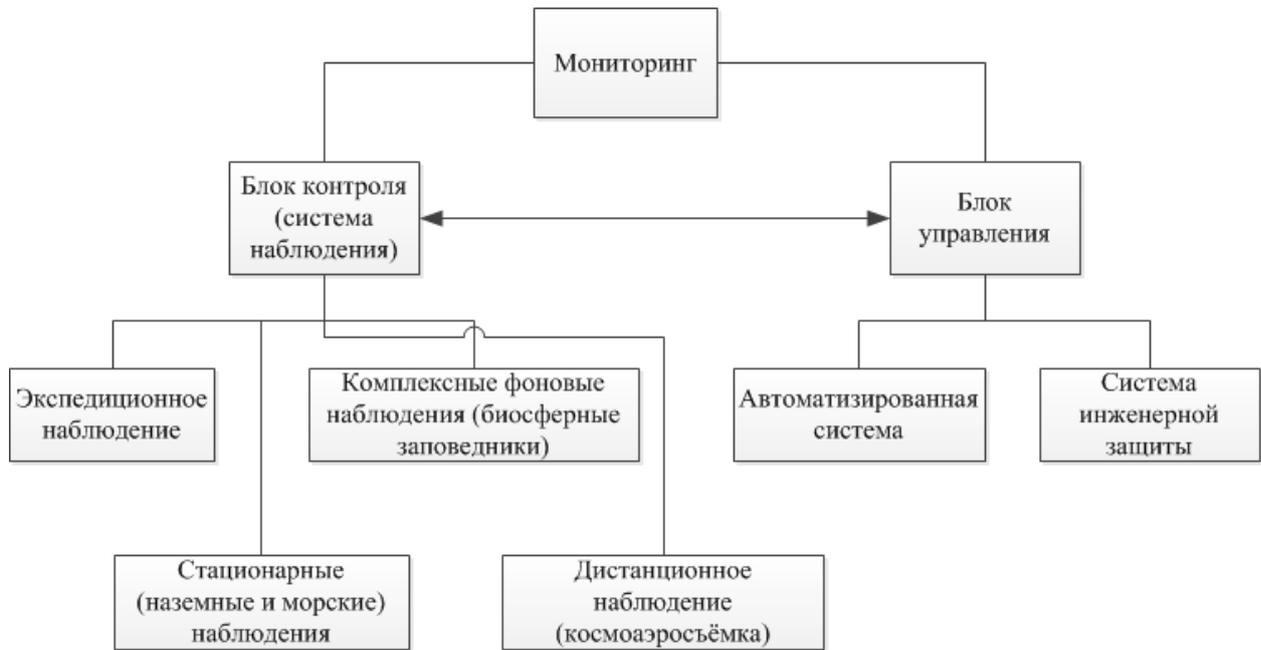


Рисунок 1.2 - Структурная схема мониторинга

Основными частями структуры являются блок контроля и блок управления, связанные между собой каналами передачи информации. Блок контроля охватывает все виды наблюдений. В блок управления входит автоматизированная информационная система и система инженерной защиты.

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.

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.

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.

В 1972 г. На Стокгольмской конференции ООН была выработана Программа ООН по

окружающей среде (ЮНЕП), включающая рекомендации по организации *глобальной системы мониторинга окружающей среды* (ГСМОС).

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 пробоотбора 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.

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. 1.3), каждый из которых направлен на решение одной из перечисленных выше задач.

Первый блок АИС составляет автоматизированная информационно-поисковая система (АИПС). 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.

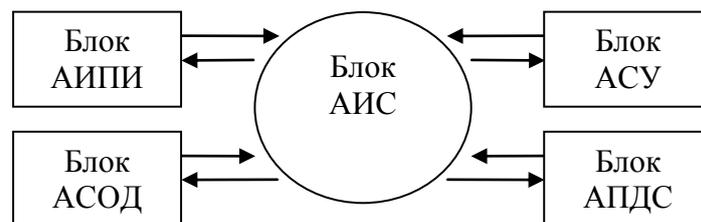


Рисунок 1.3 - Структура АИС мониторинга

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.

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 систему 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.

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).

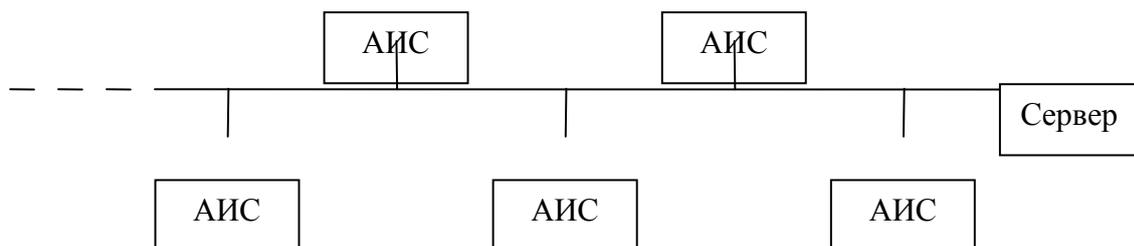


Рисунок 1.4 - Соединение АИС мониторинга с общим сервером

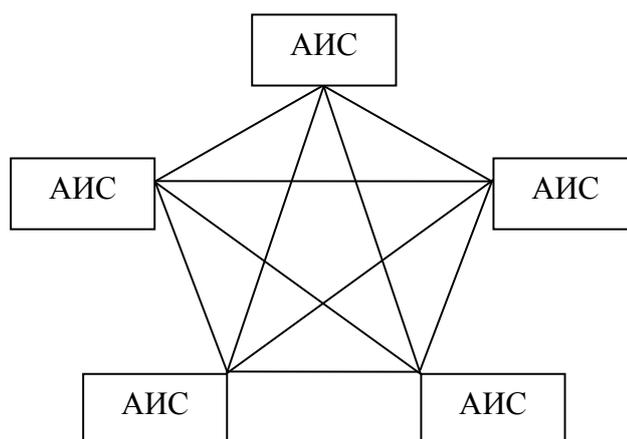


Рисунок 1.5 - Соединение АИС мониторинга каналами связи

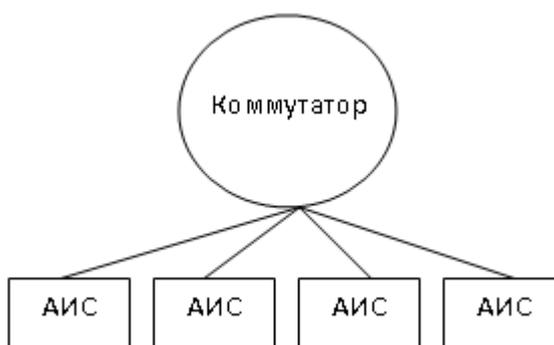


Рисунок 1.6 - Соединение АИС мониторинга с помощью коммутатора

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. 1.4). 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. 1.5. 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. 1.6) 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.

### 1.3 Методы и средства мониторинга за состоянием окружающей среды

Средства экологического наблюдения и контроля подразделяются на контактные, неконтактные (дистанционные) и биологические.

#### 1.3.1 Контактные методы контроля окружающей среды

В основе контактных методов контроля состояния окружающей среды лежат химические, физические и физико-химические методы анализа. Классификация контактных методов контроля приведена на рисунке 1.7. Наиболее применяемые спектральные, электрохимические и хроматографические методы анализа объектов окружающей среды (представлены на рисунках 1.8 – 1.10).

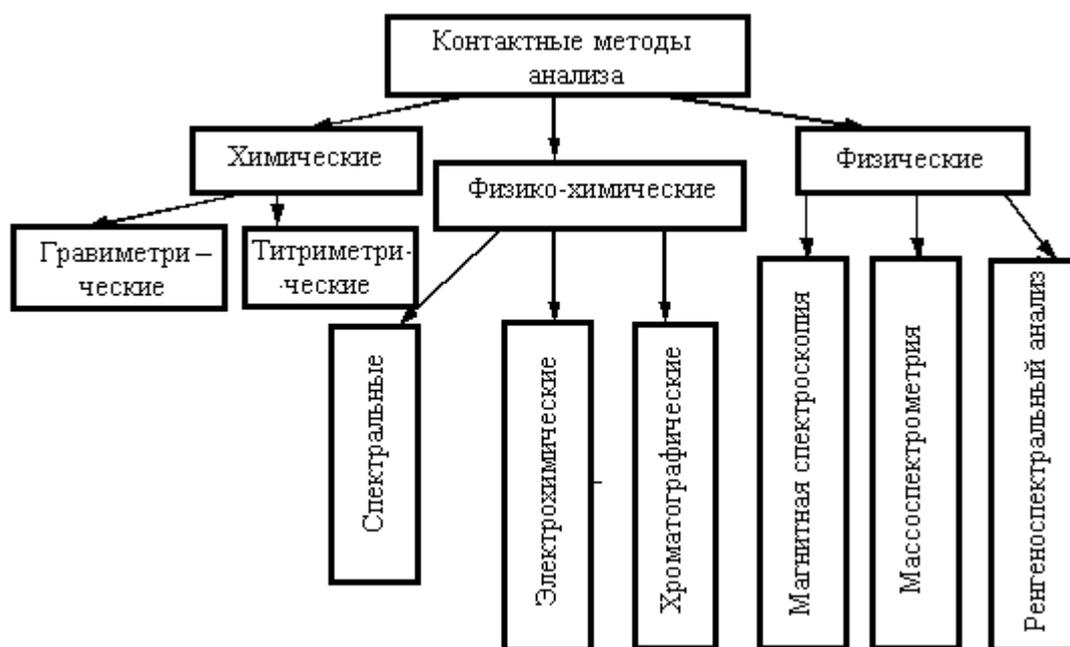


Рисунок 1.7 - Структура контактных методов наблюдения и контроля за состоянием окружающей среды

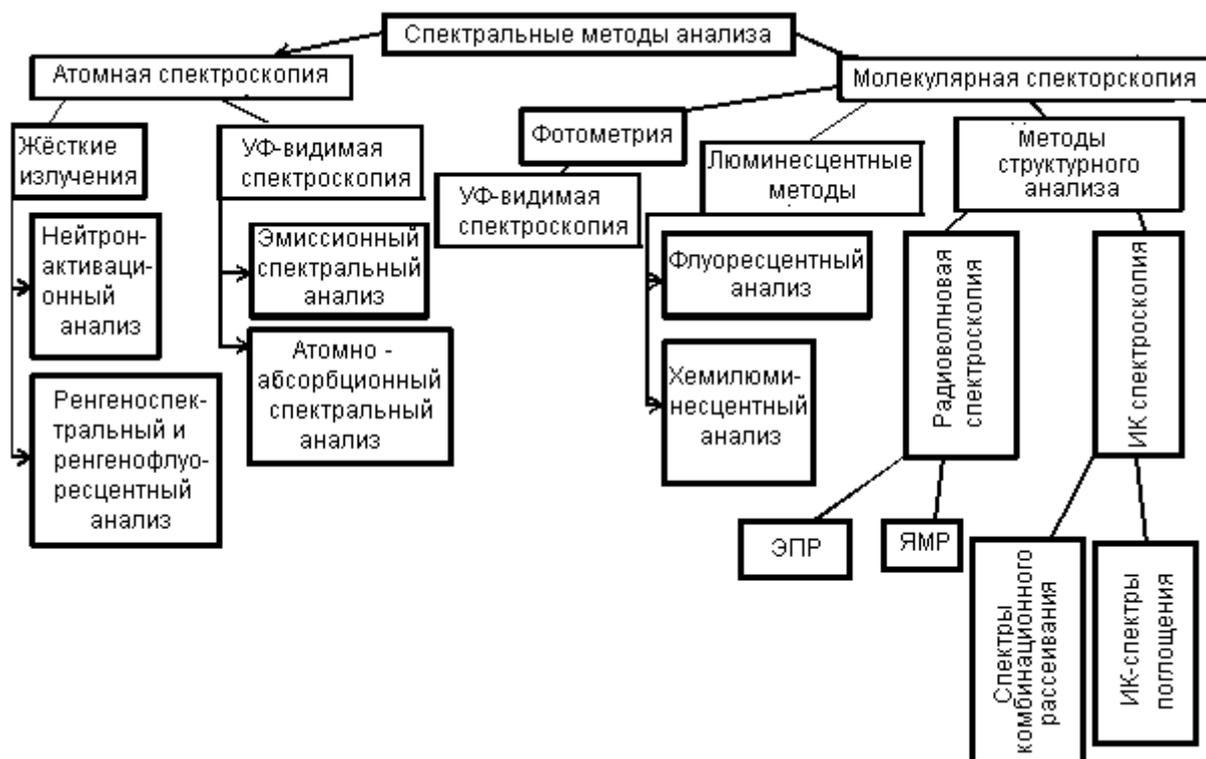


Рисунок 1.8 - Спектральные методы анализа объектов окружающей среды

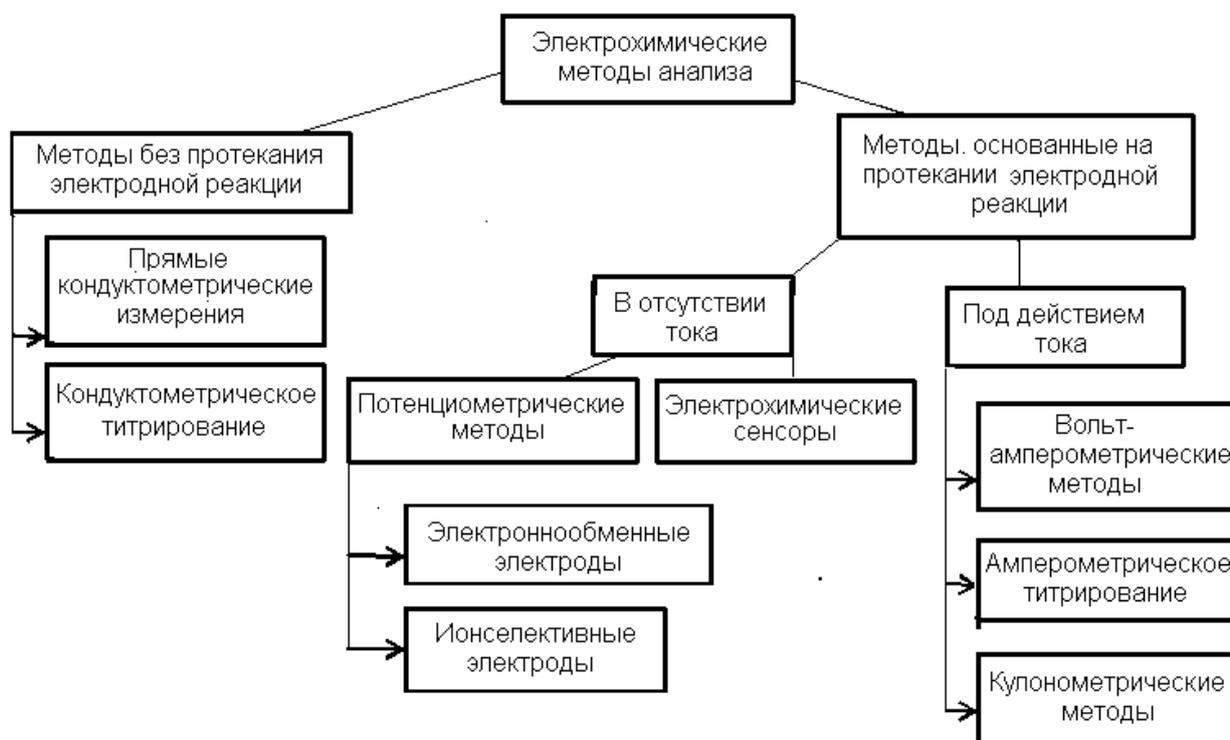


Рисунок 1.9 - Электрохимические методы анализа объектов окружающей среды

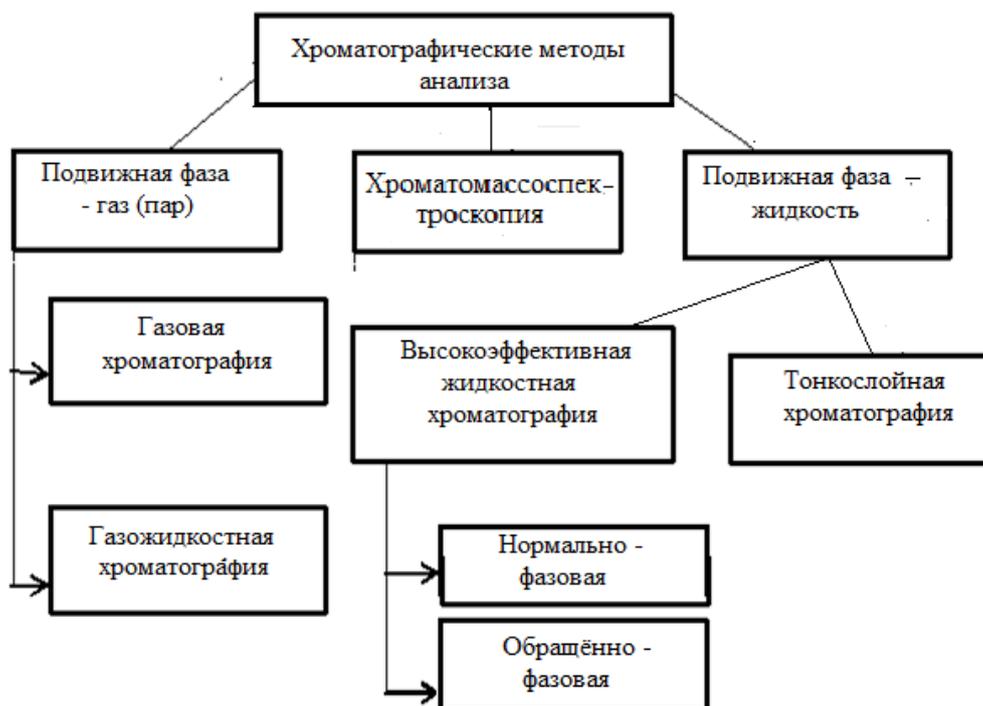


Рисунок 1.10 - Хроматографические методы анализа загрязняющих веществ

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.

Начиная с момента взятия пробы, 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.

### 1.3.2 Дистанционные методы контроля окружающей среды

Неконтактные (дистанционные) методы, основаны на использовании зондирующих полей (электромагнитных, акустических, гравитационных): осуществлять взаимодействия с контролируемым объектом и переносить полученную информацию к датчику. 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 тяжелых 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 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 мульдами 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). Сейчас вся территория Российской Федерации покрыта государственной среднемасштабной съёмкой (1:200 000; 1:100 000 и в ряде случаев 1:50 000). 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 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 СОР АН); Салехарде (Госкомитет по охране окружающей среды Ямало-Ненецкого автономного округа); Владивостоке (Институт автоматизации 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

Биологические методы контроля оценивают качество окружающей среды и степень её благоприятности для человечества.

Цели биологического метода контроля:

- определения состояния природных ресурсов;
- разработки стратегии рационального использования региона;
- определения предельно допустимых нагрузок для любого региона;
- решение судьбы районов интенсивного промышленного и сельскохозяйственного использования, загрязненных 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.

Интегральные методы оценки экологической обстановки делятся 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 фи-то- 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; загибание 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.

*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 (липополисахаридов 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.

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

*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 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. 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 изменение реактивности тест-объекта на стандартное токсическое воздействие. В качестве такого токсиканта часто применяется дихромат калия.

*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.

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

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.

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 пользования 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 прокуроры. 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: 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.

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.

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.

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<sub>рз</sub> — предельно допустимая концентрация вредного вещества в воздухе рабочей зоны, выражаемая в мг/м<sup>3</sup> (в воздухе рабочей зоны определяют ПДК<sub>мр.рз</sub> и ПДК<sub>сс.рз</sub>);
  - ПДК<sub>мр.рз</sub> - максимальная разовая концентрация вредного вещества в воздухе рабочей зоны (мг/м<sup>3</sup>);
  - ПДК<sub>сс.рз</sub> - среднесменная предельно допустимая концентрация вредного вещества в воздухе рабочей зоны (мг/м<sup>3</sup>);
  - ПДК<sub>пп</sub> — предельно допустимая концентрация вредного вещества на территории промышленного предприятия (обычно принимается ПДК<sub>пп</sub> = 0,3 ПДК<sub>рз</sub>);
  - 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<sub>рз</sub> — временно допустимая концентрация химического вещества в воздухе рабочей зоны (временный отраслевой норматив на 2-3 года);
  - ОДК<sub>рз</sub> — ориентировочно допустимая концентрация химического вещества в воздухе рабочей зоны;
  - ПДК<sub>нп</sub> - предельно допустимая концентрация вредного вещества в атмосферном воздухе населённого пункта (в воздухе населённых мест определяют ПДК<sub>мр</sub> и ПДК<sub>сс</sub>);
  - ПДК<sub>мр</sub> — максимальная разовая концентрация вредного вещества в воздухе населённых мест (мг/м<sup>3</sup>);
  - ПДК<sub>сс</sub> - среднесуточная предельно допустимая концентрация вредного вещества в
- 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 – высоко опасные (NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HNO<sub>3</sub>);

3-й класс — умеренно опасные (пыль неорганическая, сажа, SO<sub>2</sub>);

4-й класс - малоопасные (бензин, CO).

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:

$$X = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\text{ПДК}_i} \ll 1$$

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

Для оценки качества воздуха применяется комплексный показатель / — индекс загрязнения атмосферы (ИЗА). Для одного вещества:

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

где  $c$  — средняя за год концентрация, мг/м<sup>3</sup>; ПДК<sub>cc</sub> — среднесуточная ПДК, мг/м<sup>3</sup>, в случае отсутствия вместо неё принимается ПДК<sub>мр</sub>, 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).

Для нескольких веществ:

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

Таблица 2.1 - Шкала экологического состояния атмосферы

Класс экологического загрязнения атмосферы	/
Норма	<5
Риск	5-8
Кризис	8-15
Бедствие	>15

Классы экологического состояния атмосферы определяют по четырёхбальной шкале (таблица 2.1), 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.

## 2.3 Организация наблюдений за уровнем загрязнения атмосферы. Отбор проб воздуха

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.

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/м<sup>3</sup>) и доверительный интервал ( $e$ , %):

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<sub>мр.рз</sub>, 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.* Санитарный контроль следует проводить

преимущественно на всех рабочих местах с постоянным и временным пребыванием работающих.

*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 остронаправленным механизмом действия пробы следует отбирать с применением систем автоматических приборов. При отсутствии приборов непрерывного контроля при согласовании с органами санитарного надзора допускается 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.

*Контроль за соблюдением среднесменных концентраций* предусмотрен для веществ, которые имеют соответствующий норматив — ПДК<sub>ср</sub> 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  $c$  (мг/м<sup>3</sup>) вычисляют по результатам разовых измерений на отдельных местах пребывания рабочих с учётом хронометражных данных.

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.

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.

## 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.

Широко применяются 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, колокольные, мембранные, сифонные, 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 поплавок проходное 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 поплавок. Перемещение поплавок продолжается до тех пор, пока перепад давлений не станет равным массе поплавок. Каждому значению расхода среды, проходящему через ротаметр при определённой плотности и кинематической вязкости, соответствует вполне определённое положение поплавок.

Для *поплавковых расходомеров* характерен поплавок обычной конической формы, перемещающийся внутри отверстия. Их характерными особенностями являются дистанционная (электрическая или пневматическая) передача положения поплавок, незначительный ход поплавок, 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 (реактентного) анализа* аэрозолей предназначены фильтры ЛФА-ХП, изготовленные из трёх видов ультратонких волокон; способ извлечения адсорбированных веществ с фильтров представлен в таблице 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 минус 200 до плюс 150° С и скорости аспирации до 140 дм<sup>3</sup>/мин (фильтры АФА-ВП-20).

За рубежом в основном применяют фильтры из *стекловолокна*. Они также малоигроскопичны, 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, расплывённые в дисперсионной среде. При фильтрации газов эффективность мембранного фильтра значительно повышается благодаря электростатическим силам и инерции самих частиц. Фильтры «Синпор» выдерживают температуру от минус 80 до плюс 80°С и выше.

Главными достоинствами мембранных фильтров являются:

- 1) механическая прочность и упругость (эластичность);

- 2) крайне малая масса (2-6 мг/см<sup>2</sup>);
- 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;
- 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.

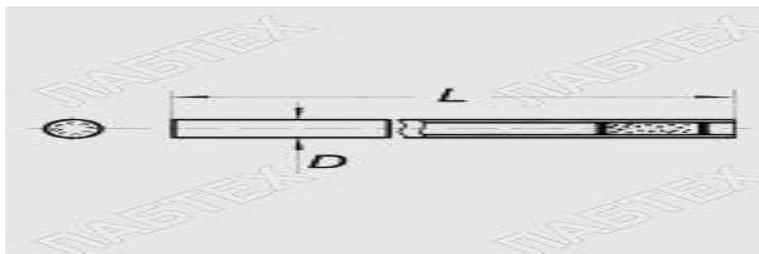
При концентрировании газо- и парообразных ингредиентов воздушных проб применяют: адсорбцию, абсорбцию, хемосорбцию, криогенное улавливание. Наибольшее распространение получил первый способ, при котором анализируемые вещества поглощаются на поверхности твёрдого сорбента (силикагеля, молекулярных сит, 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.

Таблица 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

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 рисунке. 2.1.



а



б

а – схема расположения активированного угля в трубке; б – общий вид трубки  
Рисунок 2.1 – Сорбционные трубки с активным углём для отбора проб

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 дм<sup>3</sup>/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 дм<sup>3</sup>/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 дм<sup>3</sup>/мин.

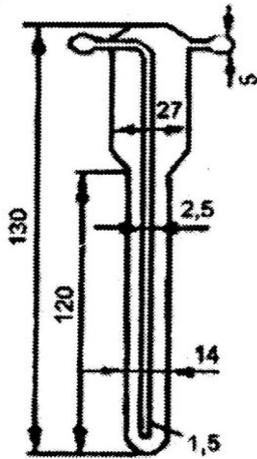


Рисунок 2.2 - Поглотительный сосуд Зайцева

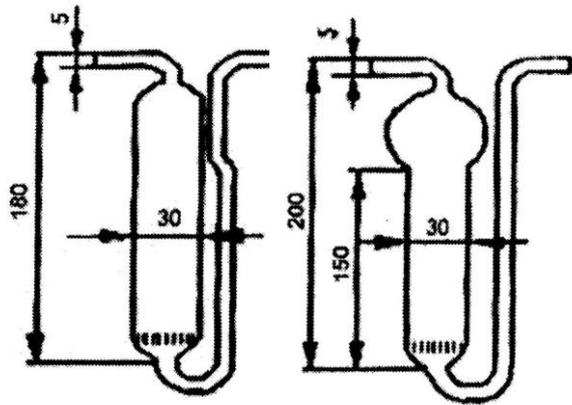


Рисунок 2.3 - Поглотительные сосуды с пористой пластиной

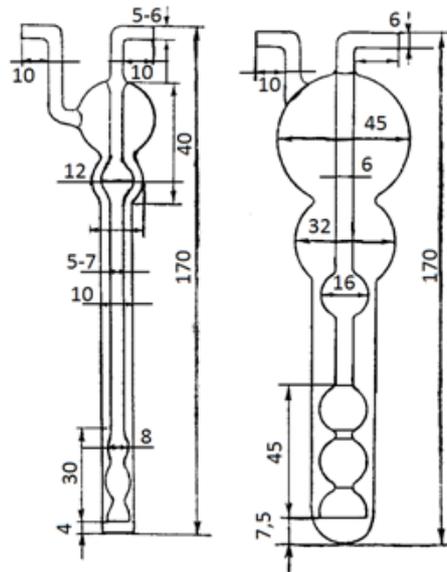


Рисунок 2.4 - Поглотительный сосуд Рихтера

При отборе проб в поглотительные сосуды Рихтера, в которых используют «эффект эжекции», скорость аспирации воздуха может достигать  $100 \text{ дм}^3/\text{мин}$ .

Более эффективным является поглощение, основанное на химических реакциях исследуемых веществ с поглотительной 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  $1 \text{ дм}^3/\text{мин}$  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 ( $0^\circ \text{C}$ ), лёд-хлорид натрия (минус  $16^\circ \text{C}$ ), твёрдая углекислота—ацетон (минус  $80^\circ \text{C}$ ), а также жидкий воздух (минус  $147^\circ \text{C}$ ), жидкий азот (минус  $195^\circ \text{C}$ ), жидкий кислород (минус  $183^\circ \text{C}$ ). 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 таблице 2.3.

Таблица 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 <sup>3</sup> /мин, 1 канал- 5...20 дм <sup>3</sup> /мин
ОП-412 ТЦ	Аспиратор с программируемым автоматическим отбором проб воздуха. 220/12 В, 2 канала -1...5 дм <sup>3</sup> /мин, 2 канала -0,2...1 дм <sup>3</sup> /мин
ОП-431 ТЦ	Аспиратор с программируемым автоматическим отбором проб воздуха. 220/12 В, 2 канала -1...5 дм <sup>3</sup> /мин, 1 канал-5...20 дм <sup>3</sup> /мин, 1 канал- 0,2...1 дм <sup>3</sup> /мин
ОП-442 ТЦ	Аспиратор с программируемым автоматическим отбором проб воздуха. 220/12 В, 2 канала -5...20 дм <sup>3</sup> /мин, 2 канала- 0,2...1 дм <sup>3</sup> /мин
ОП-824 ТЦ	Аспиратор с программируемым автоматическим отбором проб воздуха. 220/12 В, 4 канала -1...5 дм <sup>3</sup> /мин, 4 канала- 0,2...1 дм <sup>3</sup> /мин
ОП-618 ТЦ	Аспиратор с программируемым автоматическим отбором проб воздуха. 220/12 В, 3 канала -1...5 дм <sup>3</sup> /мин, 3 канала- 0,2...1 дм <sup>3</sup> /мин
А-01	Аспиратор переносной для отбора проб воздуха, 2 канала- 1 дм <sup>3</sup> /мин, 1 канал-до 20 дм <sup>3</sup> /мин
ПВП-04 А	Пробоотборник портативный переносной, 20...120 дм <sup>3</sup> /мин
ПУ-5	Пробоотборное устройство для отбора проб воздуха и других газов с целью определения концентрации газоаэрозольных примесей, 4...100 дм <sup>3</sup> /мин
АПВ-4-220 В-40	Аспиратор 4-канальный, автоматическое отключение после отбора пробы, 220 В, 40...50 дм <sup>3</sup> /мин, погрешность 5 %
АПВ-4-12 В-40	Аспиратор 4-канальный, автоматическое отключение после отбора пробы, 12 В, 40...50 дм <sup>3</sup> /мин, погрешность 5 %
АВА-3-240-01 С	Аспиратор 3-канальный, автоматическое отключение после отбора пробы, 220 В, по 1 каналу — 80...120 дм <sup>3</sup> /мин, общий расход 240 дм <sup>3</sup> /мин, погрешность 5 %

## 2.5 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 (ионометрия, потенциометрия) находят ограниченное применение (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 пробы не должна превышать  $\pm 10$  %.
- 3 Максимальная суммарная погрешность методики определения данного вещества не должна превышать  $\pm 25$  %.
- 4 Предел обнаружения должен обеспечивать возможность определения анализируемого вещества на уровне 0,5 ПДК<sub>рз</sub>.
- 5 Избирательность метода - обеспечение достоверности определения ингредиента
- 6 Аппаратура и приборы должны периодически подвергаться поверке.

Таблица 2.4 - Наиболее распространённые инструментальные методы контроля з атмосферы

Методы определения	Наименование показателей
Газовая хроматография	Сероуглерод, метиламин, анилин, диметил (диэтил), триметиламин (триэтил), акролеин, метанол, циклогексан (-ол) (-нон), 3,4-бензпирен, хлорпрен бензол, толуол, ксилол, этилбензол, хлороформ
Турбидиметрия	Серная кислота, сульфаты
Фотометрия	Фосфорная кислота, метилмеркаптан, фенол, метанол, формальдегид, карбоновые кислоты С4-С9, 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

## 2.6 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 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.

Перед использованием трубки вскрывают путём отламывания кончиков 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 решают, 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.

Согласно 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  $\pm 50\%$ .

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.

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:

$$c = c_0 \left( \frac{273 + 0,1013K}{293P} \right),$$

где  $c_0$  - 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 $^{\circ}\text{C}$  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 сильфонного аспиратора АС-1 (устаревшее обозначение - АМ-5), газоанализатора насосного типа УГ-2, ручного насоса - пробоотборника НП-ЗМ, 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.

## 2.7 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, толуилендиамина и др. Они могут быть установлены на рабочем месте или укреплены на одежде рабочего. Исследуемый воздух просасывается портативным насосом, обеспечивающим скорость отбора проб 100 см<sup>3</sup>/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.

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/м<sup>3</sup> (мг/дм<sup>3</sup>), называется мутностью и связано с расходом взвешенных наносов соотношением:

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

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

$$m = Av ,$$

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 включает: 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 (ВПК) и др.

Органические вещества присутствуют в поверхностных водах в относительно невысоких концентрациях (обычно  $< 0,1$  мг/дм<sup>3</sup>, или  $< 10^{-5}$  М). Как правило, основной вклад вносят фульвокислоты, особенно в северных районах, где в гумифицированных реках содержание их достигает 100 мг/дм<sup>3</sup>. 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/дм<sup>3</sup>; солоноватые — солесодержание 1...25 г/дм<sup>3</sup>; солёные — солесодержание более 25 г/дм<sup>3</sup>.

Для поверхностных пресных вод различают малую минерализацию — до 200 мг/дм<sup>3</sup>, среднюю от 200 до 500 мг/дм<sup>3</sup> и повышенную от 500 до 1000 мг/дм<sup>3</sup>.

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/дм<sup>3</sup>. 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<sub>4</sub> и NO<sub>2</sub> часто является (как и повышенная окисляемость) признаками недавнего загрязнения, и признаком более раннего загрязнения воды.

*Растворённые газы.* Растворимость газа в воде зависит от его природы, парциального давления и температуры. 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 целлюлознобумажного 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.

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, азотнотуковых 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.

*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.

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.

### 3.2 Нормирование качества воды в водоёмах

Особенности нормирования химических веществ в водной среде обусловлены следующими факторами:

1. Уровень загрязнения воды, предназначенный для хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения.

2. Нормативы качества воды распространяются только на пункты водопользования населения.

3. Вода используется населением для питья, приготовления пищи, личной гигиены и для хозяйственно-бытовых и рекреационных целей.

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.

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.



Рисунок 3.1 - Категории водопользования

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), общеемикробное число, наличие патогенных бактерий и вирусов.

Оценка качества водных ресурсов осуществляется с помощью системы основных показателей:

ПДКв – предельно допустимая концентрация загрязняющих веществ в воде водоёма, мг/дм<sup>3</sup>;

ПДКв.р – предельно допустимая концентрация загрязняющих веществ в воде водоёмов, используемых для рыбохозяйственных целей, мг/дм<sup>3</sup>;

ВДКв (ОБУВв) – временно допустимая концентрация (ориентировочно безопасный уровень воздействия) загрязняющих веществ в воде водоёмов, мг/дм<sup>3</sup>. 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 O<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> на миллиграмм вещества.

ППК (МНК) – подпороговая концентрация (максимальная недеятельная концентрация) химического вещества при поступлении в организм с водой, мг/дм<sup>3</sup>.

ППД (МНД) – подпороговая доза (максимальная недеятельная доза) химического вещества при поступлении в организм с водой, мг/дм<sup>3</sup>.

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;  $\text{ПДК}_i$  – 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/дм<sup>3</sup> (по согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы допускается до 1500 мг/дм<sup>3</sup>), концентрация хлоридов не более 350 мг/дм<sup>3</sup>, а сульфатов не более 500 мг/дм<sup>3</sup>, общая жёсткость не более 7 моль/дм<sup>3</sup> (по согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы допускается до 10 моль/дм<sup>3</sup>), концентрации химических веществ не должны превышать ПДК для воды хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

### 3.3 Организация контроля качества воды

#### 3.4

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: народнохозяйственного 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 устанавливают 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 устанавливают 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.

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.

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 (ВПК, 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 нормативнотехническим 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 (ГСЦП) 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.

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);
- ежедекадно (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 от величин гидробиологических и микробиологических показателей выделяют шесть классов качества воды:

- I — очень чистые;
- II — чистые;
- III — умеренно загрязнённые;
- IV — загрязнённые;
- V — грязные;
- VI — очень грязные.

### 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);
- *объёмозависящие:* 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 дм<sup>3</sup> до нескольких кубических метров.

### 3.4.2 Виды проб и виды отбора проб

В зависимости от концентрации веществ в пробах различают простую (точечную, единичную, разовую) и смешанную (объединённую, 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. Смешанную пробу обычно получают смешиванием равных объёмов проб, отобранных через равные промежутки времени. 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.

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.

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*. 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 не зависимо от погоды и состоянии потока. Неудобства 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 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.

*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. Длина водовода, подводящего воду к крану для отбора проб, должна быть как можно короче. При необходимости отбора проб из тупиковых участков трубопровода время слива застоявшейся воды может достигать 30 минут.

*Отбор проб из крана потребителя.* Отбор проб воды проводят на выходе из кранов внутренних водопроводных сетей домов. При отборе проб с целью оценки влияния материалов, контактирующих с водой, на качество воды, 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 плюс 1 до плюс 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 механизированные 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 выпадения. 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 оставалось 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 минус 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.

### 3.5. Методы контроля загрязнения водных объектов

Распространённые методы 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).

Таблица 3.1 - 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 <sup>2+</sup> , Se, Pb, Ni, As, Cu, Mn, Cd, Fe, B, Be, Ba, Al, Mo
Эмиссионная пламенная фотометрия	Sr <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>
Фотометрия	Si, Al, Ba, Mn, As, Pb, Ni, Fe, Cr(VI), Cd, Mo NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Cu, Zn, фосфаты, фенолы, формальдегид, нитриты, нитраты, анионактивные ПАВ, полиакриламид, цианиды, фториды
Турбидиметрия	Сульфаты
Флуориметрия	Al, Be, B, Fe <sup>-</sup> , Se, Pb, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , 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, хлорзамещенные 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

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 приложении Г.

#### 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 ВПК?

- 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

Почва - это гетерогенная, многофазная система, состоящая 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, гидрослюды, 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 газами.

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.

Насчитывается шесть типов антропогенно-технических воздействий, которые могут вызвать разного уровня ухудшения почв:

- 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;
- б) 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.

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 контроль 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<sub>П</sub>). По своей величине ПДК<sub>П</sub> 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<sub>П</sub> — 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<sub>П</sub> 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<sub>П</sub>) устанавливается с учётом его фоновой концентрации, стойкости и токсичности. ПДК 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<sub>П</sub>, 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 микробоценоз.

В случае применения новых химических соединений, для которых отсутствует ПДК, проводят расчёт временно допустимых концентраций (ВДК<sub>П</sub>) по формуле

$$\text{ВДК}_П = 1,23 + 0,48 \text{ ПДК}_{пр},$$

где ПДК<sub>пр</sub> — 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 - почвы, в которых содержание загрязняющих веществ в несколько раз превышает ПДК, имеющие низкую биологическую продуктивность, существенное изменение физико-химических, химических и биологических характеристик;
- среднезагрязнённые - почвы, в которых установлено превышение ПДК без существенных изменений в свойствах почв;
- слабозагрязнённые - почвы, в которых содержание химических веществ не превышает ПДК, но выше естественного фона.

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.

Таблица 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 твердых и тугоплавких цветных металлов	Вольфрам	Молибден
	Производство титана	Серебро, цинк, свинец, бор, медь	Титан, марганец, молибден, олово, ванадий
Черная металлургия	Производство легированных сталей	Кобальт, молибден, висмут, вольфрам, цинк	Свинец, кадмий, хром, цинк
	Железорудное производство	Свинец, серебро, мышьяк, талий	Цинк, вольфрам, кобальт, ванадий
Машиностроение и металлообрабатывающая промышленность	Предприятия с термической обработкой (без литейных цехов)	Свинец, цинк	Никель, хром, ртуть, олово, медь
	Производство аккумуляторов, производство приборов для электротехнической 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
Твердые 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

Таблица 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

#### 4.2 Отбор проб и методы контроля загрязнения почв

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 отмечаются 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 х 5 м. При контроле санитарного состояния почв территорий детских учреждений и игровых площадок отбор 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 х 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 м<sup>2</sup> 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 слоев 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 слоев данного типа почвы. В зависимости от цели исследования, размера пробной площадки, количество точечных проб должно соответствовать указанным в табл. 4.3.
- 2 Точечные пробы отбирают ножом или шпателем из прикопок или почвенным буром.
- 3 Объединённую пробу составляют путём смешивания точечных проб, отобранных на одной пробной площадке.
- 4 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.
- 5 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.
- 6 Для контроля загрязнения легко мигрирующими веществами точечные пробы отбирают по генетическим горизонтам на всю глубину почвенного профиля.
- 7 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.
- 8 Все объединённые пробы должны быть зарегистрированы в журнале и пронумерованы. На каждую пробу должен быть заполнен сопроводительный талон. В процессе транспортировки и хранения почвенных проб должны быть приняты меры по предупреждению возможности их вторичного загрязнения.
- 9 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.

Таблица 4.3 - 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 содержания физических свойств и структуры	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

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 ссыпается в ёмкость.
- *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 твердосплавными коронками с промывкой.

Пробы почвы и грунта хранят в специальных ёмкостях — алюминиевых бьюксах или пенетрационных чашках различных типоразмеров.

Почва — сложный аналитический объект, включающий неорганические (минеральные), органические (гумус) и элементоорганические (органо-минеральные) 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, B, Rb, Си, V, Cr, Ni, Co, Li, Mo, Cs, Se ); промежуточное положение занимают элементы (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 представлены в таблице 4.4. Перечень нормативных документов для организации контроля загрязнения почвы приведён в приложении Е.

Таблица 4.4 - 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 Назовите и дайте краткую характеристику антропогенно-технических воздействий, способных вызвать ухудшение качества почв.
- 9 Какими причинами может быть вызвано химическое загрязнение почв?
- 10 Какие требования предъявляют к контролю за загрязнением почв?
- 11 Какие выделяют почвы по степени устойчивости их к загрязняющим веществам?
- 12 Какими показателями характеризуется почва?
- 13 Основные мероприятия по охране почв.
- 14 Какие предъявляют требования к охране почв от загрязнения?

## 5 Инструментальные методы анализа

При контроле и анализе окружающей среды наиболее часто применяют:

- метод атомной и молекулярной спектроскопии;
- электрохимические методы;
- хроматографические методы;
- радиометрический анализ.

### 5.1 Методы атомной и молекулярной спектроскопии

Все спектроскопические методы основаны на взаимодействии атомов, молекул или ионов, входящих в состав анализируемого вещества, с электромагнитным излучением. Это взаимодействие проявляется в поглощении или испускании фотонов (квантов). В зависимости от характера взаимодействия пробы с электромагнитным излучением делят на две группы методов - *эмиссионные* и *абсорбционные*. В зависимости от того, какие частицы формируют аналитический сигнал, различают методы *атомной спектроскопии* и методы *молекулярной спектроскопии*.

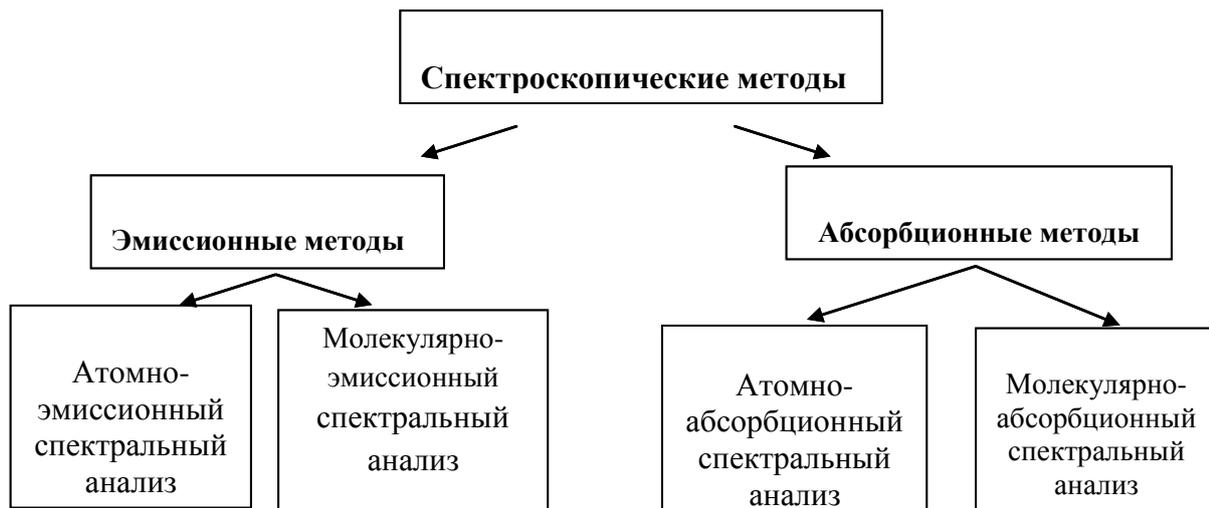


Рисунок 5.1 - Классификация спектроскопических методов

В эмиссионных методах анализируемая проба в результате ее возбуждения излучает фотоны (кванты). Важнейшие эмиссионные методы - *атомно-эмиссионный спектральный анализ* (АЭС) и *люминесцентный анализ*.

В абсорбционных методах излучение постороннего источника пропускают через пробу, при этом часть квантов избирательно поглощается атомами или молекулами. Важнейшие методы этой группы - *атомно-абсорбционный анализ* (ААС) и *молекулярно-абсорбционная спектроскопия растворов*. Последний метод обычно называют *спектрофотометрией* или *фотометрическим анализом*. Абсорбционные методы, как и эмиссионные, используют и для обнаружения, и для количественного определения веществ. Если все фотоны (кванты) данного излучения имеют одну и ту же энергию, излучение называют *монохроматическим*, если их энергии различны – *полихроматическим*. Монохроматический свет имеет определенную длину волны. Полихроматическое излучение характеризуется интервалом длин волн, в который входят все компоненты данного

излучения. Более полная характеристика полихроматического излучения – *спектр*. Он показывает распределение интенсивности излучения по длинам волн (или по энергиям, или по частотам).

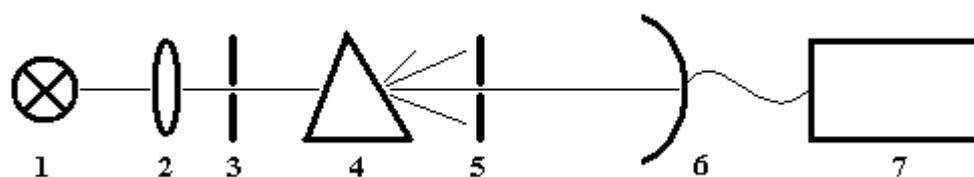
Электромагнитное излучение охватывает очень широкий интервал длин волн, а следовательно, и энергий. Видимый свет соответствует лишь малой части этого интервала. В химическом анализе применяют не все виды излучений. Широко используют «оптический диапазон», границы которого - от 200 нм до 40 000 нм. В этот диапазон входят три области:

- *ультрафиолетовая область* (УФ) – 200-400 нм.
- *видимая область* – 400-800 нм;
- *инфракрасная область* (ИК) - от 800 до 40 000 нм.

Внутри каждой области иногда выделяют еще более узкие участки, имеющие собственные названия. Так, в ИК-спектрах выделяют особую «область отпечатков пальцев». Название связано с высокой информативностью этой области для опознавания индивидуальных органических веществ. В видимой области отдельные участки характеризуют цветом излучения.

**Спектры излучения и поглощения.** Как правило, анализируемая проба излучает и поглощает полихроматический свет, включающий кванты разной энергии и разной длины волны. Однако для аналитика предпочтительнее измерять испускание или поглощение света, в котором все кванты примерно одинаковы по энергии, соответствуют одной длине волны. Чтобы выделить ее из полихроматического излучения, нужно особое устройство – *монохроматор*. На рисунке 5.2 показана схема спектрального прибора с призмным монохроматором.

Спектральные приборы, снабженные монохроматорами, называют спектрометрами, спектрографами или стилоскопами, в зависимости от используемого в них приемника излучения, то есть от того, какой способ регистрации спектра (фотоэлектрический, фотографический или визуальный) применяется в этих приборах. С помощью таких приборов можно зарегистрировать спектр излучения или спектр поглощения исследуемой пробы.



1 – источник света; 2 – фокусирующая оптика; 3 – входная щель; 4 – призма; 5 – выходная щель; 6 – приемник (фотоэлемент); 7 – регистрирующее устройство (микроамперметр и т.п.)

Рисунок 5.2 - Схема спектрометра с призмным монохроматором

*Спектр излучения* пробы показывает, на каких длинах волн она преимущественно излучает свет при возбуждении (например, при сильном нагревании). Спектр излучения регистрируют в координатах: интенсивность ( $I$ ) излучения - длина волны ( $\lambda$ ).

*Спектр поглощения* пробы показывает, на каких длинах волн она преимущественно поглощает излучение внешнего источника. Такие спектры обычно регистрируют в координатах  $A - \lambda$ , где  $A$  - количественная характеристика поглощения света на данной длине волны, называемая *оптической плотностью*.

Спектры поглощения и излучения одного и того же вещества в некоторой области длин волн очень похожи. Чтобы понять, почему это так, надо вспомнить, что атом может находиться только в определенных состояниях, которым отвечают дискретные энергетические уровни. Переходя под воздействием внешнего излучения в более возбужденное состояние, атом должен приобрести дополнительную энергию  $\Delta E$  за счет поглощения кванта. Поэтому в спектре поглощения пробы на длине волны  $\lambda$ , соответствующей  $\Delta E$ , появится линия (пик). В атомах данного элемента возможны и другие энергетические переходы (с другими значениями  $\Delta E$ ). Все они реализуются одновременно, приводя к другим линиям в спектре поглощения данного элемента.

Рассмотрим атомы, которые уже переведены в возбужденное состояние, например, под действием высокой температуры. Через короткое время ( $10^{-7} - 10^{-8}$  сек) после возбуждения они самопроизвольно возвращаются в основное состояние, излучая кванты. Энергии этих квантов равны разностям энергий соответствующих состояний. Каждому переходу соответствует некоторая длина волны, некоторая линия в спектре испускания. Поскольку поглощение и испускание света определяются одними и теми же энергетическими переходами, в спектрах поглощения и излучения данного элемента наблюдаются одни и те же линии.

На рисунке 5.3 сопоставлены определенные участки спектров излучения и поглощения одного и того же элемента, зарегистрированные в одинаковых условиях. Они очень похожи, поскольку определяются однотипными энергетическими переходами в атомах данного элемента.

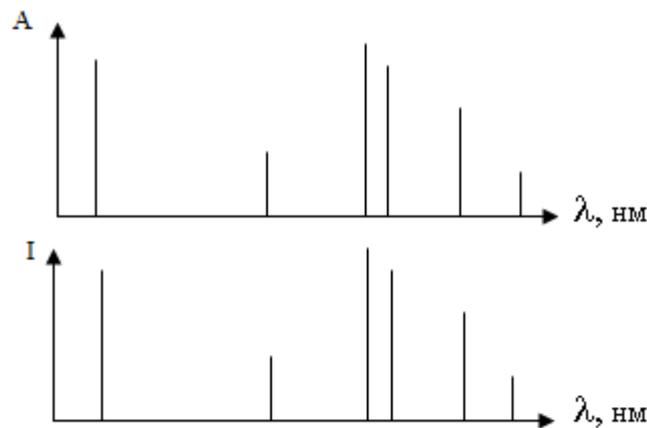


Рисунок 5.3 - Атомные спектры поглощения (вверху) и излучения (внизу)

**Особенности спектров разного типа и их аналитическое применение.** Атомные спектры поглощения и излучения, наблюдаемые во всем оптическом диапазоне, определяются переходами электронов, относящихся к наружным слоям («валентные электроны»). Таким образом, атомные спектры по своей природе являются *электронными*, а по внешнему виду - *линейчатыми*. Положение спектральных линий в шкале длин волн и их относительную интенсивность используют как идентификационные признаки в качественном элементном анализе.

Молекулярные спектры излучения или поглощения обычно не являются линейчатыми. Вид молекулярных спектров в разных диапазонах длин волн различен, поскольку различно происхождение соответствующих спектров. Спектры поглощения молекул в видимой или

УФ-области являются *широкополосными*. Они дают сравнительно мало информации для выяснения состава и структуры поглощающих молекул. Это мешает проведению качественного анализа по спектрам в УФ- или видимой области.

Изучение молекулярных спектров – это важнейший способ количественного химического анализа. Заметим, что количественное определение какого-либо вещества по известной методике не требует регистрации полного спектра излучения (или поглощения) пробы. Достаточно было бы измерить аналитический сигнал на заранее выбранной длине волны. Спектры нужны для решения гораздо более сложных задач. А именно:

- По спектру индивидуального вещества выбирают ту длину волны, на которой в дальнейшем, в ходе количественного анализа, будут измерять аналитический сигнал этого вещества ( $I$  или  $A$ ). Если для определения какого-либо элемента в атомно-эмиссионном спектральном анализе используют наиболее интенсивные линии эталонного спектра, то в молекулярно-абсорбционном (спектрофотометрическом) анализе аналитический сигнал обычно измеряют на длине волны, соответствующей максимуму на спектральной кривой.

- Сопоставляя спектры предполагаемых компонентов пробы, выясняют возможность определения одних веществ в присутствии других. Если спектры компонентов пробы накладываются друг на друга, результаты анализа смеси будут завышенными. Для снижения систематических погрешностей, связанных с наложением спектров, созданы особые приемы измерений и расчета результатов. Другие выходы из положения - маскирование или предварительное отделение мешающих компонентов.

### 5.1.1 Атомно-эмиссионный спектральный анализ

Во всех вариантах АЭС пробу вносят в источник возбуждения, где тем или иным способом создается высокая температура (тысячи градусов). Образуется плазма (совокупность возбужденных атомов, ионов и электронов). В ней последовательно проходят следующие процессы:

- испарение пробы;
- атомизация первоначальных продуктов испарения (молекул или ионов);
- возбуждение образовавшихся атомов;
- испускание света возбужденными атомами.

Возникающее в ходе анализа полихроматическое излучение пробы фокусируют и направляют на входную щель спектрального прибора (рис. 5.2.), где оно разлагается в спектр и регистрируется соответствующим приемником (фотоэлемент, диодная линейка, фотопластинка и др.). Можно наблюдать спектр и визуально (именно так работали Бунзен и Кирхгоф), однако это небезопасно для глаз. Для качественного анализа полученный спектр сопоставляют с эталонными спектрами разных элементов. По одному спектру пробы можно быстро и надежно обнаружить многие, а то и все присутствующие в ней элементы. Для количественного анализа надо измерить интенсивность излучения пробы на некоторых заранее выбранных длинах волн. На практике измеряют не саму интенсивность излучения (число квантов, испускаемых пробой в единицу времени), а зависящие от нее другие величины - фототок, абсолютное или относительное почернение фотопластинки и др. По этим аналитическим сигналам и рассчитывают содержания разных элементов, пользуясь градуировочными графиками, заранее полученными с помощью подходящих эталонов.

Приборы для спектрального анализа включают в себя три основных блока: блок возбуждения, диспергирующее устройство и блок регистрации излучения. Разные варианты АЭС различаются по способу возбуждения пробы и по способу регистрации спектра.

**Источники возбуждения.** В качестве источников возбуждения применяют пламя, электрическую дугу, искру, а также высокочастотную индуктивно-связанную плазму (ИСП, ИСР). Три первых источника являются «классическими». Недавно созданный метод ИСР только входит в практику работы аналитических лабораторий, но именно он обеспечивает наилучшие результаты. В научных исследованиях используют также импульсный разряд, микроволновой разряд, лазерное излучение и некоторые другие источники плазмы.

**Способы регистрации спектра. Фотографическая регистрация** достаточно проста по технике, доступна. Этот «классический» способ позволяет получать и измерять даже очень слабые сигналы микропримесей. Одновременно регистрируются линии всех компонентов пробы. Сфотографированные спектры можно долго хранить и в любое время провести повторные измерения.

Схема спектрографа похожа на схему спектрометра, показанную на рис. 5.2, но выходная щель и измерительное устройство в данном случае не нужны. После разложения излучения пробы по длинам волн оно направляется на фотопластинку, содержащую в своем поверхностном слое кристаллы бромида серебра. В местах, куда попадет излучение, образуется металлическое серебро. В результате проявления и закрепления фотопластинки ее почернение во много раз усиливается. На пластинке остается спектр пробы в виде ряда черных линий одинаковой высоты и ширины, но с разной степенью почернения (картинка напоминает штрих-код товара). Все эти линии являются фотографиями входной щели, сделанными на разных длинах волн, соответственно спектральному составу излучения пробы. На одну и ту же фотопластинку можно последовательно сфотографировать десятки спектров, размещая их друг под другом.

Почернение аналитических линий на проявленной фотопластинке измеряют с помощью вспомогательного прибора – микрофотометра.

**Фотоэлектрическая регистрация** основана на применении фотоэффекта. Фототок приблизительно пропорционален интенсивности излучения, вызывающего фотоэффект. Фотоэлектрическая регистрация спектров более экспрессна, чем фотографическая. Исключается трудоемкая обработка фотопластинок и последующие измерения почернений, соответственно устраняются погрешности, возникающие на этих стадиях анализа. Приборы для фотоэлектрической регистрации спектров весьма разнообразны.

**Качественный анализ.** Существуют обширные спектральные атласы, где приведены эталонные спектры испускания большого числа элементов с указанием длин волн и относительных интенсивностей линий. Однако не все линии эталонного спектра можно найти в спектре пробы, содержащей данный элемент. По мере уменьшения концентрации компонента в пробе интенсивность излучения уменьшается настолько, что часть линий (наименее интенсивные) уже не регистрируется данным прибором. Последними при разбавлении пробы исчезают так называемые *последние линии* (как правило, наиболее интенсивные). Для каждого элемента эти линии хорошо известны. Чтобы проверить наличие некоторого элемента в пробе, проверяют наличие в спектре пробы нескольких последних линий этого элемента. Но если в спектре обнаружена линия, длина волны которой численно совпадает с длиной волны последней линии искомого элемента, то это вовсе не означает, что она действительно принадлежит данному элементу. Дело в том, что в спектрах многих элементов насчитывается очень большое число линий (у калия – несколько

десятков, у железа – несколько сот, у урана – несколько тысяч). Линии разных элементов часто случайно совпадают по длине волны. Могут совпадать и последние линии. Поэтому окончательный вывод о присутствии в пробе интересующего элемента следует делать, если в спектре пробы установлено наличие нескольких линий, совпадающих по длине волны с линиями эталонного спектра данного элемента и заведомо свободных от межэталонных наложений. Полезно также проверить наличие характерных комбинаций линий (дублетов, триплетов). Спектры пробы и эталона должны совпадать и по относительной интенсивности разных линий.

**Количественный анализ.** Количественно поглощение системы излучения описывается законами Бугера—Ламберта—Бера. Мерой светопоглощения служат величины, называемые пропусканием и оптической плотностью.

*Пропускание:*

$$T = I/I_0 \quad \text{или} \quad T = (I/I_0) \cdot 100 ,$$

$I$  - интенсивность прошедшего потока;

$I_0$  - интенсивность падающего потока.

*Оптическая плотность:*

$$A = \lg I_0/T = \lg I_0/I$$

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.

Оптическая плотность прямо пропорциональна толщине кюветы. Зависимость оптической плотности раствора поглощающего вещества от его молярной концентрации называется законом Бугера—Ламберта—Бера. Применительно к спектрофотометрии в УФ-видимой области спектра его записывают следующим образом:

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

$\varepsilon_\lambda$  - 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, определяют по предварительно построенным градуировочным графикам.— прямой линии, проходящей через начало координат (рис. 5.4),

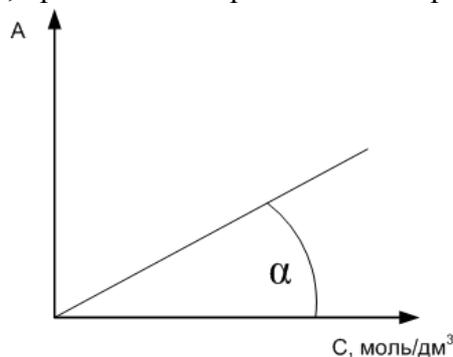


Рисунок 5.4 - Градуировочный график

При этом молярный коэффициент поглощения  $\varepsilon_\lambda$ , определяющий предел обнаружения метода, будет равен тангенсу угла наклона градуировочной прямой к оси абсцисс, если концентрация выражена в моль/дм<sup>3</sup>. Если концентрация выражена в массовых единицах,

тогда угловой коэффициент составит коэффициент поглощения  $K$ . Чем больше наклон градуировочного графика к оси концентраций, тем более чувствительным является данный фотометрический метод.

Можно рассчитывать  $\varepsilon_\lambda$  по результатам измерения оптической плотности раствора заданной концентрации по формуле

$$\varepsilon_\lambda = A_{min}/lc$$

Интенсивность излучения в АЭС определяется концентрацией возбужденных атомов. Если все условия анализа одинаковы, получим прямо пропорциональную зависимость интенсивности излучения на данной длине волны от концентрации элемента в пробе:

$$I = aC$$

### 5.1.2 Эмиссионная фотометрия пламени

Эмиссионный пламенно-фотометрический анализ основан на изменении интенсивности излучения атомов, возбужденных 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 удаленные от ядра орбитали. Но затем, в результате обратного перехода электронов, энергия выделяется в виде излучения определенной 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 определенном интервале концентрации анализируемого вещества интенсивность излучения атомов пропорциональна содержанию их в растворе, введенном 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.

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 щелочных (калия, натрия), а также щёлочноземельных металлов (магния, кальция, стронция, бария), реже некоторых других (марганца, меди).

Метод эмиссионной пламенной фотометрии достаточно чувствителен. Для щелочных металлов чувствительность достигает 0,1...0,01 мкг в 1 см<sup>3</sup> раствора, а для других — 0,1...5 мкг/см<sup>3</sup>. 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.

Таблица 5.1 - 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. .
Спектрограф ИСП-51	Спектральный анализ в видимой и ближней инфракрасных областях спектра (360... 1000 нм). Принцип действия —
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
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

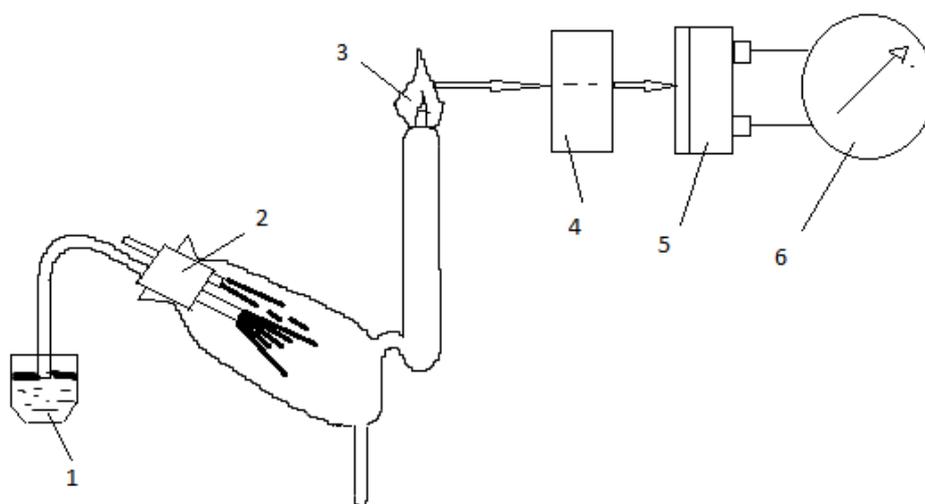
**Принципиальная схема пламенного фотометра.** Эмиссионный пламенный фотометр состоит из трёх основных узлов: распылителя и горелки, светофильтра или монохроматора и измерительного устройства; принципиальная схема прибора показана на рис. 5.8.

Анализируемый раствор / 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.

Большое значение в этом методе имеет температура пламени. При сжигании смесей воздуха с пропаном или бутаном достигается температура 1700... 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.



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

Рисунок 5.5 - Схема эмиссионного пламенного фотометра

Спектрофотометры для пламенной фотометрии более чувствительны и обеспечивают высокую монохроматизацию излучения. Они снабжены специальными горелками для сжигания смесей горючих газов с кислородом, причём газы смешиваются у выхода из сопла, анализируемый раствор впрыскивается непосредственно в пламя. Примером спектрофотометра для пламенной фотометрии может служить прибор ПАЖ-1.

### 5.1.3. Атомно-абсорбционная спектрометрия

Атомно-абсорбционная спектрометрия - 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/см<sup>3</sup>). 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. Малочувствителен 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.

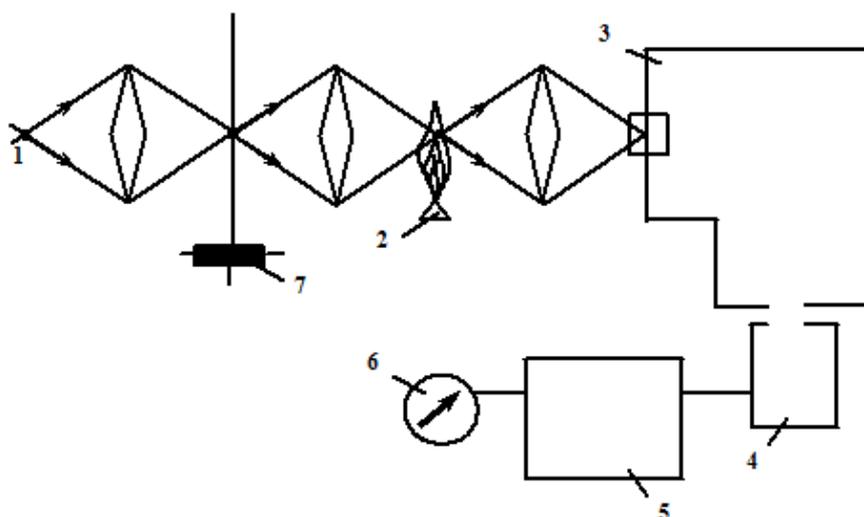
**Устройство установки атомно-абсорбционного анализа.** Установки для атомно-абсорбционной спектроскопии всегда содержат разрядную трубку (т.е. лампу с полым катодом, изготовленным из определяемого элемента), горелку-атомизатор, монохроматор, фотоумножитель, усилитель переменного тока и выходной измерительный прибор.

Принципиальная схема установки для атомно-абсорбционного анализа показана на рис. 5.6. 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.

Для диспергирования излучений в монохроматорах служат призмы или дифракционные решётки. Исследуют главным образом ультрафиолетовую и видимую области спектра.

Для атомизации различных элементов используют пламя: воздух — светильный газ, воздух — пропан, воздух - водород, воздух - ацетилен, кислород - ацетилен, оксид азота (I) - ацетилен.



1 — разрядная трубка — источник резонансного излучения; 2 — горелка-атомизатор;  
3 — монохроматор; 4 — фотоэлемент (фотоумножитель); 5 — усилитель; 6 — измерительный прибор; 7 — модулятор

Рисунок 5.6 - Установка для атомно-абсорбционного анализа

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/см<sup>3</sup>. 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.

Атомно-абсорбционная спектроскопия широко применяется в металлургической, горной и химической промышленности, в сельском хозяйстве, экологических исследованиях, пищевой промышленности, биохимии и медицине.

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.

Таблица 5.2 - Приборы атомно-абсорбционной спектроскопии

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-абсорбированный Спектрометр серии «КВАНТ» С плазменным или электротермическим атомизатором	Определение микроэлементов и токсичных элементов по атомным спектрам, прежде всего металлов

Атомно-абсорбционная спектроскопия находит применение в анализе природных вод (речной и морской воды), а также промышленных сточных вод на содержание следов металлов.

#### 5.1.4 Молекулярно-абсорбционная спектроскопия (фотометрический анализ)

**Принцип метода.** В зависимости от того, в какой области спектра измеряют аналитический сигнал, методы молекулярно-абсорбционной спектроскопии разделяют на две группы: 1) фотометрический анализ в УФ- и видимой области (*спектрофотометрия*); 2) *ИК-спектроскопия*. Соответствующие методы сильно различаются по своим возможностям, но основаны они на одних и тех же теоретических закономерностях.

Общие закономерности поглощения света. При пропускании монохроматического светового потока через кювету с раствором, содержащим молекулы или ионы X, интенсивность светового потока уменьшается. Это связано с рядом причин: часть света поглощается молекулами или ионами X, другая часть – растворителем и примесями, третья - рассеивается и отражается стенками кюветы. Чтобы учесть потери света, связанные с растворителем и кюветой, измерения проводят относительно раствора сравнения, не содержащего X. Обычно в качестве раствора сравнения используют чистый растворитель. Если поместить и фотометрируемый раствор, и раствор сравнения в одинаковые кюветы, а затем через эти кюветы пропускать свет с одной и той же длиной волны  $\lambda$  и одинаковой начальной интенсивностью  $I_{нач}$ , то потери света на отражение и рассеяние для обеих кювет окажутся одинаковы. Тогда различие в интенсивности получаемых световых потоков ( $I$  и  $I_0$ ) будет определяться лишь природой и концентрацией X. В качестве аналитического сигнала в молекулярно-абсорбционной спектроскопии используют *оптическую плотность* ( $A$ ). Это

десятичный логарифм отношения интенсивности монохроматического света, прошедшего через раствор сравнения, к интенсивности света, прошедшего через исследуемый раствор

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \quad (5.1)$$

Оптическая плотность – безразмерная величина. Она не зависит от  $I_{нач}$ , а определяется природой и концентрацией частиц, поглощающих свет на данной длине волны, а также толщиной поглощающего слоя в кювете. Связь этих величин описывает основной закон светопоглощения, который принято называть *законом Бугера – Ламберта - Бера*:

В соответствии с этим законом, оптическая плотность раствора, измеренная на некоторой длине волны, прямо пропорциональна концентрации растворенного вещества, поглощающего свет на этой длине волны, и толщине слоя раствора.

$$A = \varepsilon l C \quad (5.2)$$

Концентрацию поглощающих частиц ( $C$ ) выражают в моль/л, толщину слоя ( $l$ ) - в сантиметрах. В таком случае коэффициент пропорциональности  $\varepsilon$  называют *молярным коэффициентом поглощения*. Его величина зависит от природы  $X$  и длины волны, на которой измеряют оптическую плотность.

**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...0,5 мкг/см<sup>3</sup>). 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...370 нм. При более низких значениях длин волн сильнее сказывается влияние посторонних веществ. 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.

**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.. .200 мкм.

С целью снижения влияния содержащихся в атмосферном воздухе CO<sub>2</sub> и паров воды (интенсивно поглощающих излучение в фундаментальной области спектра 2,5...50 мкм) в ИК-спектрометрах используют двулучевые оптические системы.

В качестве источника излучения применяют глобар и штифт Нернста. Глобар представляет собой стержень из карбида кремния, нагреваемый электрическим током до 1300.. .1700 °С, а штифт Нернста в виде полого стержня длиной 3 см изготавливают из оксидов циркония и иттрия.

Ввиду того, что стекло плохо пропускает ПК-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 ПК-излучение обнаруживают 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).

**Аппаратура.** Для измерения оптической плотности растворов и регистрации спектров поглощения используют спектрофотометры (рис.5.5). Важнейшая их часть - монохроматор. Другие узлы - источник света, приемник излучения и регистрирующее устройство.

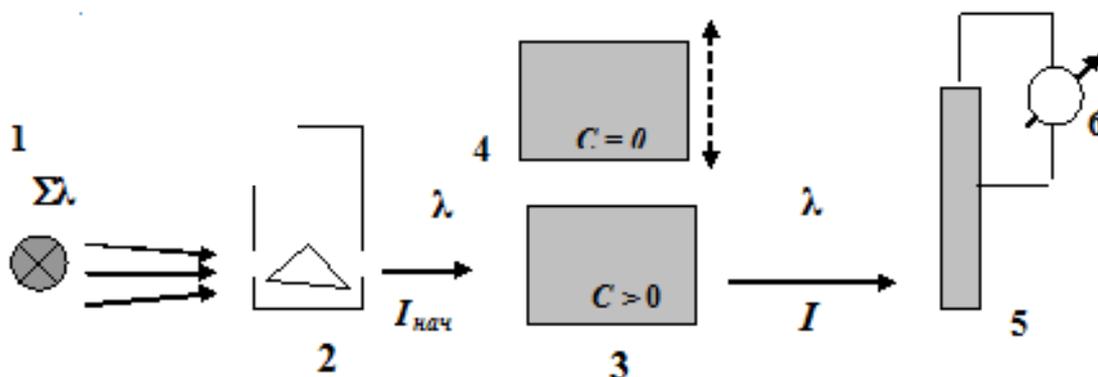
**Источники света.** В зависимости от оптической области, в которой работает прибор, источниками света служат: в УФ-области – водородная или дейтериевая газоразрядные лампы, дающие сплошной спектр излучения; в видимой области – обычная лампа накаливания с вольфрамовой нитью, в ИК-области – *глобар*. Это керамический стержень, нагреваемый до температур порядка 1600 °С.

**Монохроматоры.** В спектрофотометрах применяют призмные монохроматоры или дифракционные решетки. Материал, из которого изготавливают оптическую систему прибора, должен хорошо пропускать свет в рабочем диапазоне длин волн. В УФ-области используют кварц, в видимой области – стекло, в ИК-области – кристаллические соли, галогениды щелочных и щелочноземельных металлов (NaCl, KBr, CaF<sub>2</sub>).

Прибор настраивают на нулевую оптическую плотность по кювете с раствором сравнения (4), а затем вместо нее вводят в световой поток кювету с исследуемым раствором (3). В результате меняется интенсивность светового потока, падающего на приемник излучения (фотоэлемент), меняется и величина фототока.

**Аналитические возможности.** Простота оборудования и самих фотометрических измерений сделали спектрофотометрию одним из самых распространенных методов анализа. Этот метод, в отличие от АЭС, не требует применения высоких температур, высокой квалификации исполнителей, его область применения не ограничена задачами элементного анализа. Сегодня фотометрическим методом аналитики решают задачи и элементного, и молекулярного, и вещественного, и структурно-группового анализа. Для

идентификации веществ этот метод применяют редко; спектрофотометрия – это, прежде всего, способ количественного анализа. Нижняя граница определяемых концентраций обычно характеризуется значениями порядка 0,1 – 1,0 мкг/мл, что в большинстве случаев полностью удовлетворяет требованиям практики. Относительная погрешность результата анализа (при традиционном способе фотометрических измерений) составляет 2-5%, а в некоторых случаях может быть снижена до 1%. Весьма важно, что определяемый компонент пробы можно заранее связать с подходящим реагентом в новое, интенсивно окрашенное соединение. Такой прием повышает селективность анализа, позволяет определять почти все элементы и множество их соединений. К недостаткам фотометрического анализа можно отнести лишь невысокую селективность и необходимость предварительного перевода пробы в раствор.



1 – источник света; 2 – призмный монохроматор; 3 – кювета с исследуемым раствором; 4 – кювета с раствором сравнения; 5 – приемник света (фотоэлемент); 6 – микроамперметр

Рисунок 5.5 - Принципиальная схема однолучевого спектрофотометра

Фотометрический анализ широко применяют в контрольно-аналитических лабораториях на предприятиях химической, пищевой, нефтеперерабатывающей промышленности, в криминалистике, в сельском хозяйстве, в клиническом анализе и научных исследованиях. Особенно важен данный метод для контроля за выбросами токсичных веществ и для мониторинга состояния окружающей среды. Типы приборов для исследований в ИК-области спектра представлены в табл. 5.3

### 5.1.5 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.

Таблица 5. 3 - 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... 250 см <sup>-1</sup>
ИКС-29	4000... 400 см <sup>-1</sup>
Флюорат-02	Универсальный

### 5.1.6 Флуориметрический метод анализа

Анализ 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).

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  $Q$ . 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.

Основные узлы.

**Источники возбуждения.** Для возбуждения люминесценции используют ртутно-кварцевые, ксеноновые, вольфрамгалогенидные 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.

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 спектрофотометр Флюорат-02.

Анализатор жидкости Флюорат-02-2М 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.

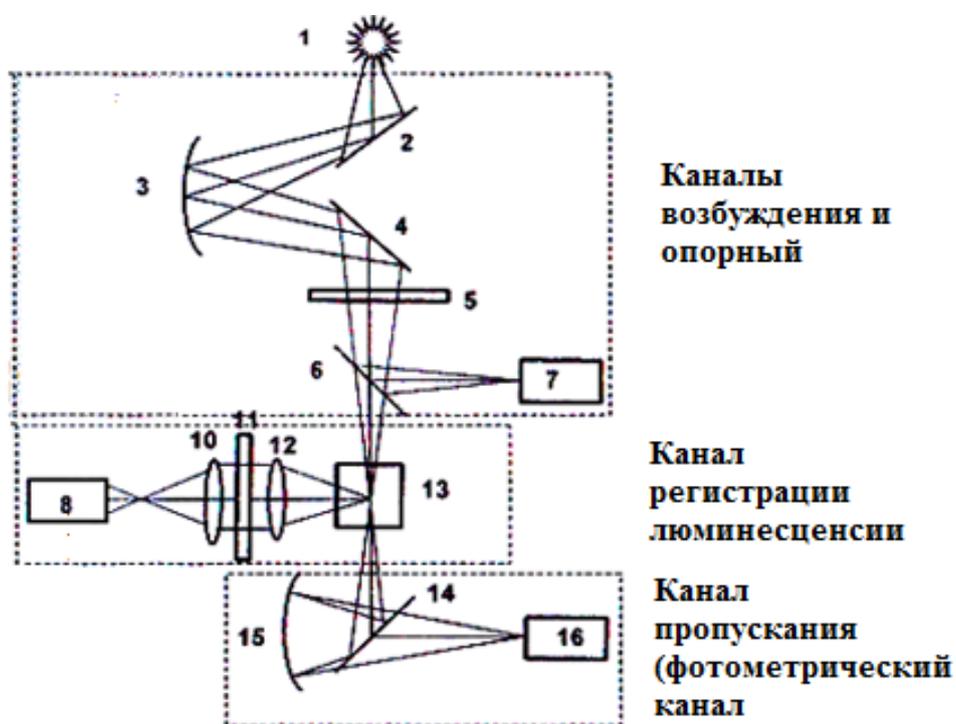
Анализатор может быть использован в качестве детектора в хроматографии.

*Технические характеристики:*

1. Спектральный диапазон оптического излучения, используемого для анализа, в каналах, нм:
 

2 возбуждения	200 - 650
3 пропускания	200 - 650
4 регистрации люминесценции	250 - 650
- 5 Время измерения, с, не более 16
- 6 Источник питания: сеть переменного тока 220 В, 50 Гц

	постоянный ток 12 В, 3 А
7 Потребляемая мощность, Вт	не более 36
8 Габаритные размеры, мм, не более	325 x 300 x 125
9 Масса, кг, не более	9,5
10 Время установки рабочего режима, мин	не более 30
11 Диапазоны измерения:	
•	м
ассовой концентрации фенола в воде флуориметрическим методом, мг/дм <sup>3</sup>	0,01 - 25
•	к
оэффициента пропускания образца фотометрическим методом, % (абс)	10 - 90



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

Рисунок 5.6 - Оптическая схема анализатора Флюорат-02-2М

### Устройство и работа анализатора.

Оптическая схема анализатора (рис. 5.6) может быть условно разбита на три канала: опорный (возбуждения); регистрации люминесценции и пропускания (фотометрический).

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 светоделительной 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. 5.7) 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.



Рисунок 5.7 - Структурная схема анализатора Флюорат-02-2М

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, +15В, –15 В), необходимое для питания блока питания ФЭУ, измерительного блока и контроллера.

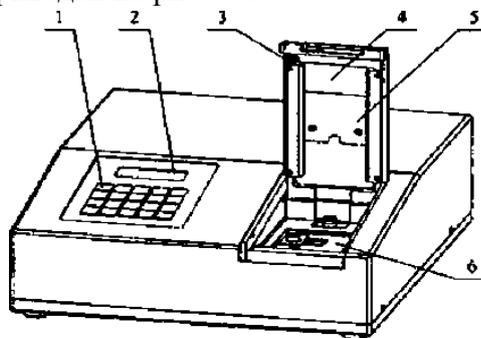
Импульсный источник света вырабатывает световые импульсы длительности 100 мкс с

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. 5.8.



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

Рисунок 5.8 - Общий вид анализатора Флюорат-02-2М

## 5.2 Электрохимические методы

Электрохимические методы анализа (электроанализ), в основе которых лежат электрохимические процессы, занимают достойное место среди методов контроля состояния окружающей среды, так как способны обеспечить определение огромного числа как неорганических, так и органических экологически опасных веществ. Для них характерны высокая чувствительность и селективность, быстрота отклика на изменение состава анализируемого объекта, легкость автоматизации и возможность дистанционного управления. И, наконец, они не требуют дорогостоящего аналитического оборудования и могут применяться в лабораторных, производственных и полевых условиях. Непосредственное отношение к рассматриваемой проблеме имеют три электроаналитических метода: вольтамперометрия, кулонометрия и потенциометрия.

### 5.2.1 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.

Вольтамперометрию применяют: для количественного анализа неорганических и органических веществ в очень широком интервале содержаний - от 10<sup>-10</sup> % до десятков %; для исследования кинетики и механизма электродных процессов, включая стадию переноса электрона, предшествующие и последующие химические реакции, адсорбцию исходных продуктов и продуктов электрохимических реакций и т. п.; для изучения строения двойного электрического слоя с, равновесия комплексообразования в растворе, образования и диссоциации интерметаллических соединений в ртути и на поверхности твердых электродов; для выбора условий амперометрического титрования и др.

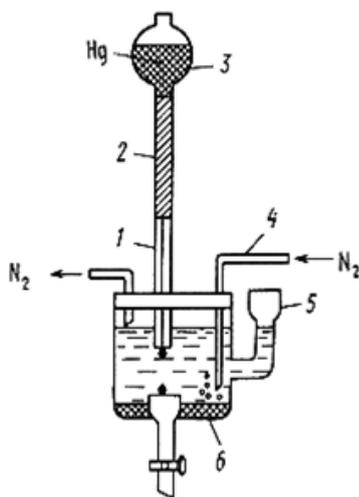


Рисунок 5.9 - Простейшая поляграфическая ячейка

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*. 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. 5.9).

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 - 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  $\sim 0$  В в щелочной и 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, щелочей, а также разнообразные буферные смеси.

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. Информацию о количестве несёт высота полярографической волны, т.е. сила предельного диффузионного тока. Величина диффузионного тока связана с концентрацией иона в растворе.

Таким образом, предельный диффузионный ток прямо пропорционален концентрации. Существуют три способа количественного определения концентрации вещества: метод градуировочного графика, метод стандартов и метод добавок.

**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  $5 \cdot 10^{-7}$  М, разрешающая способность 50 мВ.

**Вольтамперометрия** основана на 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 другой областью 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 вольтамперометрическом 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.

Вольтамперометрическим 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.

Вольтамперометрию применяют: для количественного анализа неорганических и органических веществ в очень широком интервале содержаний; для исследования кинетики и механизма электродных процессов, включая стадию переноса электрона, предшествующие и последующие химические реакции, адсорбцию исходных продуктов и продуктов электрохимических реакций и т. п.; для изучения строения двойного электрического слоя с, равновесия комплексообразования в растворе, образования и диссоциации интерметаллических соединений в ртути и на поверхности твердых электродов; для выбора условий амперометрического титрования и др.

Таблица 5.4 - Типы полярографов

Марка полярографа	Техническая характеристика
ПУ – 1, Россия	Режим работы — постоянно-токовая, дифференциальная импульсная, переменнo-токовая с прямоугольной и синусоидальной формами напряжения с фазовой селекцией вольтамперометрии
ПУ – 2, Россия	Режим работы — постоянно-токовая, переменнo-токовая с прямоугольной и синусоидальной формами напряжения с фазовой селекцией, нормальная и дифференциальная импульсная вольтамперометрия
ПЛС - 1, Россия	Режим работы — постоянно-токовая, переменнo-токовая с прямоугольной формой напряжения и дифференциальная импульсная вольтамперометрия. Имеет режим стробирования
ДН - 7, «Раделкис», Венгрия	Режим работы — постоянно-токовая и дифференциальная импульсная вольтамперометрия, импульсный режим с анод-но-катодной разверткой напряжения, имеет режим стробирования
РА - 4, Чехия	Режим работы — постоянно-токовая, дифференциальная и нормальная импульсная вольтамперометрия
Анализатор вольтамперометрический «АКВ-07МК», «ТА», «АВА», «АВС», «Экотест-ВА»	Твёрдотельный электрод для анализа различных объектов на содержание ионов тяжёлых металлов и токсичных элементов

### 5.2.2 Потенциометрия

Потенциометрия - применяется для определения различных физико-химических параметров исходя из данных о потенциале гальванического элемента. 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 реакции. 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 соотношения 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  $Ig a$  определяемого иона в растворе.

Аналитические методы, базирующиеся на использовании ИСЭ, называют *ионометрией*. Они позволяют проводить непосредственное определение и 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 ( $1 \text{нг/см}^3$ ). 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.

- *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.

- *Электроды с гетерогенной мембраной* - электроды, в которых электродноактивное 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.

- *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.

- *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 электродноактивное вещество (отравление мембраны). Электроды с жидкими мембранами выходят из строя из-за вымывания из мембраны электродноактивного 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 потенциал определяющих 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 *D*-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:  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ . 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.

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 (рН, рХ) и массовой концентрации ионов, окислительно-восстановительного потенциала, температуры в питьевых, природных, сточных водах и водных растворах проб растительной, пищевой продукции, почв и т.д. Модификации анализатора ЭКПЕРТ-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 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 рХ при калибровке иономера в стандартных растворах (двух и более). Значение рХ в анализируемом растворе определяется также автоматически.

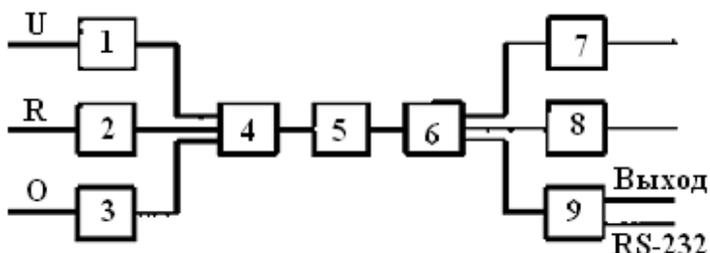
*Структурная схема измерительного преобразователя.* Работа анализаторов при измерении рХ (рН) основана на преобразовании ЭДС электродной системы и других источников ЭДС в пропорциональное по величине напряжение, преобразуемое в дальнейшем в цифровой код и аналоговый выходной сигнал.

Внешний вид измерительного преобразователя (вид сверху) приведен на рис. 5.10.

Математические преобразования и другие функции выполняются микропроцессором, являющимся основным компонентом электронной схемы анализаторов.

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.



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.

Рисунок 5.10 - Измерительный преобразователь      Рисунок 5.11 - Структурная схема преобразователя

Таблица 5.5 - Типы и назначение мономеров

Наименование	Назначение
Иономер переносной типа И-103	Для определения активности одно- и двухвалентных ионов в водных растворах ( $H^+$ , $K^+$ , $Na^+$ , $Ag^+$ , $Г$ , $Br^+$ , $СГ$ , $ОГ$ , $S^{2-}$ ), а также для измерения окислительно-восстановительного потенциала
Иономер лабораторный типа И-115	Для определения активности одно- и двухвалентных анионов и катионов: рН, рК, рСа, рВг, рMg, рNO <sub>3</sub> , рNHt, 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 ВПК

### 5.2.3 Кондуктометрия

Кондуктометрия - основана на измерении электропроводности раствора и применяется для определения концентрации солей, кислот, оснований и т.д. При кондуктометрических определениях обычно используют электроды из одинаковых материалов, а условия их проведения подбирают таким образом, чтобы свести к минимуму вклад скачков потенциала на обеих границах раздела электрод/электролит (например, используют переменный ток

высокой частоты). В этом случае основной вклад в измеряемый потенциал ячейки вносит омическое падение напряжения  $IR$ , где  $R$  – сопротивление раствора. Электропроводность однокомпонентного раствора можно связать с его концентрацией, а измерение электропроводности электролитов сложного состава позволяет оценить общее содержание ионов в растворе и применяется, например, при контроле качества дистиллированной или деионизированной воды. В другой разновидности кондуктометрии – кондуктометрическом титровании – к анализируемому раствору порциями добавляют известный реагент и следят за изменением электропроводности. Точка эквивалентности, в которой отмечается резкое изменение электропроводности, определяется из графика зависимости этой величины от объема добавленного реагента.

### 5.2.4 Кулонометрия

В кулонометрии при контролируемом потенциале проводят полный электролиз раствора, интенсивно перемешивая его в электролизере с относительно большим рабочим электродом (донная ртуть или платиновая сетка). Полное количество электричества ( $Q$ , Кл), необходимое для электролиза, связано с количеством образующего вещества ( $A$ , г). Кулонометрическое титрование заключается в том, что при постоянном токе электролитически генерируют реагент, вступающий во взаимодействие с определяемым веществом. Ход титрования контролируют потенциометрически или амперометрически. Кулонометрические методы удобны тем, что являются по своей природе абсолютными (т.е. позволяют рассчитать количество определяемого вещества, не прибегая к калибровочным кривым) и нечувствительны к изменению условий электролиза и параметров электролизера (площади поверхности электрода или интенсивности перемешивания). При кулоногравиметрии количество вещества, подвергнувшегося электролизу, определяют взвешиванием электрода до и после электролиза.

## 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).

**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.

**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.

**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.

**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.

**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 произведение растворимости (или активности) выступают основой законсадной 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.

**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.

**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, таннин и др.

**Газо-адсорбционная хроматография** - разделение смеси газов на твёрдом сорбенте. В качестве сорбента (неподвижной фазы) используют активное дисперсное твёрдое вещество: активный уголь, силикагель, цеолиты. 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.

**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. Устройство газового хроматографа

Основные узлы газового хроматографа схематически изображены на рис. 5.12. 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.

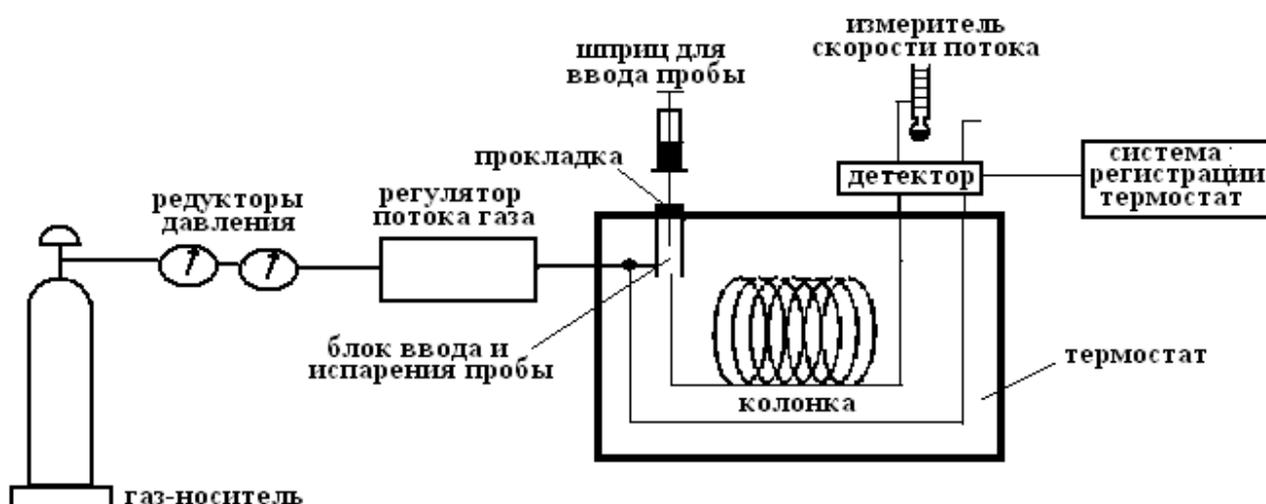


Рисунок 5.12. - Схема устройства газового хроматографа

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 см<sup>3</sup>/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. 5.12). 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 плавленого 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 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 газотвёрдофазной 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) 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 объёмных физических свойств выходящей из колонки газовой смеси.

Таблица 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	$10^{-3} - 10^{-5}$

## 5.4 Радиометрический анализ

*Радиометрия* — обнаружение и измерение числа распадов атомных ядер в радиоактивных источниках или некоторой их доли по испускаемому ядрами излучению.

Методы регистрации ионизирующих излучений.

**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 ( $\alpha$  или  $\beta$ ), попавшие в камеру детектора, производят в ней первичную ионизацию газовой среды;  $\gamma$ -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  $\alpha$ -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<sup>-1</sup>. 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 и позволяет регистрировать скорости счёта в интервале 10<sup>2</sup> - 10<sup>5</sup> имп · мин<sup>-1</sup>.

Эффективность счётчиков Гейгера—Мюллера к  $\beta$ -излучению близка к 100 %. Под *эффективностью счётчика  $\epsilon$*  понимают отношение числа частиц (в %), зарегистрированных счётчиком, к числу частиц, попавших в его рабочий объём. Эффективность счётчиков Гейгера—Мюллера к  $\gamma$ -излучению не превышает 1 - 3 %.

**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  $\gamma$ -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  $\gamma$ -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.

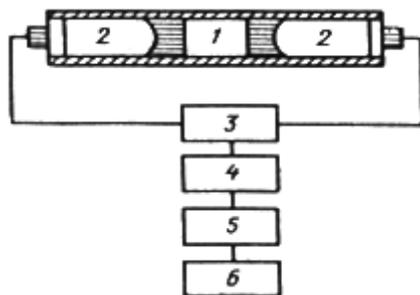
Схема жидкостного сцинтилляционного счётчика приведена на рис. 5.13.

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 w-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<sup>-1</sup>. 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 <sup>3</sup>H, <sup>14</sup>C, <sup>35</sup>S, которые широко используют в биологии, биохимии, медицине.

Фон сцинтилляционных счётчиков, имеющих специальную схему совпадения, не превышает нескольких импульсов в минуту.



- 1 – жидкостный сцинтиллятор с анализируемым препаратом;  
 2 – фотоэлектронные умножители; 3 – схема совпадения; 4 – усилитель;  
 5 – дискриминатор; 6 – регистрирующее устройство

Рисунок 5.13- Схема жидкостного сцинтилляционного счётчика

**Люминесцентный метод** основан на накапливании 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 ( $\text{AgBr}$  или  $\text{AgCl}$ ) фотографической эмульсии восстанавливать металлическое серебро подобно видимому свету, которое после проявления выделяется в виде почернения. При этом степень почернения фотопластинки 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 ПК-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 методом классической полярографии нельзя определить концентрации ниже  $10^{-5}\text{M}$ ?
- 10 В чём суть метода инверсионной амперометрии и чем обусловлена высокая чувствительность метода?
- 11 Каковы преимущества метода амперометрического титрования перед прямой вольтамперометрией?
- 12 Какие типы детектирования применяют в газовой хроматографии?
- 13 Почему колонки в газовой хроматографии имеют вид спирали?
- 14 На каких механизмах взаимодействия излучений с веществом основаны важнейшие методы регистрации излучений?

**Список использованных источников**

- 1 Якунина И.В, Попов Н.С. Методы и приборы контроля окружающей среды . Экологический мониторинг. Издательство ТГТУ. Тамбов 2009 - 101 с.
- 2 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.
- 3 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.
- 4 Экологическое право : учебник для вузов / под ред. С.А. Боголюбова. - М.: Высшее образование, 2006. - 485с.
- 5 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.
- 6 Голдовская, Л.Ф. Химия окружающей среды : учебник для вузов / Л.Ф. Голдовская. — М.: Мир, 2005. — 296с.
- 7 Скурлатов, Ю.И. Введение в экологическую химию : учеб, пособие / Ю.И. Скурлатов, Г.Г. Дука, А. Мизити.-М.: Высшая школа, 1994. - 400 с.
- 8 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.
- 9 Охрана окружающей среды : учебник для вузов / авт.-сост. А.С. Степановских. - М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2001.- 559 с.
- 10 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.
- 11 Практикум по физико-химическим методам анализа / под ред. О.М. Петрухина. — М.: Химия, 1987. — 248 с.
- 12 Булатов, М.И. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. - Л.: Химия, 1986. - 378 с.
- 13 Дорохова, Е.Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа : учебник для вузов / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. - М.: Высшая школа, 1991. - 256 с.
- 14 Основы аналитической химии : учебник для вузов : в 2 кн. / Ю.А. Золотое, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др.; под ред. Ю.А. Золотова. - М.: Высшая школа, 1996.
- 15 Цитович, И.К. Курс аналитической химии : учебник для вузов / И.К. Цитович. - СПб.: Изд-во «Лань», 2004.-496с.
- 16 Отто, М. Современные методы аналитической химии / пер. с нем. под ред. А.В. Гармаша. — М.: Техносфера, 2006.-416 с.
- 17 Володина, Г.Б. Общая экология : лаб. практикум / Г.Б. Володина, И.В. Якунина. — Тамбов : Изд-во Тамб. гос.техн. ун-та, 2005. - 104 с.

**Приложение А**  
**(справочное)**

**Нормативные документы, устанавливающие показатели качества  
атмосферного воздуха**

- 1 ГОСТ 12.1.007—76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
- 2 Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды, утвержденные приказом МПР России от 15.06.2001 №511.
- 3 Перечень и коды веществ, загрязняющих атмосферный воздух. Санкт-Петербург. 2000 г.
- 4 ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
- 5 ГОСТ 12.1.007—88. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
- 6 ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.
- 7 ГН 2.1.6.1339-03. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.
- 8 ГН 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
- 9 ГН 2.2.5.1314—03. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
- 10 ГН 1.1.725—98. Перечень веществ, продуктов, производственных процессов, бытовых и природных факторов, канцерогенных для человека.
- 11 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).
- 12 ОНД—84. О порядке рассмотрения, согласования и экспертизы воздухоохраных мероприятий и выдачи разрешений на выброс загрязняющих веществ в атмосферу по проектным решениям.
- 13 ОНД—90. Руководство по контролю источников загрязнения атмосферы.
- 14 Р 2.2.2006-05. Руководство по гигиенической оценке факторов рабочей среды и трудового процесса.
- 15 Критерии и классификация условий труда. — М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2005. - 142 с.
- 16 ГОСТ 17.2.1.01-76. Охрана природы. Атмосфера. Классификация выбросов по составу.
- 17 ГОСТ 17.2.1.02—76. Охрана природы. Атмосфера. Выбросы двигателей автомобилей, тракторов, самоходных с/х и строительно-дорожных машин. Термины и определения.
- 18 ГОСТ 17.2.1.03—84. Охрана природы. Атмосфера. Термины и определения контроля загрязнения.
- 19 ГОСТ 17.2.1.04—77. Охрана природы. Атмосфера. Метрологические аспекты загрязнения и промышленные выбросы. Основные термины и определения.
- 20 ГОСТ 17.2.3.01—86. Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов.
- 21 ГОСТ 17.2.3.02—78. Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями.

- 22 СанПиН 2.1.6.575—96. Гигиенические требования к охране атмосферного воздуха населенных мест.
- 23 СанПиН 2.1.6.1032-01. Гигиенические требования к обеспечению качества атмосферного воздуха населенных мест.
- 24 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.
- 25 ГН 2.1.6.1762-03. ПДК микроорганизмов — продуцентов, бактериальных препаратов и их компонентов в воздухе рабочей зоны.
- 26 ГН 2.1.6.1763-03. ПДК микроорганизмов — продуцентов, бактериальных препаратов и их компонентов в атмосферном воздухе населенных мест.
- 27 ГН 2.1.6.1764—03. Атмосферный воздух и воздух закрытых помещений, санитарная охрана воздуха.
- 28 ГН 2.2.5.1846-04. Аварийные пределы воздействия 1,1 — диметилгидразина в воздухе рабочей зоны (для работающих в очаге аварии).
- 29 ГН 2.1.6.1845-04. Аварийные пределы воздействия 1,1 — диметилгидразина в атмосферном воздухе населенных мест.

**Приложение Б**  
**(справочное)**

**Нормативные документы для организации контроля загрязнения  
воздушной среды**

- 1 Типовая инструкция по организации системы контроля промышленных выбросов в атмосферу в отраслях промышленности. — Л., 1986.
- 2 Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. — Л.: Гидрометеиздат, 1987.
- 3 РД 52.04.59—85. Руководящий документ. Охрана природы. Атмосфера. Требования к точности контроля промышленных выбросов. Методические указания.
- 4 РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы.
- 5 Руководство по аналитическому контролю загрязняющих веществ в газовых выбросах производств товаров бытовой химии: сборник методик. — ТНИДЭ, Щекино, 1993.
- 6 ПНД Ф 12.1.2—99. Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации взвешенных частиц (пыли) в выбросах промышленных предприятий.
- 7 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.
- 8 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.
- 9 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.
- 10 ГОСТ Р 50820-95. Оборудование газоочистное и пылеулавливающее. Методы определения запыленности газопылевых потоков.
- 11 ГОСТ 17.2.6.01—86. Охрана природы. Атмосфера. Приборы для отбора проб воздуха населенных пунктов. Общие технические требования.
- 12 ГОСТ 17.2.4.02—81. Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ.
- 13 ГОСТ 17.2.2.03—87. Охрана природы. Атмосфера. Нормы и методы измерений содержания окиси углерода и углеводов в отработавших газах автомобилей с бензиновыми двигателями. Требования безопасности.
- 14 ГОСТ 17.2.4.01—80. Охрана природы. Атмосфера. Методы определения величины каплеуноса после мокрых пылегазоочистных аппаратов.
- 15 ГОСТ 17.2.4.05—83. Охрана природы. Атмосфера. Гравиметрический метод определения взвешенных частиц пыли.
- 16 ГОСТ 17.2.4.06-90. Методы определения скорости и расхода газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения.
- 17 ГОСТ 17.2.2.01—84. Охрана природы. Атмосфера. Дизели автомобильные. Дымность отработавших газов. Нормы и методы измерений.
- 18 ГОСТ 17.2.2.02—98. Охрана природы. Атмосфера. Нормы и методы определения

дымности отработавших газов дизелей, тракторов и самоходных сельскохозяйственных машин.

19 ГОСТ 17.2.2.04—86. Охрана природы. Атмосфера. Двигатели газотурбинные самолетов гражданской авиации. Нормы и методы определения выбросов загрязняющих веществ.

20 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.

21 ГОСТ Р 17.2.2.06-99. Охрана природы. Атмосфера. Нормы и методы измерения содержания оксида углерода и углеводородов в отработавших газах газобаллонных автомобилей.

22 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.

23 ГОСТ 17.2.4.03—81. Охрана природы. Атмосфера. Индофенольный метод определения аммиака.

24 ГОСТ 17.2.4.07-90. Охрана природы. Атмосфера. Методы определения давления и температуры газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения.

25 ГОСТ 17.2.4.08—90. Охрана природы. Атмосфера. Методы определения влажности газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения.

26 ГОСТ 17.2.6.02-85. Охрана природы. Атмосфера. Газоанализаторы автоматические для контроля загрязнения атмосферы. Общие технические требования.

27 ГОСТ Р 50759-95. Анализаторы газов для контроля промышленных и транспортных выбросов. Общие технические условия.

28 ГОСТ Р 50760-95. Анализаторы газов и аэрозолей для контроля атмосферного воздуха. Общие технические условия.

29 ГОСТ 59.01.00348-85. Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Допустимое содержание микроорганизмов, используемых для борьбы с вредителям сельского хозяйства. Методы контроля.

30 Р 3.1.683-98. Руководство. Использование ультрафиолетового бактерицидного излучения для обеззараживания воздуха и поверхностей в помещении.

31 ГОСТ 12.1.014—84. Воздух рабочей зоны. Методы измерения концентраций вредных веществ индикаторными трубками.

**Приложение В**  
**(справочное)**

**Нормативные документы, устанавливающие показатели качества водных объектов**

- 1 ГОСТ 17.1.1.01-77 (СТ СЭВ 3544—82). Охрана природы. Гидросфера. Использование и охрана вод. Основные термины и определения.
- 2 ГОСТ 17.1.1.02-77. Охрана природы. Гидросфера. Классификация водных объектов.
- 3 ГОСТ 17.1.1.03-86 (СТ СЭВ 5182-85). Охрана природы. Гидросфера. Классификация водопользования.
- 4 ГОСТ 17.1.1.04—80. Охрана природы. Гидросфера. Классификация подземных вод по целям водопользования.
- 5 ГОСТ 17.1.2.04—77. Охрана природы. Гидросфера. Показатели состояния и правила таксации рыбохозяйственных водных объектов.
- 6 ГОСТ 17.1.3.01—76. Охрана природы. Гидросфера. Правила охраны водных объектов при лесосплаве.
- 7 ГОСТ 17.1.3.04-82 (СТ СЭВ 3077-81). Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных и подземных вод от загрязнения пестицидами.
- 8 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.
- 9 ГОСТ 17.1.3.06-82 (СТ СЭВ 3079-81). Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране подземных вод.
- 10 ГОСТ 17.1.3.07—82. Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов водотоков.
- 11 ГОСТ 17.1.3.08—82. Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества морских вод.
- 12 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.
- 13 ГОСТ 17.1.3.11-84 (СТ СЭВ 4035-83). Охрана природы. Гидросфера. Общие требования охраны поверхностных и подземных вод от загрязнения минеральными удобрениями.
- 14 ГОСТ 17.1.3.12-86. Охрана природы. Гидросфера. Общие правила охраны вод от загрязнения при бурении и добыче нефти и газа на суше.
- 15 ГОСТ 17.1.3.13-86 (СТ СЭВ 4468-84). Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнения.
- 16 ГОСТ 17.1.5.02-80. Охрана природы. Гидросфера. Гигиенические требования к зонам рекреации водных объектов.
- 17 ГОСТ 17.1.5.05—85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.
- 18 ГОСТ 2874—82. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством.
- 19 ГОСТ 2761-84. Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора.
- 20 ГОСТ Р 51593-2000. Вода питьевая. Отбор проб.
- 21 СанПиН 2.1.4.1074—01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.

- 22 СП 2.1.5.1059-01. Гигиенические требования по охране подземных вод от загрязнения.
- 23 ГОСТ 17.1.5.04—81. Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработке и хранения проб природных вод.
- 24 НВН 33-5.3.01-85. Инструкция по отбору проб сточных вод для анализа.
- 25 СанПиН 3907—85. Санитарные правила проектирования, строительства и эксплуатации водохранилищ.
- 26 СанПиН 2.1.2.568—96. Гигиенические требования к устройству, эксплуатации и качеству воды плавательных бассейнов.
- 27 СанПиН 2.1.4.027-95. Зоны санитарной охраны источников водоснабжения и водопроводов хозяйственно-питьевого назначения.
- 28 СанПиН 2.1.4.544-96. Требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная очистка источников.
- 29 СанПиН 2.1.5.980-00. Гигиенические требования к охране поверхностных вод.
- 30 СП 2.1.5.1059-01. Гигиенические требования по охране подземных вод от загрязнения.
- 31 СанПиН 2.1.7.573—96. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения.
- 32 СанПиН 42-128-4690-88. Санитарные правила содержания территорий населенных мест.
- 33 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.
- 34 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.
- 35 ГН 2.1.5.689-98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
- 36 ГН 2.1.5.963а-00. Дополнение № 2 к ГН 2.1.5.689-98.
- 37 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.
- 38 ГОСТ 17.1.5.01-80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность.
- 39 ГОСТ 8.556-91. Методики определения состава и свойств проб вод.
- 40 ГОСТ Р 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб.
- 41 ГОСТ 27065—86. Качество вод. Термины и определения.
- 42 ГОСТ Р 51232—98. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества.
- 43 ГОСТ 8.556-91. ГООЕИ. Методики определения состава и свойств проб вод. Общие требования к разработке.
- 44 ГОСТ 6709—72. Вода дистиллированная. Технические условия.
- 45 Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов имеющих рыбохозяйственное значение.

## **Приложение Г** **(справочное)**

### **Нормативные документы для организации контроля загрязнения сточных, поверхностных и подземных вод**

- 1 ГОСТ 17.1.4.01—80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах.
- 2 ГОСТ Р 51210-98. Вода питьевая. Метод определения содержания бора.
- 3 ГОСТ Р 51392—99. Вода питьевая. Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией.
- 4 ГОСТ Р 51730-2001. Вода питьевая. Метод определения суммарной удельной альфа-активности радионуклидов.
- 5 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.
- 6 ПНД Ф 14.1:2.96-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений содержаний хлоридов в пробах природных и очищенных сточных водах аргентометрическим методом.
- 7 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.
- 8 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.
- 9 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.
- 10 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<sub>полн</sub>) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах.
- 11 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».
- 12 ПНД Ф 14.1:2.76-96. Методика выполнения измерений массовой концентрации ацетона и метанола в природных и сточных водах методом ГЖХ.
- 13 ПНД Ф 14.1:2.57—96. Методика выполнения измерений массовой концентрации бензола, толуола, ксилола, стирола в природных и сточных водах методом ГЖХ.
- 14 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.
- 15 ГОСТ 4151—72. Вода питьевая. Метод определения общей жесткости.
- 16 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.

- 17 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.
- 18 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.
- 19 ПНД Ф 14.1.15—95. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации анионоактивных ПАВ в пробах сточных вод экстракционно-фотометрическим методом.
- 20 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.
- 21 ПНД Ф 14.1.46-96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации никеля в сточных водах фотометрическим методом с диметилглиоксимом.
- 22 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.
- 23 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.
- 24 ПНД Ф 14.1:2:3:4.121—97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений pH в водах потенциометрическим методом.
- 25 ПНД Ф 14.1.42—96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации фенола в сточных водах методом ГЖХ.
- 26 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».
- 27 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».
- 28 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.
- 29 ПНД Ф 14.1:2.4—95. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрат-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой.
- 30 ПНД Ф 14.1:2.61—96. Методика выполнения измерений массовой концентрации марганца в природных и сточных водах фотометрическим методом с применением персульфата аммония.
- 31 ПНД Ф 14.1:2.98—97. Методика выполнения измерений жесткости в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом.
- 32 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.
- 33 ПНД Ф 14.1:2.100-97. Методика выполнения измерений ХПК в пробах природных и

очищенных сточных вод тахиметрическим методом.

- 34 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.
- 35 ПНД 14.1:2.108—97. Методика выполнения измерений содержания сульфатов в пробах природных и очищенных сточных вод титрованием солью свинца в присутствии дитизона.
- 36 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.
- 37 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.
- 38 ПНД 14.1:2.56-96. Методика выполнения измерений массовой концентрации цианидов в природных и сточных водах фотометрическим методом с пиридином и барбитуровой кислотой.
- 39 ПНД 14.1:2.52—96. Методика выполнения измерений массовой концентрации хрома в природных и сточных водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом.

## **Приложение Д** **(справочное)**

### **Нормативные документы, устанавливающие 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 РЬ и Hg, сернистые соединения, стирол, формальдегид, хлорид калия).
- 21 ПДК химических веществ в почве. — М., 1982. (марганец, ванадий, марганец+ванадий, изопропилбензол, альфа-ацетилстирол, РiOs).
- 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 № 6229-21-91).
- 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 Е** **(справочное)**

### **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-Аринушкинй.
- 9 ГОСТ 26107-84. Почвы. Методы определения общего азота.
- 10 ГОСТ 26283-85 - ГОСТ 26490-85. Почвы. Определение рН 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, а — ГХЦГ, у — 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 Цинао.
- 36 ГОСТ 26483—85. Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее рН по методу Цинао.
- 37 ГОСТ Р 50685—94. Почвы. Определение подвижных соединений марганца по методу Крупского и Александровой в модификации Цинао.
- 38 ГОСТ Р 50683—94. Почвы. Определение подвижных соединений меди и кобальта по методу Крупского и Александровой в модификации Цинао.
- 39 ГОСТ Р 50686-94. Почвы. Определение подвижных соединений цинка по методу Крупского и Александровой в модификации Пиано.
- 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 «Флуорат-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

