

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
"ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"

Р.Ф. Зарубина, Ю.Г. Копылова

**АНАЛИЗ И УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА
ПРИРОДНЫХ ВОД**

**Часть 1
АНАЛИЗ И ОЦЕНКА КАЧЕСТВА
ПРИРОДНЫХ ВОД**

Учебное пособие

Издательство
Томского политехнического университета
Томск 2007

ББК 26.22

УДК 556.11.012; 628.1.03

3 – 35

Зарубина Р.Ф., Копылова Ю.Г.

3 – 35 Анализ и улучшение качества природных вод. В 2-х частях. Часть 1. Анализ и оценка качества природных вод: Учебное пособие / Зарубина Р.Ф., Копылова Ю.Г. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2007. – 168 с.

Часть 1. Анализ и оценка качества природных вод. Рассматриваются основы методов анализа и нормативные документы оценки качества природных вод. Приводятся конкретные примеры методик анализа природных вод различного состава с их чувствительностями и погрешностями. В конце разделов приведены вопросы.

УДК 556;628

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета

Рецензенты

Кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета Томского государственного университета Владимир Ильич Отмахов,

Кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией гидрогеохимии ТФ СНИИГИМС Владимир Георгиевич Иванов

© Томский политехнический университет, 2007

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2007

© Зарубина Р.Ф., Копылова Ю.Г., 2007

Основные символы и сокращения

- ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия
АЭМС – атомно-эмиссионная спектрометрия
Г – гравиметрия
ГХ – газовая хроматография
ГХМС – газовая хроматомасс-спектрометрия
ВЭЖ Х – высокоэффективная жидкостная хроматография
ИСП – метод индуктивно-связанной плазмы
ИВ – инверсионная вольтамперометрия
ИНАА – инструментальный нейтронно-активационный анализ
К – колориметрия
Конд. – кондуктометрия
КФК – концентрационный фотоколориметр
МС – масс-спектрометрия
П – пламенная фотометрия
ПТ – потенциометрия
Т – титриметрия
ФК – фотоколориметрия
 $PДК_n$ – предельно допустимая концентрация компонента в водах питьевого назначения
 $PДК_p$ – предельно допустимая концентрация компонента в водах для рыбо-разведения
 $ОБУВ$ – ориентировочно безопасные уровни воздействия
 $ОДУ$ – ориентировочно допустимые уровни
 K – Кларк компонента
 $K_{гт}$ – Кларк компонента в подземных водах зоны гипергенеза
 $K_{рв}$ – Кларк компонента в речных водах
 $K_{мв}$ – Кларк компонента в морских водах
 $K_{пдк}$ – коэффициент концентрации по ПДК
 K_C – коэффициент концентрации
 $K_{перес.}$ – коэффициент пересчёта
 $K_{гр}$ – градуировочная характеристика
 k – коэффициент пропорциональности
 $Z, \%$ – процент загрязнения воды компонентом
Ж – жесткость воды
ОЖ – общая жесткость воды
Ж_к – карбонатная жесткость
Ж_н – некарбонатная жесткость
 C – концентрация компонента в воде
 D – оптическая плотность
 Δ – погрешность анализа

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее пособие написано по материалам специального курса, охватывающего методы анализа и улучшения качества природных вод, и читаемого для студентов старших курсов Института геологии и нефтегазового дела Томского политехнического университета, специализирующихся в области гидрогеоэкологии. Анализ и улучшение качества природных вод – дисциплина гидрогеоэкологии.

Предметом дисциплины «Анализ и улучшение качества природных вод» является *природная вода*.

Человек в своей жизнедеятельности использует в основном пресные воды. Запасы воды на Земле составляют 1386 млн км³, однако из этого количества только 2,5 %, т.е. 35 млн км³, являются пресной водой, а остальные 97,5 % приходятся на минерализованные воды Мирового океана, подземных источников, соленых озер. Казалось бы, указанных ресурсов пресной воды вполне достаточно, так как при этом на одного человека приходится около 8 млн м³, но основное количество этой пресной воды находится в состоянии практически непригодном для его использования. Примерно 70 % пресной воды заключено в ледниках, около 30 % находится в подземных месторождениях и только 0,006 % пресных вод содержится в руслах всех рек земного шара.

Дефицит пресной воды обусловлен не только формой её нахождения, но и крайне неравномерным распределением её по территории Земли. Около 60 % суши являются аридными и полуаридными, полностью или частично лишены пресной воды (Саудовская Аравия, Чили, Кувейт, Мексика, север Африки).

Поиск пресноводных источников водоснабжения связан с установлением качества воды, которое определяется посредством её анализа. *Анализ природных вод* методами, позволяющими определить качественно и количественно показатели воды, является *первой задачей дисциплины «Анализ и улучшение качества природных вод»*. Методы анализа вод даны в сочетании краткого изложения теории с реальными характеристиками методов. Конкретные методики анализа вод большинства методов не приводятся. Заинтересованный читатель может ознакомиться с ними в специальной литературе.

Более подробно рассмотрены методы титриметрии и фотоколориметрии с приведением методик полевого и лабораторного анализа вод. Приведенные методики широко используются для выявления состава вод.

Бурное развитие промышленности, роста городов и небрежное отношение к природе ведет к увеличению минерализации пресных источников вод, их загрязнению. Ежедневно в водоемы сбрасывается око-

ло 500 млрд м³ промышленных и коммунальных стоков, для нейтрализации которых путем разбавления требуется в 5–12 раз большее количество природной воды. В связи с этим природные воды в отдельных местах водотоков могут не соответствовать нормативным требованиям целевого назначения. *Изучение нормативных документов на качество вод различного назначения является второй задачей дисциплины.*

Используемые человеком исходные и оборотные воды разнообразны по показателям в качественном и количественном составе в широком диапазоне. Необходимым условием использования их является соответствие качественного и количественного состава вод нормативам вод целевого назначения. Для достижения этой цели требуются методы улучшения качества вод. *Изучение методов улучшения качества вод является третьей задачей данной дисциплины.*

Учебное пособие отличается от действующей, ранее изданной, литературы:

- 1) Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод.— Л.: Госгеотехиздат, 1963. — 404 с.
- 2) Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. — М.: Химия, 1973. — 376 с.

Отличие заключается в освещении в учебном пособии современного состояния:

- 1) контроля качества анализа природных вод;
- 2) методов анализа природных вод с включением активационных и масс-спектрометрических методов;
- 3) примеров методик анализа природных вод;
- 4) контроля качества природных вод для различного назначения.

ГЛАВА 1. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА АНАЛИЗА ВОД

Для определения значений показателей качества воды используются разнообразные *методики* различных *методов* анализа.

Метод анализа характеризуется сущностью происходящего процесса, например, поглощение компонентом вод электромагнитного излучения или выделение их компонента на электроде.

Методика анализа отражает последовательность операций (прилить, нагреть, профильтровать, измерить).

Качество проведенного анализа вод играет большую роль в установлении подобия между истинным составом вод и определенном при анализе.

К характеристикам качества анализа относятся:

1. Достоверность и сходимость результатов анализа.
2. Качество отбора проб вод.
3. Чувствительность и предел обнаружения метода анализа.
4. Селективность и специфичность аналитического метода.
5. Безопасность и стоимость метода анализа.

1.1. Достоверность и сходимость результатов анализа

Сотрудник, выполняя методику количественного химического анализа (КХА) вод, получает результат – содержание компонента в исследуемой воде, и при этом с вероятностью (P) совершает погрешность в анализе: случайную (например, прилив лишнюю каплю реактива) или систематическую (например, используя некачественный реактив). Математически результат записывают как

$$C \pm \Delta, \text{ где}$$

C – содержание компонента в воде, полученное при анализе, например, мг/л;

Δ – приписная погрешность анализа, гарантированная прописью методики КХА при заданной вероятности.

Интервал ($\pm\Delta$) образует *доверительный интервал*, в котором находится, но конкретно неизвестно, *истинное* содержание компонента в воде.

Если доверительные интервалы значений содержания компонента в воде, выданные разными лабораториями или сотрудниками совпадают, то результаты анализа *сходятся*. Например, рис. 1.

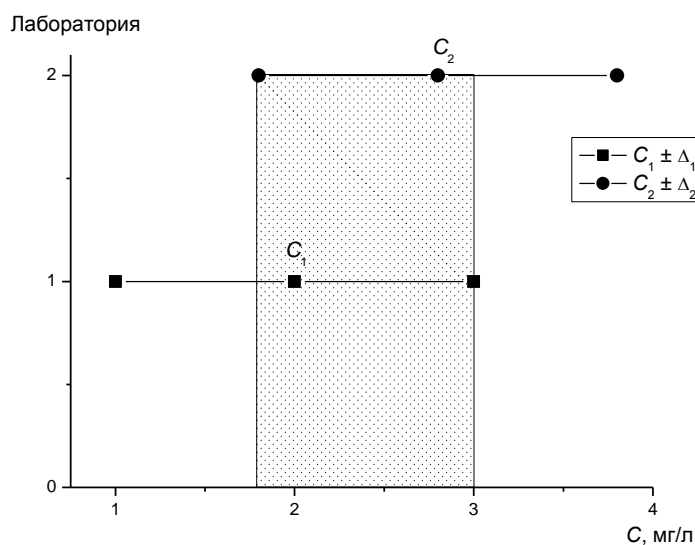


Рис. 1. Схема воспроизводимости результатов анализа воды, полученных в разных лабораториях: C_1 – результат первой лаборатории; C_2 – результат второй лаборатории

В методиках КХА принято систематическую погрешность исключать или стремиться свести к нулю.

Достоверность, качество результатов анализа, регламентируется характеристиками методики КХА: *точность, правильность, прецизионность*, согласно требованиям стандарта ГОСТ Р ИСО 5725–2002 [14], принятого на основе применения международных стандартов ISO [15].

Данные понятия характеризуются определениями: *качественными*, как «степень близости», и *количественными*, как «показатель погрешности».

Точность анализа понимается ныне как «степень близости» результата единичного анализа к истинному или, в его отсутствии, к принятому опорному значению.

Опорным значением могут выступать следующие метрологические характеристики:

- а) теоретическое или научно установленное значение;
- б) аттестованное значение стандартного образца;
- в) аттестованное значение аттестованной смеси;
- г) среднее арифметическое значение результатов анализа, когда а), б), в) значения не указаны для конкретного анализа.

Количественной характеристикой **точности** является «показатель погрешности» методики анализа (Δ), выражаемый средним квадратичным отклонением $\sigma(\Delta)$. Точность анализа дополняется интервальной оценкой результата анализа:

$$\pm \Delta = z \cdot \sigma(\Delta),$$

где z – квантиль соответствующего нормального или равномерного распределения случайных погрешностей при принятом уровне доверительной вероятности P . Если $P = 0,95$, то $z = 1,96$ (нормальное распределение), но $z = 1,73$ (равномерное распределение). Когда $P = 0,9$, в обоих случаях $z = 1,73$. Последний квантиль используют при расчете внутри лабораторного показателя качества методики анализа. Использование этого показателя оправдано при отсутствии систематической составляющей погрешности результата анализа или после её исключения.

Правильность анализа – это «степень близости» среднего значения (C), полученного на базе большой совокупности единичных определений к истинному (μ_c) или в его отсутствии к принятому опорному значению (x_{cp}). Количественной характеристикой правильности служит «показатель правильности». Показателем правильности (Δ_c) является *систематическая погрешность* методики анализа:

$$\Delta_c = \mu_c - C \text{ или } \Delta_c = x_{cp} - C,$$

где C – оценка математического ожидания.

Систематическая погрешность методики есть разность между истинным (μ_c) или принятым опорным значением (x_{cp}) и математическим ожиданием (C , например, генеральным средним) результатов анализа, полученных по всем лабораториям, которые используют данную методику.

Прецизионность анализа рассматривается как степень близости друг к другу независимых единичных результатов анализа, полученных в конкретных регламентируемых условиях. Показателем прецизионности является *случайная составляющая погрешности* единичных результатов анализа, полученных в оговоренных условиях.

При внутрилабораторном контроле прецизионность результатов анализа оценивают по средним значениям их исследования контрольных проб в сериях параллельных измерений. Ухудшение этих характеристик анализа приведет к статистически значимому смещению среднего значения и увеличению межсерийного разброса данных.

Повторяемость (сходимость) анализа – прецизионность анализа в условиях повторяемости. *Условия повторяемости* – это условия, при которых результаты повторных анализов одной и той же пробы получены по одной и той же методике, в одинаковых условиях и одним исследователем. В качестве показателя повторяемости выступает случайная погрешность результатов анализа σ_r , полученных в условиях повторяемости, т.е. разность между результатом каждого определения и средним значением для генеральной совокупности измерений, полученных в оговоренных условиях. Качество результатов двух измерений в услови-

ях повторяемости характеризуют интервальной оценкой (r) — пределом повторяемости, определяющим допустимое абсолютное расхождение для принятой вероятности (P) между двумя единичными измерениями:

$$r = Q(P, n = 2) \cdot \sigma_r.$$

Воспроизводимость анализа – это его прецизионность в условиях воспроизводимости. Условия воспроизводимости есть условия, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике, на одних и тех же приборах, но в разных условиях (время, аналитики, партии реактивов одного и того же типа, разные наборы посуды, средства измерения и разные лаборатории). Показателем воспроизводимости является среднее квадратичное отклонение в условиях воспроизводимости (σ_R).

Качество результатов двух измерений в условиях воспроизводимости характеризуют интервальной оценкой (R) – пределом воспроизводимости, определяющим допустимое абсолютное расхождение для принятой вероятности (P) между двумя единичными результатами, полученными в условиях воспроизводимости:

$$R = Q(P, n = 2) \cdot \sigma_R.$$

Например, для $P = 0,993$, $n = 2$, $Q = 2,77$, $R = 2,77 \cdot \sigma_R$.

При этом связь r и R определяется соотношением:

$$R = r \cdot 1,44, \text{ где } r = \sigma_r \cdot 2,77 / 1,44.$$

Неопределенность результатов измерений (данный параметр рассматривается в метрологии как характеризующий разброс измерений, которые с достаточным основанием могут быть отнесены к измеряемому объекту) – это наиболее общая характеристика их качества. Руководство по расчету неопределенности физических и других измерений было опубликовано в 1993 году Международным бюро мер и весов (BIPM) и в 2000 году переиздано для нужд химического анализа [Guide to Expression of Uncertainty Measurement. 1st Ed., ISO, 1993].

Следует различать *неопределенность* и *погрешность* результата измерения. Погрешность – это разница между индивидуальным или средним результатом измерения и истинным значением определяемой величины. Тем самым, *погрешность* является числом, как правило, не известным аналитику, поскольку истинное значение определяемой величины, вообще говоря, не известно. В то же время *неопределенность* имеет форму интервала и к идеализированному понятию «истинное значение» не обращается. Даже если результат определения совпадает с истинным значением и погрешность его равна нулю, неопределенность этого результата сохраняется, так как аналитик не знает, что его результат безошибочен.

В России действует система аккредитации аналитических лабораторий, гарантирующая достоверность результатов анализа. Для аккредитации аналитических лабораторий необходимо выполнение 5-ти условий:

1. Соответствие помещений для анализа нормативным требованиям.
2. Соответствие сотрудников квалификации, регламентируемой методиками анализа.
3. Наличие в лаборатории нормативных документов с методиками выполнения измерений (ГОСТы, РД – руководящие документы).
4. Наличие в лаборатории ГСО (государственных стандартных образцов) компонентов вод с паспортами срока их годности.
5. Наличие в лаборатории поверенных приборов, химического оборудования (посуды).

Достоверность результатов анализа вод в аккредитованной лаборатории гарантируется метрологическими характеристиками методик количественного анализа, приведенными в паспорте аккредитованной аналитической лаборатории, аналитического центра.

Вода особый объект анализа. Вода – электрически нейтральна.

В ней сумма компонентов–анионов (в мг-экв/л) равна сумме компонентов–катионов (в мг-экв/л). При контроле этого соответствия достоверность результатов анализа повышается.

Научный Совет по аналитическим методам анализа (НСАМ) (секция гидрогеохимическая) установил нормы допустимой погрешности (P_d) при анализе вод различной минерализации (табл. 1).

Таблица 1

Величины допустимой погрешности при анализе вод различной минерализации [16]

Содержание суммы анионов, мг-экв/л	Допустимая погрешность анализа, %
Более 15	2
15 – 5,0	3
4,9 – 3,0	7
2,9 – 2,0	10
Менее 2	Не регламентируется

Фактическая погрешность (P_ϕ) анализа вод рассчитывается по формуле

$$P_\phi, \% = \frac{|\Sigma A - \Sigma K|}{\Sigma A + \Sigma K} \cdot 100,$$

где ΣA – сумма анионов макрокомпонентов воды, мг-экв/л;
 ΣK – сумма катионов макрокомпонентов воды, мг-экв/л.

При величинах $P_{\Phi} > P_{Д}$ проводится корректировка результатов анализа макрокомпонентов вод с учётом интервала допустимой погрешности анализа каждого компонента ($\pm\Delta$) по использованной методике.

В лабораториях, центрах анализа воды, аккредитованных в Российской Системе качества, величины интервалов погрешностей анализа ($\pm \Delta$) приводятся в паспорте (табл. 2).

При выполнении анализов в полевых условиях контроль достоверности результатов анализа проводится аналогично сравнением фактической и допустимой погрешностей по рекомендациям НСАМ [16], используя интервалы допустимых погрешностей определения макрокомпонентов, установленные ГОСТом 24902-81 (табл. 3) [17].

Таблица 3

Допустимая погрешность анализа природных вод полевыми методами

Компонент	Диапазон концентраций, мг/л	Допустимая погрешность, %
pH		$\pm 0,2$
HCO ₃ ⁻	до 180	30
	> 180	10
CO ₃ ²⁻	до 180	30
	> 180	10
Cl	до 150	30
	> 150	10
SO ₄ ²⁻	До 50	>30
	> 50	30
NO ₃ ⁻	До 10	30
	> 10	20
О.Ж., мг-экв/л	до 3 мг-экв/л	30
	> 3 мг-экв/л	10
Ca ²⁺	до 120	30
	> 120	10
Mg ²⁺	До 80	30
	> 80	10
Na ⁺	До 50	>30
	> 50	30
Fe	до 0,2	30
	> 0,2	20
F ⁻	до 0,3	30
	> 0,3	20
NH ₄ ⁺	до 0,5	30
	> 0,5	20
С.о.	до 50	>30
	> 50	30

Если корректировка результатов анализа не приводит к величинам $P_{\Phi} < P_{Д}$, то выясняется причина несоответствия, и анализ пробы воды проводится вновь.

1.2. Отбор проб

Качество отбора пробы воды играет большую роль в процессе установления истинного состава воды. При отборе пробы воды соблюдают ряд условий.

1. *Анализируемые компоненты воды должны сохраняться в пробе* (не адсорбироваться на стенках посуды, не выпадать в осадок, не подвергаться кислородному и микробиологическому окислению). Для этого в пробу воды добавляют специальные реактивы – консерванты компонентов вод. В связи со спецификой методов анализа вод, позволяющей определять группы их компонентов, пробу целесообразно на точке отбора помещать в заранее подготовленную чистую посуду без консерванта или с консервантом в зависимости от группы определяемых компонентов вод. В табл. 4 приведены группы компонентов вод и условия отбора проб для их анализа.

Таблица 4

Компоненты воды и способ их консервации

Определяемый компонент	Посуда	Объём, мл	Консервант
pH, CO ₂ , CO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	полиэт.	1000	не консервируется
Фульво- и гуминовые кислоты	полиэт.	1000	не консервируется
PЗЭ, Au и др. (для ИНАА)	полиэт.	500	не консервируется
Газовый состав	стекло	200	нас. NaCl
Микробиологический состав	стекло	200	Стерилизация
NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , PO ₄ ³⁻	стекло	500	2,5 мл хлороформа
Al	стекло	200	1 мл HCl
Fe _{общ.}	стекло	100	0,5 мл HNO ₃
C _{орг.} (перманганатная окисляемость)	стекло	200	4 мл H ₂ SO ₄ (1÷2)
XПК	стекло	50	1 мл H ₂ SO ₄ (1÷2)
Hg	стекло	100	1 мл HNO ₃ + 0,5 мл 4% K ₂ Cr ₂ O ₇
Zn, Cd, Hg, Cu, Bi, As, Mn (для ИВ)	стекло	200	1 мл HNO ₃
Na, K, Li, Sr	полиэт.	100	1 мл HNO ₃
Микрокомпоненты «Метода ТПИ»	полиэт.	1000	в поле (бромкрезол + HCl до желтого цвета)
Si, F, J, Br	полиэт.	200	не консервируется

Быстроменяющиеся компоненты вод (pH, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO_{2св.}, Fe²⁺, Fe³⁺, NH₄⁺, NO₂⁻, t^o, Eh) определяют на точке отбора проб по специальным полевым методикам [17, 18].

2. *Проба воды должна быть представительной*, т.е. оптимальной по размеру. Большую пробу сложно поставлять в лабораторию, с маленькими пробами сложно работать при анализе. Общий объем представительной пробы (G)

$$G = \sum_{i=1}^m n \cdot g_n,$$

где g_n – объем каждого из параллельного анализа, мл;

n – число параллельных анализов;

m – число определяемых компонентов в пробе воды.

Обычно *проба* представляет собой сумму инкрементов (составляющих частей пробы), взятых за определенный интервал времени с частотой $1/T$, где T – временной промежуток между последовательными отборами инкрементов. Если инкременты являются частями анализируемого объекта, но являются представительными, то их называют *партиями*.

Когда эти инкременты представляют собой реальные пробы, используемые для составления больших проб (например, поверхностные воды бассейна р. Оби), то их называют *пробами для создания выборки большого объема*.

3. Кроме того, на качество пробы могут оказывать неблагоприятное влияние *субъективные факторы*, а именно:

- неправильное взятие пробы воды для анализа,
- неудачный способ вскрытия пробы,
- загрязнение пробы воды.

1.3. Чувствительность и предел обнаружения метода анализа

Чувствительность метода анализа относится к числу важных параметров качества анализа.

Качественная характеристика понятия чувствительность метода анализа. Под чувствительностью метода анализа вообще понимают способность метода анализа обнаружить разницу между ничтожно малыми количествами вещества – компонента вод.

Количественная характеристика понятия чувствительность метода анализа. Чувствительность метода анализа показывает величину изменения аналитического сигнала при измерении концентрации компонента вод.

В методах анализа, использующих градуировочные графики, тангенс угла наклона линейной части графика называют *коэффициентом инструментальной чувствительности*. Оптимальное значение чувствительности должно быть таким, чтобы было можно измерить стандартное отклонение метода.

Другими словами, *чувствительность* метода (методики) имеет границы интервала содержаний компонента. «При анализе чистых веществ нижней границей этого интервала часто считают то *минимальное*

содержание, которое можно определить с величиной относительного стандартного отклонения (S_r) равным 0,33. Критерий верхней границы зависит от назначения метода (методики) анализа. Многие авторы оценивают в работах *предел качественного обнаружения (предел обнаружения)* искомого компонента по данной методике. Эти две характеристики рекомендуется приводить с указанием условий их получения» [19].

В более узком смысле *чувствительность (предел обнаружения, C_{\min})* – это минимальное содержание компонента, которое может быть достоверно обнаружено по данной методике анализа.

В связи с тем, что содержание компонента в воде выражается либо в абсолютных единицах (число атомов, ионов, миллиграммов и т.д.), либо в относительных единицах (относительно массы или объема), различают абсолютную и относительную чувствительности метода (методики).

Абсолютная чувствительность – это величина наименьшего определяемого количества компонента (весовое – г, мг; атомное, ионное).

Относительная чувствительность – это минимальная обнаруживаемая концентрация компонента в анализируемом объекте.

Концентрацию выражают в нижеследующих единицах:

- 1) в процентах весовых, объемных или атомных (% вес., % об., % ат.);
- 2) в промилях (‰), ($1‰ = 0,0001\%$);
- 3) в миллиграммах на литр (мг/л), данная форма используется для описания макрокомпонентного состава вод;
- 4) в микрограммах на литр (мкг/л), данная форма используется для описания микрокомпонентного состава вод;
- 5) в содержании частей определяемого компонента на миллион частей основы (млн.д. – миллионная доля; $1 \text{ млн}^{-1} = 1 \cdot 10^{-4}\% = 1‰ = 1 \text{ ppm}$);
- б) в содержании частей определяемого компонента на миллиард частей основы ($1 \text{ млрд}^{-1} = 1 \cdot 10^{-7}\% = 1 \text{ ppb}$).

Для вод малой минерализации различные размерности концентраций связаны следующими соотношениями:

$1 \text{ ppm} = 1 \text{ мг/л} = 10^{-3} \text{ г/л}$; $1 \text{ ppb} = 1 \text{ мкг/л} = 10^{-6} \text{ г/л}$; $1 \text{ ppt} = 1 \text{ пг/л} = 10^{-12} \text{ г/л}$.
 $1 \text{ г (грамм)} = 10^3 \text{ мг (миллиграмм)} = 10^6 \text{ мкг (микрограмм)} = 10^9 \text{ нг (нанограмм)} = 10^{12} \text{ пг (пикограмм)}$.

Введение размерностей ppm, ppb, ppt, употребляемых в зарубежной литературе, дает возможность иметь дело с целыми числами содержания компонентов в объекте.

Чувствительность определения компонентов зависит от методики подготовки пробы, от физических параметров используемого прибора, от методики выполнения количественного измерения компонента в анализируемом объекте. Принято, что чувствительность метода тем выше,

чем меньше то количество вещества, от которого удается принять сигнал. Например, метод с $C_{\min, Pb} = 10^{-10}$ г/л имеет более высокую чувствительность определения свинца, чем метод с $C_{\min, Pb} = 10^{-6}$ г/л.

Чувствительность определения компонента связана с *фоном*, на котором принимается сигнал от данного компонента. В состав сигналов фона ($X_{фон}$) входят сигналы от мешающих компонентов и шумы аппаратуры. Для выделения сигнала данного компонента (X)

$$X = (X + X_{фон}) - X_{фон}$$

необходимо всегда определять ($X_{фон}$), ставя параллельно «холостой» опыт, который проводят без определяемого компонента по всей методике анализа.

В связи с развитием методов анализа определение содержания одного и того же компонента в природной воде возможно проводить разными методами по разным методикам с различными чувствительностями. В табл. 5 представлены чувствительности определения компонентов вод различными методами.

Таблица 5

Чувствительности (C_{\min}) различных методов и методик анализа компонентов в природных водах в сравнении с ПДК компонентов вод назначения питьевого (ПДК_п), рыбо-хозяйственного (ПДК_р) и кларками компонентов в водах зоны гипергенеза ($K_{г.г.}$), в речных водах ($K_{р.в.}$), в морских водах ($K_{м.в.}$) [3]

№ п/п	Компонент	Метод анализа	C_{\min}	ПДК _п	ПДК _р	$K_{г.г.}$	$K_{р.в.}$	$K_{м.в.}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	рН, ед. рН	П, ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97	0,1	6-9	6,5-8,5	6,9	-	8,2
2	HCO ₃ ⁻ , мг/л	Т, ГОСТ 23268.3-78	5	-	-	187	52,0	488
3	CO ₃ ²⁻ , мг/л	Т, ГОСТ 23268.2-78	5	-	-	-	-	-
4	SO ₄ ²⁻ , мг/л	Тур, ГОСТ 4389-72	2	500	100; (3500 ^{**})	76,6	8,25	2712
5	СГ, мг/л	Т, ГОСТ 4245-72, п.1; ГОСТ 4245-72, п.2;	0,5; 3,5	350	300; (11900 ^{**})	59,7	5,75	19400
6	О.Ж., ммоль-э/л	Т, ГОСТ4151-72	0,05	7	-	-	-	-
7	Ca ²⁺ , мг/л	Т, ГОСТ 23268.4-78;	1	-	180; (610 ^{**})	39,2	13,4	411
8	Mg ²⁺ , мг/л	Т, ГОСТ 23268.4-78;	1	-	40; (940 ^{**})	18,2	3,35	1290
9	П. Ок., мгО/л	Т, ПНД Ф 14.1:2:4.154-99	0,25	5	-	-	-	-
9	NO ₃ ⁻ , мг/л	Ф, ГОСТ 18826-73	0,1	45	40	2,40	0,44	-
10	NO ₂ ⁻ , мг/л	Ф, ГОСТ 4192-82	0,01	3	0,08	0,19	0,03	-
11	NH ₄ ⁺ , мг/л	Ф, ГОСТ 4192-82	0,05	2 по N	0,5; (2,9 ^{**})	0,59	0,02	-

Продолжение табл. 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9
12	PO ₄ ³⁻ по Р, мг/л	Ф, ГОСТ 18309-72	0,01	3,5	2 реки 0,05 олиг. в; 0,15 озёра м. 0,2 болота э.	–	–	–
13	Р Элем., мг/л	ICP-MS, св. № 480-X	0,07	0,0001	–	0,058	0,01	0,088
14	В-ионы, мг/л	Ф, НСАМ 279-Г	0,5		0,5; (10 ^{**})			
	В сумм., мг/л	ICP-MS, св. № 480-X	0,002	0,05		0,0779	0,01*	4,45
15	SiO ₂ , мг/л	Ф, Ун.м., ч.1-с.847;	1 по Si	10 по Si	–	17,9	10,4	6,2
16	Fe _{общ.} , мг/л	Ф, ГОСТ 4011-72;	0,05;	0,3	0,1; (0,05 ^{**})	0,481	0,040	0,0034
17	I-ионы, мг/л	Ф, ГОСТ 23268.16-78; П, инстр. Анион-410; ИВ ФР 1.3.1.2004.01165	0,2; 0,064; 0,0001(Г); 0,0005 (IO ₃ ⁻); 0007 (I _{общ.})	–	0,08; (0,2 ^{**}) в дополнение к естествен. содержанию	0,00802	0,007 ^{**}	0,064
18	Br-ионы, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; П, инстр. Анион-410; ICP-MS, св. № 480-X	0,00004; 0,4; 0,025	0,2	1,35; (12 ^{**}) в допол. к ест. Содержанию	0,0852	0,02*	67,3
19	F ⁻ , мг/л	П, ГОСТ 4386-81	0,19	1,5 (I-II); 1,2 (III)	0,05 в допол. к ест. со- держ., но не выше 0,75	0,48	0,10	1,3
20	Li, мг/л	ПФ, НСАМ 320-Г; ICP-MS, св. № 480-X	0,01; 0,0002	0,03	0,0007	0,013	0,003*	0,170
21	Na, мг/л	ПФ, ГОСТ 23268.6-78; ПФ, Ун.м.ч.1, с. 60	1; 0,1	200	120; (7100 ^{**})	67,6	5,15	10800
22	K, мг/л	ПФ, ГОСТ 23268.7-78; ПФ, Ун.м.ч.1, с. 63	1; 0,5	-	50;10 при M=100 мг/л; (390 ^{**})	5,15	1,30	392
23	Rb, мг/л	ПФ, НСАМ 320-Г; ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ ICP-MS, св. № 480-X	1; 0,0004 0,0001	0,1	0,1	0,00186	0,001*	0,12
24	Sr, мг/л	ПФ, ГОСТ 23950-88; ИНАА, НСАМ 273-Г; ICP-MS, св. № 480-X	0,5; 0,05 0,002	7	Исследов-я, (10 ^{**})	0,183	0,06	8,1
26	Al, мг/л	Ф, ГОСТ 18165-89; ICP-MS, св. № 480-X	0,005; 0,002	0,5	0,04	0,226	0,05	0,001
27	Hg, мг/л	БААС, РД52.24.112-91 ИВ, МУ 08-47/162-05	0,00001 0,00004	0,0005	отсутствие (0,00001)	0,000041	0,00007*	0,00015
28	Zn, мг/л	ИВ, НСАМ 321-Г; ИВ, МУ 31-03/04-04 ИНАА; ICP-MS, св. № 480-X	0,0001; 0,0005 0,02; 0,002	5	0,01; (0,05 ^{**})	0,0414	0,02*	0,005
29	Cd, мг/л	ИВ, НСАМ 321-Г; ИВ, МУ 31-03/04-04 ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; ICP-MS, св. № 480-X	0,0001; 0,0002 0,0008; 0,0001	0,001	0,005; (0,01 ^{**})	0,00024	-	0,00011

30	Pb, мг/л	ИБ, НСАМ 321-Г; ИБ, МУ 31-03/04-04 ICP-MS, св. № 480-Х	0,0001; 0,0002 0,0002	0,03	0,1; (0,01 ^{**})	0,00297	0,003 [*]	0,00003
31	Cu, мг/л	ИБ, НСАМ 321-Г; ИБ, МУ 31-03/04-04 ICP-MS, св. № 480-Х;	0,0001; 0,0006 0,002	1	0,001; (0,005 ^{**})	0,00558	0,007 [*]	0,0009

32	As, мг/л	ИБ, МУ 31-09/04-04 ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; ICP-MS, св. № 480-Х;	0,002; 0,002; 0,002;	0,05	0,05 (0,01 ^{**})	0,00146	0,002 [*]	0,0026
33	Bi, мг/л	ИБ, МУ 31-10/04-04 ICP-MS, св. № 480-Х	0,0001; 0,00005	0,1	-	-	-	-
34	Ag, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ ICP-MS, св. № 480-Х	0,000005; 0,0001	0,05	-	0,00026	0,0003 [*]	0,00028
35	Ni, мг/л	ICP-MS, св. № 480-Х	0,002	0,1	0,01	0,00358	0,0003 [*]	0,0066
36	Co, мг/л	ИНАА, НСАМ 273-Г; ICP-MS, св. № 480-Х	0,00001; 0,0001	0,1	0,01; (0,005 ^{**})	0,00039	0,0002 [*]	0,00039
37	Ti, мг/л	ICP-MS, св. № 480-Х	0,002	-	-	0,0174	0,01	0,001
38	Cr _{общ.} , мг/л	ИНАА, НСАМ 273-Г; ICP-MS, св. № 480-Х ИБ МУК 4.1.1513-03	0,00003; 0,002; 0,008			0,00303	0,001 [*]	0,0002
39	Cr (6), мг/л			0,05	0,02	-	-	-
40	Cr (3), мг/л			0,5	0,07	-	-	-
41	V, мг/л	ICP-MS, св. № 480-Х	0,002	0,1	0,001	0,00134	0,0009 [*]	0,0019
42	Sn, мг/л	ICP-MS, св. № 480-Х	0,0002	-	-	0,00039	0,0005 [*]	0,00081
43	Mo, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; ICP-MS, св. № 480-Х	0,0008; 0,0002	0,25	0,0012	0,00175	0,001 [*]	0,01
44	Be, мг/л	Люм., ГОСТ 18294-89 ICP-MS, св. № 480-Х	0,00005; 0,0001	0,0002	0,0003	0,00019	-	6*10 ⁻⁷
45	Ba, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; ICP-MS, св. № 480-Х	0,003; 0,0002	0,1	0,74; (2 ^{**})	0,0183	0,01 [*]	0,021
46	Zr, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; ICP-MS, св. № 480-Х	0,01; 0,0002	-	0,07	0,0012	-	0,000026
47	Mn, мг/л	ИБ, МУ 31-10/04-04 ICP-MS, св. № 480-Х	0,005 0,0002	0,1	0,01; (0,05 ^{**})	0,0545	0,0082	0,0004

48	W, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; ICP-MS, св. № 480-Х	0,0007; 0,0001	0,05	0,0008	-	-	-
49	Sb, мг/л	ИНАА, НСАМ 273-Г; ICP-MS, св. № 480-Х ИБ, МУ 31-10/04-04	0,00003; 0,0001 0,0001	0,05	-	0,00068	0,001 [*]	0,00033
50	Au, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ ICP-MS, св. № 480-Х	8·10 ⁻⁷ ; 0,00005	-	-	5,3·10 ⁻⁶	2·10 ^{-6*}	11·10 ⁻⁶
51	Se, мг/л	ICP-MS, св. № 480-Х	0,005	0,01	0,0016	0,00072	0,0002 [*]	0,00009
52	Sc, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; ICP-MS, св. № 480-Х	0,000002; 0,002	-	-	0,00007	0,000004 [*]	<0,000004
53	Cs, мг/л	ИНАА, НСАМ 273-Г; ICP-MS, св. № 480-Х	0,00002; 0,00005	-	1	0,00026	0,00002 [*]	0,0003
1	2	3	4	5	6	7	8	9
54	La, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; ICP-MS, св. № 480-Х	0,000003; 0,00005	-	-	0,00067	0,0002 [*]	0,0000034
55	Ce, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; ICP-MS, св. № 480-Х	0,00006;	-	-	-	-	-

			0,00005					
56	Nd, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; ICP-MS, св. № 480-X	0,0006; 0,00005	-	-	-	-	-
57	Sm, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; ICP-MS, св. № 480-X	0,000005; 0,00005	0,024	-	-	-	-
58	Gd, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; ICP-MS, св. № 480-X	0,0008; 0,00005	-	-	-	-	-
59	Eu, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; ICP-MS, св. № 480-X	0,000005; 0,00005	-	-	-	-	-
60	Tb, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; ICP-MS, св. № 480-X	0,00005 ;? 0,00005	-	-	-	-	-
61	Yb, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; ICP-MS, св. № 480-X	0,000008; 0,00005	-	-	-	-	-
62	Lu, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; ICP-MS, св. № 480-X	0,000002; 0,00005	-	-	-	-	-
63	Hf, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; ICP-MS, св. № 480-X	0,000002; 0,00005	-	-	-	-	-
64	Ta, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; ICP-MS, св. № 480-X	0,000009; 0,00005	-	-	-	-	-

65	Th, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; ICP-MS, св. № 480-X	0,000006; 0,00005	-	-	0,00024	0,0001*	4*10 ⁻⁷
66	U, мг/л	ИНАА, СП ТПУ-2ЯФ; ICP-MS, св. № 480-X	0,00003; 0,00005	-	-	0,00131	0,00004*	0,0033
67	Ra, мг/л			-	-	4,6·10 ⁻¹⁰	3,5*10 ⁻¹⁰ *	1*10 ⁻¹⁰
68	Pb, мг/л	ICP-MS, св. № 480-X	0,00005	0,0001	-	-	-	-
69	Te, мг/л	ICP-MS, св. № 480-X	0,002	0,01	0,0028	-	-	-
70	Nb, мг/л	ICP-MS, св. № 480-X	0,0001	0,01	-	0,00045	-	0,000015
71	Ga, мг/л	ICP-MS, св. № 480-X	0,0002			0,00037	0,00009*	0,00003
72	сух.о., мг/л	Г, ГОСТ 18164-72	0,1	1000	-	-	-	-
73	O ₂ , мг/л	Т,РД 52.24.432-205	0,05	2	-	-	-	-
74	S ²⁻ , м/л	Т, Ун.мет.ан.,1973		0,003	0,005; 0,0005 для олиготроф. водоёмов	-	-	-
75	Фенол, мг/л	Ф, Ун.мет.ан.,1973		0,25	0,001	-	-	-
76	Нефтепро- дукты, мг/л	Ф, Ун.мет.ан.,1973		0,1	0,05; (0,05**)	-	-	-
77	C ₆ H ₆ , мг/л				0,5			

Из сопоставительного рассмотрения чувствительностей методик анализа с кларками компонентов в различных водах следует, что используемые в настоящее время методики анализа вод по ряду компонентов (селен, бериллий, галлий, ниобий, торий, радий) имеют чувствительность определения меньше кларковых содержаний их в водах, а по серебру, кадмию, мышьяку, сурьме, хрому и ртути – одного порядка. Для анализа разных типов вод необходимо использовать методы

(методики), позволяющие определять 0,1 долю их кларкового содержания компонентов.

При определении концентрации компонента, близкой к пределу обнаружения, разность значений сигналов ($X - X_{фон}$) очень незначительна, измерить ее трудно. В этом случае надо пользоваться особо точными, тщательно выверенными приборами. Поверка приборов осуществляется в центрах метрологии и стандартизации. И все же наблюдается большой разброс результатов измерений. Если взятые для анализа пробы достаточно однородны, то в первом приближении разброс результатов измерений зависит только от приборов. Тогда при помощи методов математической статистики можно оценить измеримое значение разности полезного сигнала и сигнала фона.

Понятно, что при измерении концентраций, близких к пределу обнаружения метода, получают очень большие погрешности определения, которые быстро увеличиваются с приближением концентрации к этому пределу. Но если искомая концентрация примерно на один порядок больше данного предела, то погрешности уже мало зависят от концентрации.

Следовательно, надо выбирать метод, имеющий предел обнаружения содержания компонента в воде, по крайней мере, в 10–15 раз превышающий измеряемые концентрации. Если чувствительность метода недостаточно высока, используют концентрирование. Наметив подходящие по чувствительности методы, следует остановить свой выбор на приемлемом методе.

В настоящее время чувствительность аналитических определений резко возрастает в связи с использованием компьютеризации методов анализа, устраняющих субъективность оценки их результатов. Перспективно применение квантовых усилителей, отличающихся низким уровнем шумов. Вообще, ослабление фона, и в особенности уменьшение колебаний интенсивности фона во время измерений, – один из продуктивных путей увеличения чувствительности аналитических методов.

1.4. Селективность и специфичность аналитического метода

Селективность и специфичность – параметры качества аналитического метода, отражающие степень влияния матричного материала пробы на результаты анализа по данной методике. Выражаются они чувствительностью метода к определяемым компонентам воды.

Понятия селективности и специфичности часто используют как качественные. Так, например, хромато-масс-спектрометрия в анализе

смесей органических соединений сложного состава более селективна, чем хроматография. Один пик на хроматограмме метода хроматографии может соответствовать нескольким соединениям, каждое из которых дает индивидуальный пик в методе хромато-масс-спектрометрии.

1.5. Безопасность и стоимость метода анализа

Безопасность метода анализа – важный, но плохо определяемый параметр качества, в качестве которого может выступать стоимость мероприятий для обеспечения условий безопасной работы.

Стоимость – важный параметр качества аналитического метода. Она может быть выражена в денежных или трудовых затратах. На стоимость метода анализа влияют его продолжительность, амортизация и стоимость аппаратного оформления метода, затраты энергии и реактивов. Оптимальная стоимость данного метода является его характеристикой в сопоставлении со стоимостью других аналитических методов.

Вопросы

1. Какими параметрами характеризуется качество химического анализа?
2. Какой смысл вкладывается в понятия «точности, правильности, прецизионности» результатов анализа?
3. В чем состоит различие между понятиями «прецизионность воспроизводимости» и «прецизионность повторяемости» результатов анализа?
4. Какие требования предъявляются к отбору проб воды для анализа?
5. В чем состоит различие между пределом обнаружения и чувствительностью аналитического метода?
6. Ошибки методов анализа, их учёт при обработке результатов анализа вод.
7. Чувствительность методики анализа. Примеры величины чувствительности C_{min} компонентов вод в разных методах анализа.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ВОД

В современном научном мире воду принято анализировать химическими, физико-химическими, физическими и микробиологическими методами. Известные методы анализа вод делятся на 4 класса и ряд подклассов (табл. 6).

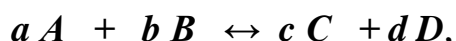
Таблица 6

Классификация методов анализа вод

Классы методов анализа	Подклассы методов анализа	Методы анализа
Химический		Объёмный (титриметрический)
Физико-химические	Оптические, спектрометрические	Молекулярный абсорбционный анализ
		Фотометрия пламени
		Атомно-абсорбционная спектрометрия
		Атомно-эмиссионная спектрометрия
		Нейтронно-активационный анализ
	Электрохимические	Потенциометрия
		Кондуктометрия
		Полярография, инверсионная вольтамперометрия
	Хроматографические	Газовая хроматография
		Ионо-обменная хроматография
Хромато-масс-спектрометрия		
Физические	Гравиметрия	Весовой
	Радиометрия	Измерение α -, β -, γ -излучения
	Масс-спектрометрия	Хромато-масс-спектрометрия; ICP-MS
Микробиологические		

2.1. Химический (объёмный метод анализа)

Суть метода. К пробе воды, содержащей определяемое вещество (аналит) A , прибавляют реактив B (титрант), реагирующий с веществом A по уравнению:



где a , b , c , d – стехиометрические коэффициенты.

При этом определяемое вещество A переходит в продукт реакции, например, в осадок или в комплексное соединение.

В *объёмном анализе* количество аналита, вступившего в реакцию, определяется по *объёму* прибавленного раствора титранта, концентрация которого известна заранее.

Для количественных расчётов реагентов [20] используют такую характеристику элементов (для атомов) или веществ (для молекул), как их *эквиваленты*, или *молярные массы эквивалентов*. За единицу эквивалента принята массовая доля самого лёгкого элемента – водорода – в его соединении, т.е. 1 моль атомарного водорода. Тогда *эквивалент элемента или вещества* приравнивается к его массе, замещающей или соединяющейся с количеством вещества в 1 моле атомарного водорода. Масса одного эквивалента элемента называется *молярной массой (g) его эквивалента (эквивалентной массой)*.

Формулировка **«массы реагирующих веществ относятся между собой как их эквивалентные массы»** получила название **закона эквивалентов** [20].

Закон эквивалентов был открыт в результате работ И. Рихтера (1792–1800) [21]: *«все вещества реагируют в эквивалентных отношениях. Эквивалентом называют реальную или условную частицу вещества, которая может замещать, присоединять, высвободить или быть каким-либо другим способом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях, или одному электрону в окислительно – восстановительных реакциях»*.

Концентрацию растворов в объёмном анализе выражают обычно числом *грамм-эквивалентов* вещества в одном литре раствора (г-экв/л). Это число называется *нормальностью* раствора (*N* или *n*).

Грамм-эквивалент компонента воды – это количество компонента в граммах, эквивалентное одному грамм-иону водорода в реакциях кислотно-основных или обмена или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Грамм-эквивалент компонента воды или его эквивалент определяется по формуле:

$$\text{Э}_{\text{г-экв}} = \frac{M.в.}{z},$$

где Э – эквивалент компонента воды, г-экв,

M.в. – молекулярный вес компонента воды,

z – число электронов, принимающих участие в реакции окислительно – восстановительной или число протонов, участвующих с компонентом воды в реакциях обмена или кислотно-основных.

В табл. 7 приведены величины эквивалентов некоторых компонентов вод.

Таблица 7

Величины эквивалентов компонентов вод

Компонент	HCO_3^-	CO_3^{2-}	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Fe^{3+}
Э, г-экв	61	60 ^{*)}	35,5	48	62	20	12,2	23	39	18,6

*) в реакции перевода CO_3^{2-} в HCO_3^- .

Формулы для вычисления в объёмном анализе

В объёмном методе действует закон эквивалентов, который можно сформулировать и так: «*Вещества реагируют в эквивалентных количествах*». Другими словами, сколько эквивалентов определяемого компонента (**A**) находится в пробе воды (N_A , г-экв/л · V_A , л = $N_A \cdot V_A$, г-экв), столько эквивалентов реактива (**B**) с ним вступит в реакцию ($N_B \cdot V_B$, г-экв). Таким образом, закон эквивалентов можно представить равенством

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B, \quad (1)$$

 проба титрант

где N_A – концентрация определяемого компонента, г-экв/л;

V_A – объём пробы, л;

N_B – концентрация титранта, г-экв/л;

V_B – объём титранта, л.

Неизвестную, анализируемую концентрацию компонента воды (**A**) находят в необходимой размерности:

$$N_A, \text{ г-экв / л} = (N_B \cdot V_B) / V_A, \quad (2)$$

$$C_A, \text{ г/л} = (N_B \cdot V_B) \cdot (\text{Э})_A / V_A, \quad (3)$$

$$C_A, \text{ мг/л} = (N_B \cdot V_B) \cdot (\text{Э})_A \cdot 10^3 / V_A. \quad (4)$$

Процесс добавления реактива (**B**), известной концентрации, к пробе с компонентом (**A**), неизвестной концентрации, называется *титрованием*. Название произошло от слова «*титр*», обозначающего концентрацию реактива (**B**) по компоненту (**A**). *Титр раствора реактива (B)* – это число граммов компонента (**A**), которое прореагирует с одним мл раствора *реактива (B)*. Выражение концентрации через титр раствора в настоящее время применяют редко, но термины, являющиеся производными этого слова, сохранили свое значение. Раствор реактива

точно известной концентрации называется *рабочим титрованным* раствором, или просто *рабочим* раствором, или *стандартным* раствором.

Концентрацию раствора по какому-либо компоненту, выраженную числом молей компонента в 1 л раствора называют *молярной* (моль/л), а числом миллимолей компонента в 1 л раствора – *миллимолярной* (ммоль/л).

В титриметрическом (объёмном) методе анализа часто используют *индикаторы* – вещества, которые указывают на окончание реакции, изменяя цвет раствора.

Недостатки титриметрического анализа:

1. Добавление многочисленных реактивов для создания среды титрования;
2. Визуальная, субъективная оценка окончания реакции титрования;
3. Расчёт по формуле содержания компонента в пробе воды.

С развитием науки и техники аналитического оборудования вышеперечисленные недостатки в настоящее время устранены созданием автоматического титратора с компьютерным управлением (рис.2).



Рис. 2. Автоматический титратор фирмы METTLER TOLEDO

Автоматический титратор применим для выполнения титрования до конечной заданной величины рН или заданной величины mV. Чаще всего автоматический титратор используется в анализе для определения содержания кислот или щелочей.

Достоинства титриметрического анализа:

1. Быстрота определения – после выполнения титрования определение закончено;
2. Использование различных типов химических реакций (образование нерастворимых соединений, окрашенных комплексов).

Титриметрический метод широко используется при анализе вод на содержание ряда компонентов в стационарных лабораториях и в полевых условиях при определении быстроменяющихся компонентов вод (CO_2 свободной, CO_3^{2-} , HCO_3^- , о.ж., Ca^{2+} , Mg^{2+}) [18].

Примеры титриметрического анализа воды

Пример 1. Определение щелочности и кислотности воды

Показатели щелочности и кислотности воды входят в нормативные документы качества производственных вод.

1. Определение щелочности воды [20, С. 66], [71]

Щелочность воды характеризуется её компонентами, вступающими в реакцию с сильными кислотами, т.е. с H^+ – ионами. *Щелочность воды* равна количеству H^+ -иона в мг-экв/л, которое вступает в реакцию с компонентами анализируемой воды.

Различают *общую щелочность* (в интервале $\text{pH} \geq 4,5$) и *свободную щелочность* (в интервале $\text{pH} \geq 8,3$) (рис. 3). Количество раствора сильной кислоты, израсходованное до достижения $\text{pH} 8,3$, эквивалентно *свободной щёлочности* (*Св. щёл.*); количество, необходимое для достижения $\text{pH} 4,5$, эквивалентно *общей щёлочности* (*Об. щёл.*).

Общая щёлочность природных вод обуславливается анионами слабых кислот: HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_3SiO_4^- , H_2BO_3^- и другими анионами, гидролизующимися с образованием ионов OH^- . В сероводородных водах заметное значение в щелочности воды приобретает гидросульфидный ион (HS^-), а в нефтяных водах – ионы органических кислот. В водах обычного состава щелочность образована в основном анионами угольной кислоты (HCO_3^- , CO_3^{2-}) и величина pH ограничивается буферной системой $\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^- - \text{CaCO}_3$ в пределах $4,0 > \text{pH} < 9,0$. Конечную точку титрования можно находить визуально или электрометрически (рис. 3). Электрометрическое титрование рекомендуется при анализе загрязнённых, цветных вод. Силикат-, фосфат-, борат-, сульфид-ионы, ионы гуминовых и других слабых кислот титруются вместе с карбонат- и гидроксил-ионами. Обычно эти ионы присутствуют в природных водах в очень малых концентрациях.

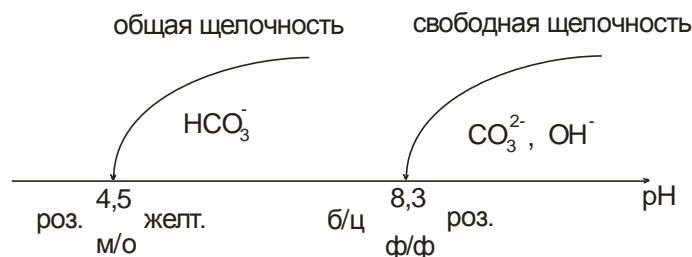


Рис. 3. Схема щелочности гидрокарбонатной воды

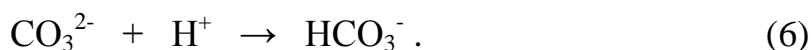
Свободная щёлочность воды обусловлена присутствием в ней ионов CO_3^{2-} , OH^- -ионов.

Определяют свободную щёлочность воды титрованием неразбавленной пробы воды 0,1 н HCl от pH более 8,3 до pH = 8,3 в присутствии индикатора фенолфталеина, меняющего свою окраску с розовой (pH более 8,3) на бесцветную (pH \leq 8,3). При этом компоненты воды, обуславливающие её свободную щёлочность, вступают в реакции с H^+ -ионом титранта HCl .

Гидроксил-ион (OH^-), присутствующий в воде и обуславливающий её свободную щёлочность, реагируя с H^+ -ионом титранта HCl , образует воду:



Карбонат-ион (CO_3^{2-}), обуславливающий свободную щёлочность воды, реагируя с H^+ -ионом титранта HCl до pH = 8,3, образует гидрокарбонат-ион (HCO_3^-):



Рассчитывают свободную щёлочность воды по уравнению:

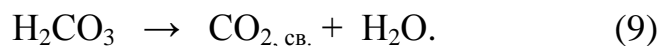
$$\text{Св.щёл., мг-экв/л} = (0,1 \cdot V_{1,В}) / V_A, \quad (7)$$

где $V_{1,В}$ – количество HCl , пошедшее на титрование CO_3^{2-} -иона, мл.

Общая щёлочность воды обусловлена присутствием в ней ионов HCO_3^- и ионов, обеспечивающих свободную щёлочность воды.

Определяют общую щёлочность воды титрованием неразбавленной пробы воды 0,1 н HCl от pH более 3,75–4,5 до pH = 3,75–4,5 в присутствии индикатора метилоранжа, меняющего свою окраску от жёлтой (pH менее 3,75–4,5) до розовой (pH = 3,75–4,5). При этом компоненты воды, обуславливающие общую щёлочность воды, вступают в реакции

с H^+ -ионом титранта HCl по уравнениям (5, 6, 8, 9). Гидрокарбонат-ион, реагируя с H^+ -ионом титранта HCl , образует нестойкую угольную кислоту, которая разлагается на $CO_{2, св.}$ и воду:



Рассчитывают общую щёлочность воды по уравнению

$$Общ.щ.л., мг-экв/л = (0,1 \cdot V_B) / V_A. \quad (10)$$

Содержание *гидрокарбонат-иона* в воде рассчитывают по уравнению (11), вычитая из величины общей щёлочности величину свободной щёлочности.

$$C_{HCO_3^-}, мг/л = (Общ.щ.л. - Св.щ.л.) \cdot 61. \quad (11)$$

2. Определение кислотности воды [20, С. 61– 66]

Кислотность воды характеризуется компонентами, вступающими в реакцию с сильными щелочами, т.е. которые реагируют с OH^- -ионами. *Кислотность* воды равна количеству OH^- -иона в мг-экв/л, которое реагирует с компонентами воды. Различают *общую кислотность*, начинающуюся с $pH \leq 8,3$, и *свободную кислотность*, начинающуюся с $pH \leq 3,75 \div 4,5$ (рис.4). Количество титрованного раствора сильного основания, израсходованное до получения pH 4, соответствует *свободной кислотности* (*Св. кисл.*); количество, израсходованное до получения pH 8,3, соответствует *общей кислотности* (*Об. кисл.*).

В обычных природных водах кислотность в большинстве случаев зависит только от содержания свободной растворённой двуокиси углерода. Естественную часть кислотности также могут создавать гуминовые и другие слабые органические кислоты. Во всех этих случаях pH воды обычно не бывает ниже 4,5.

Некоторые промышленные сточные воды часто содержат большие количества сильных свободных кислот или их кислых солей. Эти вещества нарушают равновесие свободной CO_2 и карбонатов. В этих случаях pH воды может быть ниже 4,5.

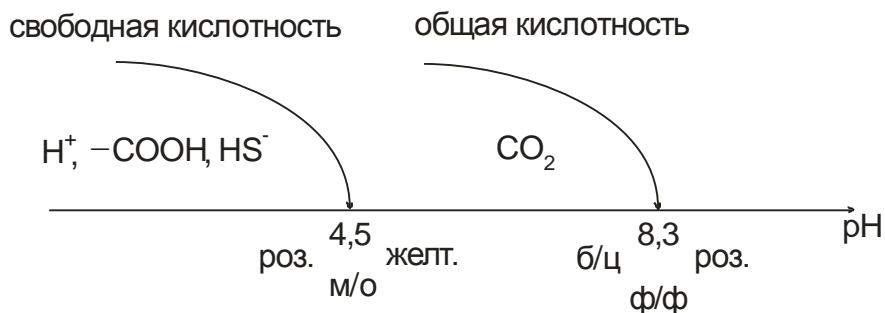
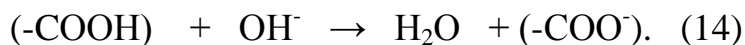
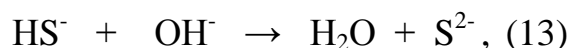
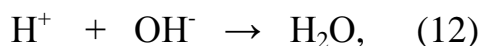


Рис. 4. Схема кислотности воды

Свободная кислотность обусловлена присутствием в ней ионов H^+ , HS^- , групп $(-COOH)$. Определяют свободную кислотность воды титрованием пробы воды 0,1 н NaOH в присутствии индикатора метилоранжа, меняющего свою окраску с розовой (pH менее 3,75–4,5) на желтую (pH \geq 3,75–4,5). При этом компоненты воды, обуславливающие её свободную кислотность, реагируют с OH^- -ионом титранта с образованием H_2O по уравнениям (12, 13, 14):

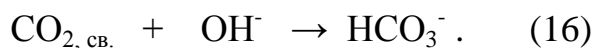


Рассчитывают свободную кислотность воды по уравнению

$$Св.кисл., мг/л = (0,1 \cdot V_B) / V_A. \quad (15)$$

Общая кислотность воды обусловлена присутствием в ней свободной углекислоты ($CO_{2,cb}$) и ионов, обеспечивающих *свободную кислотность* воды.

Определяют общую кислотность воды титрованием неразбавленной пробы воды 0,1 н NaOH от pH менее 8,3 до pH = 8,3 в присутствии индикатора фенофталеина, меняющего бесцветную окраску раствора (pH менее 8,3) на слабо-розовую (pH \geq 8,3). При этом компоненты воды, обуславливающие её общую кислотность, вступают в реакции с OH^- -ионом титранта NaOH по уравнениям (13, 14, 15, 16). Свободная углекислота ($CO_{2,cb}$), реагируя с OH^- -ионом титранта NaOH, образует гидрокарбонат-ион (ур. 16):



Рассчитывают общую кислотность воды по уравнению

$$\text{Об.кисл., мг-экв/л} = (0,1 \cdot V_{1,B}) / V_A, \quad (17)$$

где $V_{1,B}$ – количество NaOH, используемое на титрование $\text{CO}_{2, \text{св.}}$, мл.

Содержание свободной углекислоты ($\text{CO}_{2, \text{св.}}$) в воде рассчитывают по уравнению (18), вычитая из величины общей кислотности величину свободной кислотности:

$$C_{\text{CO}_{2, \text{св.}}}, \text{ мг/л} = (\text{Об.кисл.} - \text{Св.кисл.}) \cdot 44. \quad (18)$$

Цветные воды титруются до соответствующих величин pH с потенциометрическим контролем pH, а не с индикаторами.

Полевой метод определения CO_2 свободной

1. В коническую колбу помещают 50 мл анализируемой воды.
2. Добавляют 0,5 лопатки сегнетовой соли (калий-натрий виннокислый).
3. Добавляют 0,1 мл (3 капли) фенолфталеина (индикатор).

Если раствор останется б е с ц в е т н ы м, то в растворе присутствует CO_2 свободная. Раствор титруют щелочью (0,1 N NaOH) до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей 5 минут (до pH = 8,3):



Избыточная капля NaOH создаст среду с $\text{pH} \geq 8,3$, в которой фенолфталеин окрасится в бледно-розовый цвет.

$$C_{\text{CO}_2}, \text{ мг/л} = V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot 44 \cdot 1000 / 50 = V_{\text{NaOH}} \cdot 88,$$

где V_{NaOH} – объем раствора NaOH, пошедший на титрование, мл;

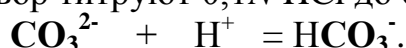
N_{NaOH} – нормальность раствора NaOH, г-экв/л; (0,1N NaOH);

44 – Э(CO_2); 50 – объем анализируемой воды, мл;

1000 – пересчетный коэффициент.

Полевой метод определения CO_3^{2-}

1. В коническую колбу помещают 50 мл анализируемой воды.
 2. Добавляют 0,1 мл (3 капли) фенолфталеина, индикатор.
- Если раствор окрасится в бледно-розовый цвет, то в нём присутствует ион CO_3^{2-} . Раствор титруют 0,1N HCl до обесцвечивания раствора.



Избыточная капля HCl создаст среду с $\text{pH} \leq 8,3$, в которой фенолфталеин обесцветится.

$$C_{\text{CO}_3^{2-}}, \text{ мг/л} = (V_{1,\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} \cdot 60 \cdot 1000) / 50 = V_{1,\text{HCl}} \cdot 120,$$

где $V_{1,\text{HCl}}$ – объем раствора HCl, пошедший на титрование CO_3^{2-} -иона, мл; N_{HCl} – нормальность раствора HCl, г-экв/л, (0,1N HCl); 60 – $\text{Э}(\text{CO}_3^{2-})$ (в данной реакции); 50 – объем анализируемой воды, мл; 1000 – пересчетный коэффициент.

Полевой метод определения HCO_3^-

1. После определения CO_3^{2-} -иона к раствору добавляют 0,1 мл метилоранжа (3 капли).

2. Раствор титруют 0,1 N HCl до перехода желтой окраски в розовую.



Избыточная капля HCl создаст среду с $\text{pH} \leq 3,75$, в которой метилоранж окрасится в розовый цвет.

$$C_{\text{HCO}_3^-}, \text{ мг/л} = (V_{\text{HCl}} - V_{1,\text{HCl}}) \cdot N_{\text{HCl}} \cdot 61 \cdot 1000 / 50 = (V_{\text{HCl}} - V_{1,\text{HCl}}) \cdot 122,$$

где V_{HCl} – объем раствора HCl, пошедший на титрование HCO_3^- -иона и CO_3^{2-} -иона, мл;

$V_{1,\text{HCl}}$ – объем раствора HCl, пошедший на титрование CO_3^{2-} -иона, мл;

N_{HCl} – нормальность раствора HCl, г-экв/л ;

61 – ЭHCO_3^- ; 50 – объем анализируемой воды, мл;

1000 – пересчетный коэффициент.

Пример 2. Определение общей жесткости (О.Ж.) воды

Жёсткость воды ([21, С. 288 – 289]; [22, С. 392–393]) отражает содержание в ней ионов кальция, магния, железа (II) и других металлов, карбонаты которых нерастворимы в воде (рис. 5) при определённых условиях. Жесткость (*Ж*, ммоль/л) воды выражают числом миллимоль эквивалентов соли (*n* в ммоль экв), содержащихся в 1 л воды:

$$Ж = \frac{n}{V} = \frac{m}{\text{Э}_{\text{соли}} \cdot V},$$

где $\text{Э}_{\text{соли}}$ – молярная масса эквивалента соли.

Поскольку в 1 г содержится 1000 мг, постольку числовое значение *Ж* больше молярной концентрации эквивалента соли $C_{\text{эк}}$ тоже в 1000 раз: $Ж = 1000 \cdot C_{\text{эк}}$.

Принято отличать жесткость, обусловленную присутствием растворимых гидрокарбонатов и называемую *карбонатной* или *временной жесткостью* $Ж_k$ от *некарбонатной* или *постоянной жёсткости* $Ж_n$, связанной с присутствием в воде солей, не разрушающихся при нагре-

вании, в первую очередь сульфатов: CaSO_4 , MgSO_4 , FeSO_4 . Тогда общая жесткость находится как сумма:

$$O.Ж. = Ж_k + Ж_n.$$

Если *O.Ж.* менее 4 ммоль/л, воду считают мягкой, от 4 до 8 – средней жёсткости, от 8 до 12 – жёсткой и более 12 – очень жёсткой. Жёсткость морской воды превышает 30 ммоль/л.

Если общая жесткость воды обусловлена в основном присутствием ионов кальция и магния, то она описывается формулой

$$O.Ж., \text{ ммоль/л} = 0,5 \cdot (C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{Mg}^{2+}}),$$

где $C_{\text{Ca}^{2+}}$ – концентрация ионов кальция в воде, ммоль/л количества вещества эквивалента (КВЭ) в пробе;

$C_{\text{Mg}^{2+}}$ – концентрация ионов магния в воде, ммоль/л количества вещества эквивалента (КВЭ) в пробе.

Для общей жесткости размерность «ммоль/л КЭВ» равноценна общепринятой ранее размерности «мг-экв/л».

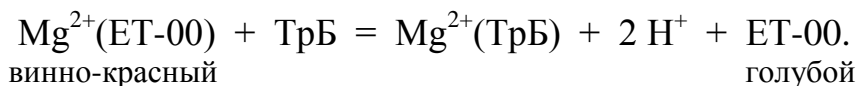
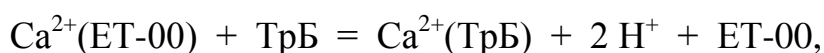
Общая жесткость может быть выражена в *немецких, английских, французских процентах*, которые больше размерности *O.Ж.*, ммоль/л КЭВ (мг-экв/л) в **K** раз.

Соответственно, **K_{нем.} = 2,8**; **K_{англ.} = 3,5**; **K_{фран.} = 5,0** [23]. Например, *O.Ж.*, нем. % = 2,8 · *O.Ж.* ммоль/л КЭВ;

$$O.Ж., \text{ англ. \%} = 3,5 \cdot O.Ж. \text{ ммоль/л КЭВ};$$

$$O.Ж. \text{ фран. \%} = 5 \cdot O.Ж. \text{ ммоль/л КЭВ}.$$

Определяют общую жесткость [24] при pH = 10, создаваемую аммиачным буфером, титрованием 0,05 н Трилоном Б (ТрБ) – (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) в присутствии индикатора ET-00 (эриохром чёрный Т) по реакциям:



В воде, не содержащей кальций и магний, ET-00 голубого цвета. Соединения кальция и магния с ET-00 винно-красного цвета. В свою очередь, трилон Б с ионами кальция и магния даёт бесцветные более прочные соединения, чем ET-00, тем самым вытесняет ET-00 из его соединений с кальцием и магнием. Титрование пробы воды трилоном Б проводят до перехода цвета из винно-красного в голубой. Определение общей жесткости трилоном Б в присутствии ET-00 возможно при сум-

марном содержании в анализируемом объеме пробы не более 0,5 мг-экв кальция и магния.

Для этого проводят *ориентировочное определение О. Ж.*

1. В коническую колбу помещают 1 мл анализируемой воды и приливают 10 мл дистиллированной воды.

2. Добавляют 0,2–0,3 мл буферного раствора ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$, pH 10).

3. Добавляют 0,5 лопатки индикатора ЕТ-00 с NaCl .

4. Раствор титруют 0,05 N раствором трилона Б до голубой окраски.

5. Рассчитывают содержание общей жесткости в воде по формуле:

$$\text{О.Ж., мг-экв/л}(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = V_{\text{ТрБ}} \cdot N_{\text{ТрБ}} \cdot 1000,$$

где $V_{\text{ТрБ}}$ – объем Тр Б, мл; $N_{\text{ТрБ}}$ – нормальность раствора Тр Б г-экв/л; 1000 - пересчетный коэффициент из г в мг.

Точное определение О. Ж.

1. В коническую колбу помещают пипеткой необходимый объем анализируемой воды, до 50 мл пипеткой приливают дистиллированную воду.

2. Добавляют 1 мл буферного раствора ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$, pH = 10).

3. Добавляют 1 лопатку индикатора ЕТ-00 с NaCl .

Медленно титруют пробу 0,05 N раствором Тр Б до перехода окраски из винно-красной через фиолетово-синюю в ярко-голубую. Замечают объем ТрБ, пошедший на титрование ионов кальция и магния в пробе,

$$\text{О.Ж., ммоль/л} = (V_{\text{ТрБ}} \cdot N_{\text{ТрБ}} \cdot 1000) / V_2,$$

где $V_{\text{ТрБ}}$ – объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, мл;

$N_{\text{ТрБ}}$ – нормальность раствора трилона Б, г-экв/л;

V_2 – объем анализируемой воды, взятый на определение О. Ж., мл;

1000 - пересчетный коэффициент.

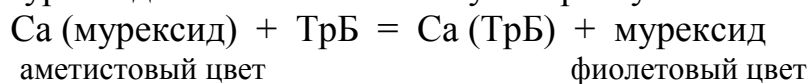
Пример 3. Определение Ca^{2+} -иона [25]

1. В коническую колбу помещают 50 мл анализируемой воды и опускают в нее кусочек бумажки Конго (примерно 1 см²). Конго красный ($\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2\text{Na}_2$) – азокраситель, в нейтральной и слабокислой среде (pH = 5,2) имеет красный цвет, в кислой среде (pH = 3) – синий цвет.

2. Добавляют по каплям 0,05 N HCl до изменения цвета бумажки Конго из красного в сиреневый (pH = 4, чтобы выделить Ca^{2+} -ион из комплексов).

3. Добавляют 20 капель 25% NaOH (или таблетку щелочной смеси).

4. Добавляют 1 лопатку мурексида – индикатор на ион кальция. В щелочной среде мурексид имеет фиолетовую окраску, а комплекс кальция с мурексидом имеет аметистовую окраску.



5. Раствор титруют каплями 0,05N ТрБ до перехода окраски из аметистового в фиолетовый.

Если на титрование пошло более 20 капель ТрБ, то исходный анализируемый раствор следует разбавить дистиллированной водой.

$$C_{\text{Ca}^{2+}, \text{мг} - \text{экв} / \text{л}} = (V_{\text{ТрБ}} \cdot N_{\text{ТрБ}} \cdot 1000) / V_2,$$

$$C_{\text{Ca}^{2+}, \text{мг} / \text{л}} = C_{\text{Ca}^{2+}, \text{мг} - \text{экв} / \text{л}} \cdot 20,$$

где $V_{\text{ТрБ}}$ – объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, мл;

$N_{\text{ТрБ}}$ – нормальность раствора трилона Б, г-экв/ л;

V_2 – объем анализируемой воды, взятый на определение Ca^{2+} , мл;

1000 – пересчетный коэффициент из г в мг; 20 – Э Ca^{2+} .

Пример 4. Определение Mg^{2+} [24]

При титриметрическом определении оценку концентрации магния в пробе проводят расчетным методом.

$$C_{\text{Mg}^{2+}, \text{мг} - \text{экв} / \text{л}} = O.Ж., \text{мг} - \text{экв} / \text{л} - C_{\text{Ca}^{2+}, \text{мг} - \text{экв} / \text{л}},$$

$$C_{\text{Mg}^{2+}, \text{мг} / \text{л}} = C_{\text{Mg}^{2+}, \text{мг} - \text{экв} / \text{л}} \cdot 12,2,$$

где 12,2 – Э Mg^{2+} .

Пример 5. Определение Cl^- [26]

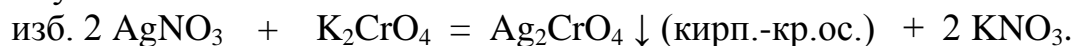
1. В коническую колбу помещают 50 мл анализируемой воды.

2. Добавляют 1 каплю раствора K_2CrO_4 , индикатор.

Раствор титруют 0,05 N AgNO_3 до перехода желтой окраски в бурую.



Избыточная капля AgNO_3 изменит окраску раствора из желтой в буроватую.

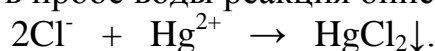


$$C_{\text{Cl}^-, \text{мг} / \text{л}} = V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3} \cdot 35,5 \cdot 1000 / 50 = V_{\text{AgNO}_3} \cdot 35,5,$$

где V_{AgNO_3} – объем раствора AgNO_3 , пошедший на титрование, мл;

N_{AgNO_3} – нормальность раствора AgNO_3 , г-экв/л ; 35,5 – Э Cl^- ;
 50 – объем анализируемой воды, мл; 1000 – пересчетный коэффициент из г в мг.

При содержаниях хлор-иона в воде менее 10 мг/л титрование пробы воды проводят 0,014 н раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии смешанного индикатора соломенного цвета при pH (3 ÷ 4), создаваемого 0,2 н H_2SO_4 . Происходящая в пробе воды реакция описывается уравнением



После завершения реакции лишняя капля $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ образует со смешанным индикатором мало диссоциирующее соединение фиолетового цвета. Титруют пробу воды 0,014 н $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в выше описанных условиях до появления слабо фиолетового окрашивания воды. Рассчитывают содержание Cl^- - иона по формуле:

$$C_{\text{Cl}^-}, \text{мг/л} = V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \cdot N_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \cdot K \cdot 35,5 \cdot 1000 / 100 = V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \cdot K \cdot 5,$$

где $V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$ – объем раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, пошедший на титрование, мл;

$N_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$ – нормальность раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, г-экв /л;

K – коэффициент, приводящий используемый титрант $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ к нормальности 0,014;

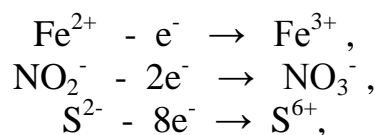
35,5 – Э Cl^- ; 100 – объем анализируемой пробы воды, мл;

1000 – пересчетный коэффициент из г в мг.

Титриметрический метод применяется также в анализе вод на содержание растворенных органических веществ (фульво- и гуминовых кислот, общего углерода), при оценке таких показателей, как химическое поглощение кислорода (ХПК), перманганатная окисляемость, и при оценке биохимического потребления кислорода (БПК).

Пример 6. Определение окисляемости компонентов вод [20, 72, 73]

Окисляемость характеризует наличие в воде компонентов, вступающих в реакцию с окислителями. Количество кислорода, эквивалентное количеству расходуемого окислителя, называется *окисляемостью*. Некоторые присутствующие в воде компоненты способны окисляться. Например,



Так как в процессе окисления участвуют электроны, то используемые окислители эквивалентны кислороду (универсальному окислителю). Размерностью концентрации окисляемости вод является «кисло-

родный эквивалент» – мгО/л. Окисляемость компонентов вод выражается в мгО/л и соответствует количеству кислорода, необходимого для окисления компонентов вод (в основном органической составляющей вод, а также Fe^{2+} , S^{2-} и др. неорганических соединений, окисляющихся при определении). «Общая окисляемость» $O_{\text{к общ.}}$ – это кислородный эквивалент всех органических $O_{\text{к орг.}}$ и неорганических $O_{\text{к неорг.}}$, за исключением хлорид-ионов, веществ, окисляющихся в условиях проведения определения. «Окисляемость с поправкой» ($O_{\text{к орг.}}$) – это кислородный эквивалент только органических окисляющихся веществ. Находят $O_{\text{к орг.}}$ вычитанием из величины «общей окисляемости» ($O_{\text{к общ.}}$) величин кислородных эквивалентов, присутствующих в пробе нитритов, сульфитов, сульфидов, железа (2+) и т. п. ($O_{\text{к неорг.}}$).

$$O_{\text{к орг.}} = O_{\text{к общ.}} - O_{\text{к неорг.}}$$

где $O_{\text{к неорг.}} = \sum C_i \cdot P_i$,

C_i – концентрация i -того компонента в воде, выраженная в мг/л;

P_i – коэффициент пересчёта концентрации из размерности мг/л в мгО/л для i -того компонента, например, см. табл. 8 .

Таблица 8

Коэффициенты пересчёта концентраций окисляющихся компонентов вод из мг/л в мгО/л.

Компонент	1 мг/л Fe^{2+}	1 мг/л NO_2^-	1 мг/л H_2S
K_i , мгО/л	0,14	0,35	0,47

Проводится определение окисляемости компонентов вод двумя методами: окислением перманганатом калия (KMnO_4) (метод Кубеля), при этом определяется «перманганатная окисляемость» и окислением бихроматом калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), при этом определяется «бихроматная окисляемость». Бихроматную окисляемость называют часто «химическим поглощением кислорода» (ХПК).

1. **Определение перманганатной окисляемости** [72] вод основано на реакциях окисления ионом перманганата MnO_4^- , в котором марганец имеет валентность (7+). Индикатором является сам ион марганца, который меняет свою окраску в зависимости от валентности: Mn (7+) — розовый, Mn (4+) — бурый, Mn (2+) – бесцветный. Окисление может происходить как в кислой, так и в щелочной (или нейтральной) среде. Определение перманганатной окисляемости пресных и маломинерализованных вод проводится в кислой среде, а для минеральных вод с высо-

ким содержанием хлор-иона (более 300 мг /л) — в щелочной среде [27] (ГОСТ 23268.12-78).

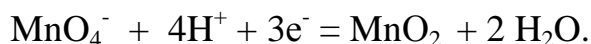
При окислении в кислой среде Mn (7+), входящий в состав KMnO₄, восстанавливается в катионы Mn(2+). Понижение валентности марганца на 5 единиц видно из уравнения



В данной реакции эквивалент марганца равен

$$\text{Э KMnO}_4 = \text{М.в. KMnO}_4 / z = 158,03 / 5 = 31,61 \text{ г.}$$

При окислении в щелочной или нейтральной среде Mn (7+) восстанавливается до Mn(2+), причем образуется двуокись марганца (MnO₂) (точнее ее гидрат MnO(OH)₂), выпадающая в виде бурого осадка. Изменения, происходящие с ионом MnO₄⁻, соответствуют уравнению



Величина Э KMnO₄ будет другой, а именно:

$$\text{Э KMnO}_4 = \text{М.в. KMnO}_4 / z = 158,03 / 3 = 52,68 \text{ г.}$$

Нормальный окислительно–восстановительный потенциал пары MnO₄⁻/Mn²⁺ в кислой среде (+1,51 В) гораздо выше, чем нормальный окислительно–восстановительный потенциал пары MnO₄⁻/MnO₂ в щелочной среде (+0,59 В). Следовательно, окислительная активность перманганата в кислой среде несравненно выше, чем в щелочной среде.

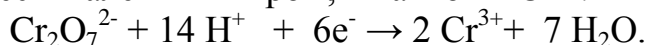
В кислой среде хлор–ион при концентрациях более 300 мг/л будет окисляться MnO₄⁻ и завышать величину перманганатной окисляемости анализируемой воды, а в щелочной среде не будет мешать.

Перманганатную окисляемость (*П. ок.*) пресных вод определяют по Кубелю методом обратного титрования пробы после окисления органических веществ в 100 мл пробы точно известным количеством перманганата калия в сернокислой среде при кипячении пробы в течение 10 минут с последующим титрованием 0,01N раствором KMnO₄ избытка щавелевой кислоты. Щавелевая кислота точно известной концентрации и количества вводится для устранения избытка непрореагировавшего первоначально добавленного перманганата-окислителя. Рассчитывают перманганатную окисляемость вод по формуле:

$$\text{П.ок., мг/л} = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,01 \cdot 8 \cdot 1000}{V} = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 80}{V},$$

где *a* – объем 0,01 н. раствора KMnO₄, израсходованного на титрование пробы, мл; *b* – объем 0,01 н. раствора KMnO₄, израсходованного на титрование холостой пробы, мл; *k* – поправочный коэффициент к нормальности раствора KMnO₄; *V* – объем пробы, взятой для анализа, мл; 8 – эквивалент кислорода.

2. **Определение окисляемости вод бихроматным методом (ХПК)** [73] основано на реакции окисления, производимой бихромат-ионом $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Окисляющее действие его обусловлено переходом анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, содержащих шестивалентный хром, в катионы Cr^{3+} .



Из этого уравнения видно, что если для окисления применяют бихромат калия, то

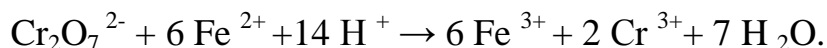
$$\text{ЭК}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{М.в. } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / z = 294,2 / 6 = 49,03 \text{ г.}$$

Поскольку восстановление $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в ионы Cr^{3+} происходит с затратой ионов H^+ , то окисление бихроматом проводят в кислой среде. Окислительный потенциал пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2 \text{Cr}^{3+}$ (+1,36В) практически равен потенциалу пары $\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-$ (1,36В) и несколько ниже, чем пары $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ (+1,51В). Это обстоятельство весьма важно в том отношении, что позволяет титровать бихроматом в присутствии хлор-ионов, не боясь окисления им ионов хлора. Однако при кипячении бихромат окисляет Cl^- в Cl_2 .

Определение окисляемости вод бихроматным методом *не применимо* для минеральных вод с большим содержанием Cl^- и при анализе вод с окисляемостью менее 20 мгО/л.

Определение окисляемости вод бихроматным методом проводится окислением восстанавливающихся веществ (органических и неорганических) в 20 мл пробы воды точно известным количеством бихромата в сернокислой среде при кипячении в течение 2-х часов с последующим титрованием избытка бихромата-окислителя солью Мора, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в присутствии индикатора N – фенилантралиновой кислоты.

При титровании не прореагировавшего $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ солью Мора происходит реакция:



Избыточная капля Fe^{2+} меняет окраску индикатора до красно-фиолетовой.

$$\text{ХПК, мг О/л} = \frac{(a-b) \cdot k \cdot 0,25 \cdot 8 \cdot 1000}{V} = \frac{2000 \cdot (a-b) \cdot k}{V},$$

где a – объем 0,01 н. раствора соли Мора, израсходованной на титрование холостой пробы, мл; b – объем 0,01 н. раствора соли Мора, израсходованной на титрование пробы, мл; k – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора соли Мора к точно 0,25 н.; V – объем пробы, взятой для анализа, мл; 8 – эквивалент кислорода.

Пример 7. Определение гуминовых кислот и фульвокислот [20].

Гуминовые и фульвокислоты определяют из одного литра профильтрованной, не консервированной пробы воды. После упаривания анализируемой пробы до 100 мл из нее выделяют при $pH=1$ осадок гуминовых кислот (г.к.) и фильтрат фульвокислот (ф.к.). Титрованием выделенных кислот бихроматом в присутствии индикатора N-фенилантрапиновой кислоты определяют ХПК, мгО/л, пошедшие на окисление, соответственно, гуминовых и фульвокислот. Приближенное содержание углерода гуминовых кислот и фульвокислот рассчитывают по формулам:

$$C_{\text{углерод г.к.}, \text{ мг/л}} = 3/8 \cdot \text{ХПК}_{\text{г.к.}, \text{ мгО/л}},$$

$$C_{\text{углерод ф.к.}, \text{ мг/л}} = 3/8 \cdot \text{ХПК}_{\text{ф.к.}, \text{ мгО/л}}.$$

Приближенное содержание гуминовых кислот и фульвокислот рассчитывают по формулам:

$$C_{\text{г.к.}, \text{ мг/л}} = 1,7 \cdot C_{\text{углерод г.к.}, \text{ мг/л}},$$

$$C_{\text{ф.к.}, \text{ мг/л}} = 2,2 \cdot C_{\text{углерод ф.к.}, \text{ мг/л}}.$$

Пример 8. Определение БПК (биохимического потребления кислорода) [22, с. 393], [28]

Биохимическая потребность в кислороде (БПК) определяет расход кислорода на разложение органических веществ путём окисления бактериями и обусловлено наличием в анализируемой воде микробов, потребляющих кислород и органическое вещество в своём развитии. Определяется БПК по изменению концентрации кислорода в воде «до» и «после» её выдержки в темноте при 20°C в течение 5 суток или 20 суток. При описании качества воды используют величины БПК₅ – биохимическое потребление кислорода микроорганизмами в течение 5 дней и БПК₂₀ – биохимическое потребление кислорода микроорганизмами в течение 20 дней. По величине БПК судят о степени загрязнения воды:

- вода с БПК до 30 мг/л считается практически чистой,
- вода с БПК = (30–80) мг /л – слабо загрязнённой и
- вода с БПК > 80 мг О/л – сильно загрязнённой.

Определение БПК₅ проводят по методике [28].

Анализируемую, профильтрованную воду в количестве 0,5 л помещают в сосуд для аэрирования. Проба аэрируется в течение 5–7 минут. Затем при помощи сифона воду из колбы разливают в 4 склянки так, чтобы в них не осталось пузырьков воздуха. В двух склянках опре-

деляют исходное содержание кислорода по Винклеру [20, 70]. На две другие склянки надевают водяные заторы, и в перевернутом виде склянки помещают в термостат. При 20 °С в течение пяти дней осуществляют инкубацию – биохимическое поглощение кислорода. По истечении пяти суток в склянках определяют кислород по Винклеру. Разность в содержании кислорода между исходной водой и водой после инкубации (пять суток) обозначается как **БПК₅**.

$$БПК_5, \text{мг/л} = C_{O_2, \text{исх.}} - C_{O_2, \text{последннк.}}$$

ВОПРОСЫ

1. Титриметрический метод. Закон эквивалентов. Определение Cl⁻-иона в природных водах.
2. Определение быстроменяющихся компонентов природных вод титриметрическим методом (НСО₃⁻, СО₃²⁻, СО_{2, своб.}).
3. Титриметрический метод определения общей жесткости, кальция и магния в природных водах.
4. Определение перманганатной и бихроматной окисляемости вод титриметрическим методом.
5. Титриметрический метод определения фульвокислот и гуминовых кислот.
6. Определение щелочности и кислотности природных вод.
7. Определение биохимической потребности кислорода природных вод.

2.2. Физико-химические методы анализа

2.2.1. Оптические (спектрометрические) методы анализа

[29, С. 15–109; 30, С. 53–220; 46, С. 198–276; 38, С. 5–16; 20, С. 244–245]

Известна классификация методов анализа, основанная на взаимодействии определяемого компонента с электромагнитными колебаниями (со светом) и измерении поглощения или испускания различных длин волн электромагнитного спектра компонентом или его соединением. Вспомним параметры электромагнитных колебаний, играющих существенную роль в методах анализа.

Электромагнитный спектр состоит из нескольких различных «типов» излучения, включая *гамма-излучение, ультрафиолетовое, видимое и инфракрасное излучения*, а также *радиоволны* (рис. 5, табл. 22). Типы излучения различаются по своим *длинам волн* (расстояние между двумя соседними гребнями волн) и по своим *частотам* (числу волн, проходящих через данную точку в единицу времени). Гамма-излучение охва-

тывает диапазон 10^{-5} – 10^{-3} нм; ультрафиолетовая (УФ) область ~10–380 нм; инфракрасная (ИК) область 750– 10^5 нм; видимый свет, используемый в наиболее распространенных методах анализа, занимает узкую область 380–750 нм.

Излучение состоит из потока дискретных частиц (квантов света, или фотонов), движущихся со скоростью света.

Фотон – материальная частица с определенной массой и импульсом, отклоняющаяся от прямолинейного пути под действием силы тяжести, но в отличие от других материальных тел движущаяся только со скоростью света.

Каждый фотон обладает энергией, связанной с его массой и частотой или длиной волны соотношением:

$$E = mc^2 = h\nu \text{ или } E = hc / \lambda ,$$

где E – минимальная (элементарная) энергия электромагнитного излучения данной частоты (квант энергии);

h – постоянная Планка, равная $6,624 \cdot 10^{-27}$ эрг·с = $6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с = $4,1 \cdot 10^{-15}$ эВ·с;

$c = \lambda/\nu$ – скорость света, $3 \cdot 10^{10}$ см/с;

λ – длина волны, см; ν – частота, Гц.

Отсюда следует, что энергия электромагнитного излучения находится в прямой зависимости от его частоты. С увеличением частоты излучения возрастает и его энергия (с увеличением длины волны излучения его энергия падает) Излучения, соответствующие различным областям спектра, характеризуются *разными длинами волн (и частотами)*. Поэтому эти излучения должны иметь разные энергии.

Поток фотонов с одинаковой частотой называют *монохроматическим*, с разными частотами – *полихроматическим*. Обычный наблюдаемый поток излучения от раскаленных тел, в частности солнечный свет, является полихроматическим.

Некоторые обозначения и единицы, используемые для описания электромагнитного излучения, представлены в табл. 9.

Таблица 9

Параметры электромагнитного излучения

Величина и её размерность	Определение
Длина волны (λ)	

Å	Ангстрем; $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$
Мкм	Микрометр (прежнее название – микрон); $1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м} = 10^4 \text{ Å}$
Нм	Нанометр (прежнее название – миллимикрон); $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10 \text{ Å}$
Частота (ν)	
Гц	Герц (прежнее название – циклы за секунду)
см^{-1}	Волновое число: равно величине, обратной длине волны, выраженной в сантиметрах (т.е. числу волн, укладываемых на 1 см). Например, $\lambda = 10^{-3} \text{ см} \rightarrow 1000 \text{ см}^{-1}$

Основные области электромагнитного спектра показаны на рис. 5. Точные значения длин волн, отделяющих одну область от другой, достаточно произвольны. Длина волны возрастает слева направо, а частота и энергия справа налево.

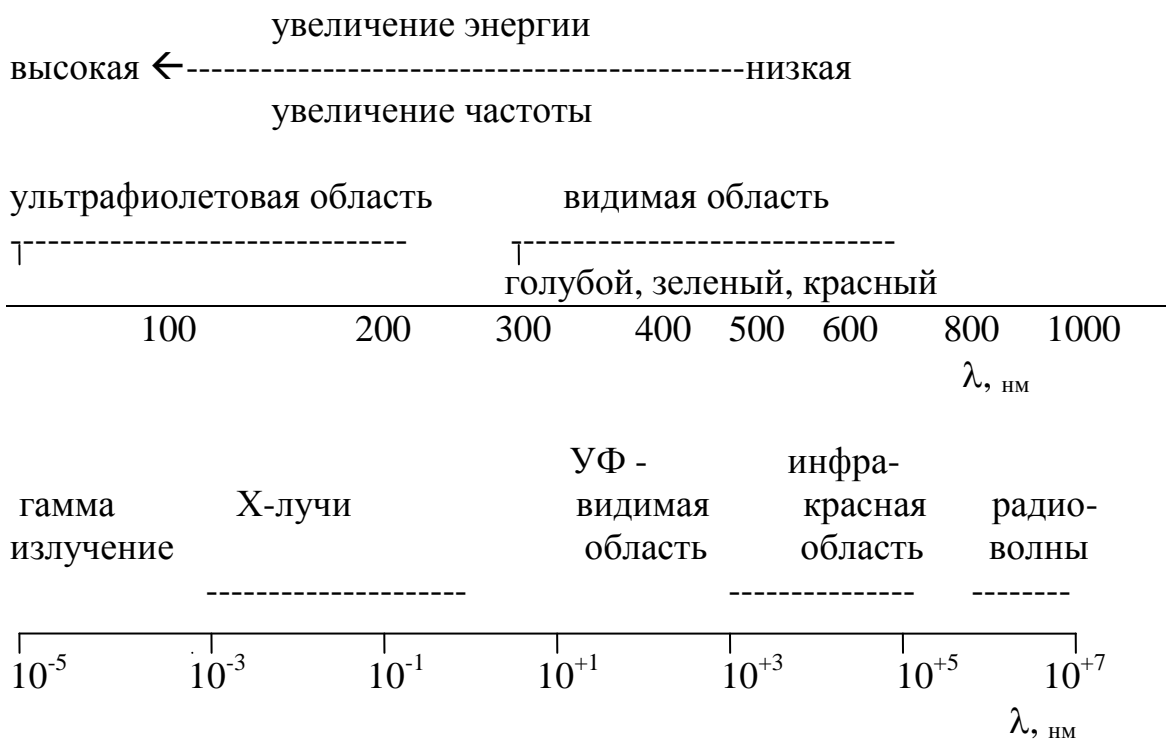


Рис.5. Электромагнитный спектр

Если анализируемый компонент вод получает дополнительную энергию (электромагнитные колебания), то в нем происходит изменение, которое фиксирует метод анализа. При постоянной величине дополнительной энергии величина изменения пропорциональна количеству исследуемого компонента вод. Методы анализа зависят от типа

взаимодействия химического компонента вод с определенной областью электромагнитных колебаний. В методах анализа различают взаимодействие атомов с электромагнитными колебаниями и взаимодействие молекул (или комплексных соединений) с электромагнитными колебаниями.

В табл. 10 приведены методы анализа в связи с характеристиками электромагнитного спектра.

Таблица 10

Электромагнитный спектр и методы анализа [29]

Переходы	Излучение	Длина волны	Частота, Гц	Энергия	Метод анализа
Ядерные	γ-Излучение	3 нм	$1 \cdot 10^{20}$	40 МДж/моль	Нейтронно-активационный
Внутренние электроны	Рентгеновское	До 30 нм	До $1 \cdot 10^{16}$	До 4 МДж/моль	Рентгеновская спектроскопия: эмиссионная, абсорбционная, флуоресцентная
Внешние электроны	Далекое УФ Ближнее УФ Видимое	» 200 нм 200–400 нм 400–800 нм	» $1,5 \cdot 10^{15}$ » $7,5 \cdot 10^{14}$ » $3,75 \cdot 10^{14}$	» 600 кДж/моль 600–300 кДж/моль 300–150 кДж/моль	Абсорбционная и эмиссионная спектроскопия в УФ- и в видимой области (спектрофотометрия и люминесценция)
Молекулярные колебания	Ближнее ИК Далекое ИК	До 2,5 мкм » 40 мкм	» $1,2 \cdot 10^{14}$ » $7,5 \cdot 10^{12}$	До 50 кДж/моль » 3 кДж/моль	Абсорбционная ИК-спектроскопия

Взаимодействие атомов с электромагнитными колебаниями в методах анализа. В данных методах анализа необходимо предварительно перевести анализируемый компонент вод в атомарное состояние.

В отсутствии внешних воздействий атом находится в *основном* состоянии, т.е. обладает наименьшей энергией. При увеличении энергии извне скорость электронов увеличивается – атом *возбуждается*. Один атом за один акт поглощает (абсорбция) или испускает (эмиссия) только один фотон с определенной энергией (частотой). Вещество состоит из множества одинаковых атомов, способных переходить на разные энергетические уровни, испуская или поглощая фотоны разных частот. Совокупность всех фотонов одной и той же частоты составляет *спектральную линию*. Совокупность всех абсорбционных или всех эмиссионных линий называют *абсорбционным* или *эмиссионным спектром*.

Методы анализа, основанные на обработке абсорбционного или эмиссионного спектра, называют, соответственно, **атомно-абсорбционным или атомно-эмиссионным анализом**.

Спектр поглощения получают, помещая исследуемое вещество в поле электромагнитного излучения, например, на пути светового потока. Для получения спектра испускания предварительно переводят атомы вещества в возбужденное состояние, что достигается подведением какого-либо вида энергии (тепловой, химической, электрической, электромагнитного излучения и т.п.). После возбуждения атомы через $10^{-9} - 10^{-7}$ секунд возвращаются в основное состояние, испуская фотоны или теплоту. В последнем случае переход будет *безызлучательным*.

Частота испускаемого или поглощаемого излучения определяется разностью энергии между электронными орбиталями ΔE :

$$\Delta E = h\nu = hc / \lambda .$$

На рис. 6 энергетические состояния атома изображены горизонтальными линиями, из которых нижняя линия отвечает основному уровню, а остальные – возбужденным; переходы из одного состояния в другой обозначены стрелками.

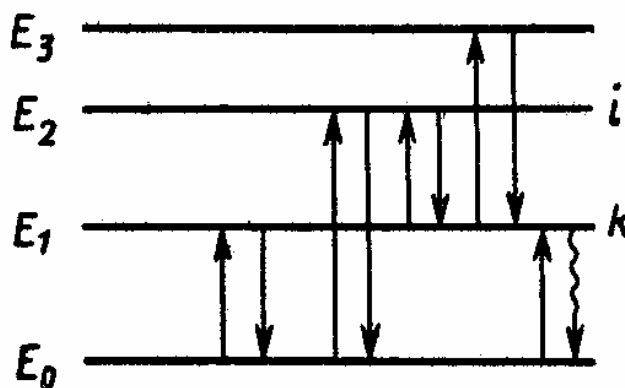


Рис. 6. Энергетические переходы в атоме

Абсолютная энергия квантовых состояний неизвестна. Энергию квантовых состояний отсчитывают от уровня, условно принятого за нулевой, от *энергии ионизации*.

Наиболее вероятны переходы с первого возбужденного уровня на основной E_0 ; соответствующие им спектральные линии называют *резонансными*. Электрон может перейти и в более высокое энергетическое состояние (E_2 , E_3 и т.д.). Возвращение его на уровень E_0 может проходить через ряд промежуточных ступеней. Поскольку интенсивность линии пропорциональна числу фотонов в секунду, то наиболее частым переходам соответствует интенсивная линия, а редким – менее интенсив-

ная. Наиболее интенсивны резонансные линии, так как вероятность перехода $E_1 \rightarrow E_0$ велика.

Для возбуждения внешних электронов достаточно $150\text{--}600$ кДж·моль⁻¹. Это энергия излучений в ультрафиолетовой области и видимой области спектра. Внешние легко возбудимые электроны называют *оптическими*, переходы с их участием дают *оптический спектр*. Энергия возбуждения внешних электронов разных элементов неодинакова. Например, для получения резонансной линии щелочных металлов (переход $E_1 - E_0$) требуется сравнительно невысокая энергия (~ 2 эВ, длины волн лежат в видимой области), для неметаллов эта энергия существенно больше (~ 5 эВ, длины волн лежат в УФ-области). Чем больше внешних электронов, тем больше возможностей имеет атом для энергетических переходов, поэтому спектры металлов типа железа состоят из тысяч линий, а спектры щелочных металлов бедны ими.

Методы анализа, основанные на изменениях энергетического состояния атомов веществ, входят в группу атомно-спектроскопических методов, различающихся по способу получения и регистрации сигнала.

Оптические методы анализа используют энергетические переходы внешних (валентных) электронов. Общим для них является необходимость предварительной атомизации (разложение на атомы) вещества.

Атомно-абсорбционная спектроскопия основана на поглощении атомами излучения от внешнего источника.

Атомно-эмиссионная спектрометрия основана на испускании излучения атомами, возбужденными кинетической энергией плазмы, дугового или искрового разряда и т.п.

Атомно-флуоресцентная спектроскопия использует испускание излучения атомами, возбужденными электромагнитным излучением от внешнего источника.

Рентгеновские методы основаны на энергетических переходах внутренних электронов атомов. В зависимости от способа получения и регистрации сигнала различают *рентгено-эмиссионную*, *рентгено-абсорбционную* и *рентгено-флуоресцентную спектроскопию*. Разновидности этих методов – *оже-спектроскопию*, *рентгеновский электронно-зондовый анализ*, *электронную спектроскопию* – используют в основном для исследования строения вещества. Рентгеновские методы не требуют атомизации вещества и позволяют исследовать твердые пробы без предварительной подготовки.

Ядерные методы основаны на возбуждении ядер атомов.

Взаимодействия молекул с электромагнитными колебаниями в методах анализа. У молекул, так же как у атомов, наиболее возбуди-

мыми являются внешние (оптические) электроны. Энергия возбуждения внешних электронов молекул примерно такая же, как в атомах ($150\text{--}600\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), что соответствует излучению в видимой и УФ-областях спектра.

В спектроскопии чаще используют возбуждение молекулы под действием электромагнитного поля. При этом молекула поглощает фотоны с энергией, равной разности энергий ее орбиталей. Совокупность всех поглощенных частот составляет спектр поглощения молекулы (*молекулярный абсорбционный спектр*). Число энергетических состояний молекул велико и энергии отдельных переходов бывают настолько близки, что различить их невозможно. Поэтому в молекулярных спектрах спектральные линии с близкими частотами сливаются в одну *полосу поглощения*. Максимум полосы отвечает линии с наибольшей интенсивностью.

Возвращение молекулы из возбужденного состояния в основное протекает сложнее, чем у атома. Молекула, переведённая в возбуждённое электронное состояние, может потерять избыток энергии любым путём, которые перечислены ниже. Этот путь определяется каждой отдельной молекулой и типом перехода, вызванного поглощением энергии.

1. *Разрыв связи*: обычно приводит к необратимой химической реакции.

2. *Испускание*: излучается радиация той же частоты, что и поглощённая.

3. *Флуоресценция*: после возбуждения наблюдается излучение с длиной волны большей, чем поглощённая. Флуоресценция происходит быстро, часто за время менее 10^{-6} с после поглощения.

4. *Фосфоресценция*: после возбуждения излучается более длинноволновая радиация, чем поглощённая. Испускание может продолжаться несколько часов после возбуждения.

5. *Безызлучательные переходы*: некоторые молекулы, поглотив энергию ультрафиолетового излучения, могут потерять эту энергию в результате процессов, не сопровождающихся излучением (в виде теплоты). Поскольку возбуждаемых молекул по сравнению с их общим числом мало, выделившаяся теплота не влияет на состояние изучаемой системы.

По происхождению аналитического сигнала выделяют несколько молекулярно-спектроскопических методов.

Абсорбционная молекулярная спектроскопия основана на энергетических переходах валентных электронов, сигналы от которых проявляются в видимой области и в УФ области спектра. Аналитические ме-

тоды, построенные на поглощении молекулами излучений в видимой области и в УФ области, называют спектрофотометрическими и фотометрическими. (Иногда методы, в которых используют поглощение видимого света, называют колориметрическими, от лат. color – цвет.)

Абсорбционная молекулярная спектрометрия (инфракрасная спектрометрия) основана на колебательных переходах, сигналы от которых проявляются в ИК-области спектра. ИК-спектрометрия одно из самых эффективных средств исследования строения молекул и идентификации соединений.

Люминесцентная спектрометрия базируется на испускании излучения после возбуждения молекул светом. Если энергетический переход происходит без изменения спина электрона, метод называют флуоресцентной спектрометрией, если с изменением спина электрона – фосфоресцентной спектрометрией.

Рентгеновская спектроскопия основана на возбуждении внутренних электронов молекул.

В табл. 10 приведены виды спектроскопии, используемые в аналитической химии. При гидрогеохимических исследованиях различных типов вод широкое применение получили методы анализа, основанные на поглощении электромагнитного излучения анализируемыми компонентами вод. В зависимости от *вида* поглощающих частиц (компонентов вод) и *способа трансформирования* поглощённой энергии различают:

молекулярный абсорбционный анализ основан на поглощении световой энергии молекулами или сложными ионами анализируемого вещества (*спектрофотометрия, фотоколориметрия, ИК-спектроскопия*);

анализ по поглощению и рассеянию световой энергии взвешенными частицами анализируемого вещества (*турбидиметрия, нефелометрия*);

люминесцентный (флуориметрический) анализ, основанный на измерении излучения, возникающего в результате выделения энергии возбуждёнными молекулами анализируемого вещества;

атомно-абсорбционный анализ, основанный на поглощении световой энергии атомами анализируемых веществ;

атомно-эмиссионный анализ, основанный на измерении излучения, возникающего в результате испускания энергии, поглощенной атомами анализируемого вещества;

инструментальный нейтронно-активационный анализ, основанный на измерении излучения, возникающего в результате воздействия потока тепловых нейтронов на атомы исследуемого компонента вод.

2.2.1.1. Молекулярный абсорбционный анализ

Метод называют также абсорбциеметрией, фотометрией, фотоколориметрией, спектрофотометрией, спектроколориметрией и чаще всего, хотя и не совсем правильно, колориметрией (термин «колориметрия» в действительности означает методы описания различных цветов, их точного обозначения и разложение сложных цветов на составляющие). Фотоколориметрия и спектрофотометрия основаны на взаимодействии излучения с однородными системами, и их обычно объединяют в одну группу *фотометрических методов анализа*. В зависимости от используемой аппаратуры в фотометрическом анализе различают **спектрофотометрический** метод – анализ по поглощению *монохроматического света* (излучение, в котором все волны имеют одинаковую длину λ) и **фотоколориметрический** метод – анализ по поглощению *полихроматического* (немонохроматического) света в видимой области спектра. Фотометрические методы подразделяют на прямые и косвенные. В прямых методах определяемый ион M с помощью реагента R переводят в светопоглощающее соединение MR , а затем измеряют интенсивность светопоглощения раствора этого соединения. При косвенных определениях используют вспомогательные соединения, которые при взаимодействии с определяемым ионом либо сами разрушаются, либо образуют новые светопоглощающие соединения.

Фотометрические методы определения концентрации компонентов в водах основаны на сравнении поглощения или пропускания света стандартными и исследуемыми растворами. Измерение оптической плотности исследуемого раствора проводят по отношению к раствору сравнения, поглощение которого принимают за оптический нуль. Раствор сравнения содержит все исходные вещества за исключением определяемого. Фотометрическое определение состоит из двух этапов:

- 1) переводение определяемого компонента в поглощающее электромагнитное колебание соединение (чаще всего это комплексное окрашенное соединение);
- 2) измерение интенсивности поглощения электромагнитных колебаний раствором полученного соединения.

Окраски испытуемого и стандартного растворов сравнивают либо на глаз («визуально»), либо при помощи фотоэлементов, т.е. приборов, дающих под влиянием освещения электрический ток, сила которого зависит от интенсивности падающего на них света.

Закон поглощения света растворами

Прежде чем переходить к рассмотрению фотометрических методов определения компонентов в водах необходимо остановиться на законах поглощения света окрашенными растворами.

Если поток монохроматического света с интенсивностью (I_0) падает на водный раствор определяемого компонента, то часть его с интенсивностью ($I_{отр}$) отражается от раствора, часть (I_n) поглощается и часть (I_i) проходит сквозь слой, причем

$$I_0 = I_{отр} + I_n + I_i.$$

Для водных растворов, с которыми обычно имеют дело в фотометрических методах анализа величина $I_{отр}$ мала по сравнению с величинами I_n и I_i и поэтому без заметной погрешности ею можно пренебречь. При этом получим:

$$I_0 = I_n + I_i.$$

Величина I_n зависит почти исключительно от наличия в растворе молекул или ионов окрашенного вещества, поглощающего свет гораздо сильнее, чем растворитель (вода). Проходя через раствор, световой поток теряет часть своей интенсивности и притом тем большую, чем больше молекул или ионов соответствующего окрашенного вещества он встречает на своём пути. Степень ослабления интенсивности зависит от природы поглощающего вещества, от концентрации его (C) и от толщины слоя (l) раствора, через который проходит свет. На рис. 7 представлена схема погашения света раствором.

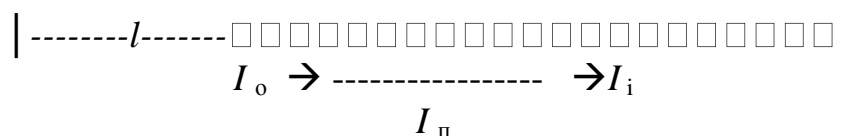


Рис. 7. Схема погашения света раствором

Эта зависимость может быть представлена следующей формулой:

$$\lg(I_0/I_i) = k \cdot l \cdot C, \quad (19)$$

где $\lg(I_0/I_i)$ – величина, характеризующая степень ослабления света при прохождении его через раствор, называется *погашением или оптической плотностью раствора* (D); k – константа, величина которой зависит от природы компонента, поглощающего свет, и от длины волны света (λ). Если концентрация (C) выражена в молях на литр, то эта константа называется *молярным коэффициентом погашения раствора*.

Формула (19) выражает закон поглощения света растворами окрашенных веществ. Этот закон – *закон Ламберта–Бера* – можно фор-

мулировать так: *оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации поглощающего свет компонента раствора на толщину слоя раствора.*

$$D = k \cdot l \cdot C \quad (20), \text{ если } l = \text{const, то } D = k_1 \cdot C \quad (21).$$

При графическом изображении зависимости оптической плотности от концентрации компонента, поглощающего свет, (при постоянном значении l) получается прямая линия. Эта линия проходит через начало координат при отсутствии поглощения света растворителем и систематической погрешности (рис.8).

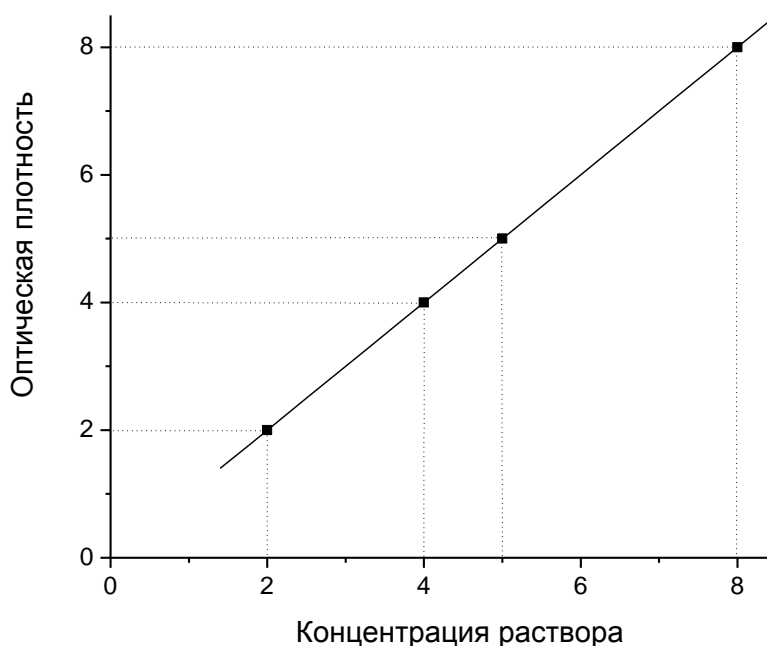


Рис. 8. Зависимость оптической плотности от концентрации поглощающего свет компонента

Уравнение (8) справедливо и для приборов, использующих полихроматический свет: фотоколориметров (ФК), фотоэлектроколориметров (ФЭК), где интенсивность светового потока измеряется на довольно широком участке спектра, рис. 9, (этот участок может быть шириной от 20 нм до 100 нм).

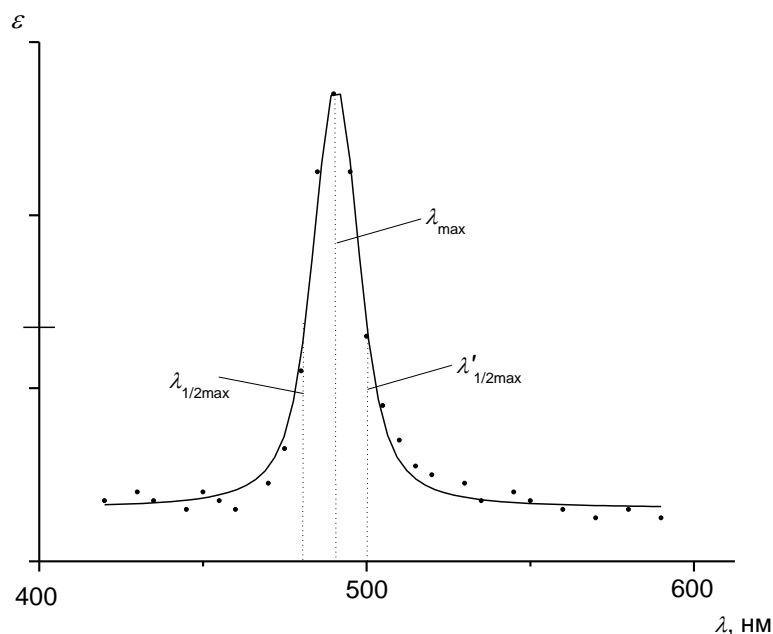


Рис. 9. Электронный спектр поглощения

У окрашенных веществ длина волны максимального поглощения света в большинстве случаев находится в видимой области спектра. Определение оптической плотности сводится всегда к сравнению двух интенсивностей света. Применяемые методы можно разделить на две группы по тому, что служит для восприятия интенсивности света – человеческий глаз или фотоэлектрический элемент.

Пример 1. Фотометрические измерения концентрации компонентов вод приборами (в стационарной лаборатории)

Приборы, используемые для измерения оптической плотности растворов, называются фотоколориметрами, спектрофотометрами. Известны следующие марки этих приборов: фотоэлектроколориметры КФК-2, ФЭК-56, КФ-5, спектрофотометры СФ-46, Spekol-10, Spekol-20, Spekol-21.

При всём многообразии схем и конструктивных особенностей этих приборов в каждом из них имеется несколько основных узлов, функции которых примерно одинаковы в разных приборах. Такими узлами являются: монохроматор; кюветы для пробы и растворов сравнения; детектор или преобразователь, который превращает энергию излучения в электрический сигнал (рис.10).

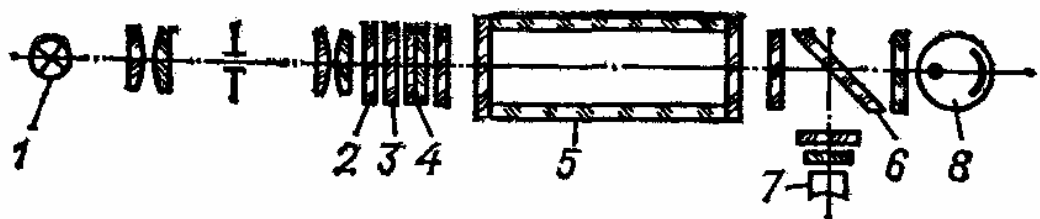


Рис. 10. Принципиальная оптическая схема фотоколориметра КФК-2: 1 – источник света; 2 – теплозащитный светофильтр; 3 – нейтральный светофильтр; 4 – цветной светофильтр; 5 – кювета с исследуемым раствором или раствором сравнения; 6 – пластина, которая делит световой поток на два потока; 7 – фотодиод; 8 – фотоэлемент

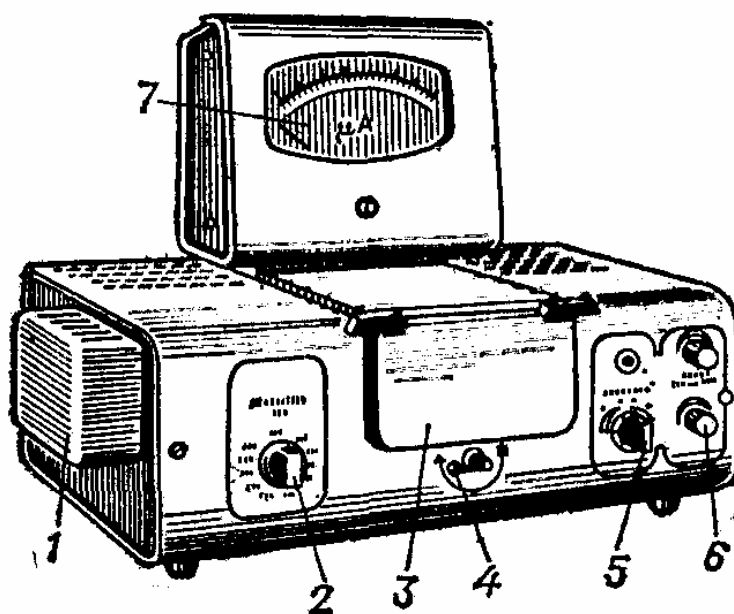


Рис. 11. Общий вид прибора КФК-2: 1 – осветитель; 2 – рукоятка ввода цветных светофильтров; 3 – кюветное отделение; 4 – рукоятка перемещения кювет с раствором сравнения и исследуемым раствором; 5 – рукоятка (ввода фотоприемников в световой поток) «Чувствительность»; 6 – рукоятка настройки прибора на 100 %-е пропускание; 7 – микроамперметр

Кроме основных узлов в приборах имеется оптическая система, состоящая из линз, призм и зеркал, которая служит для создания параллельного пучка света, изменения направления и фокусировки света, а также система для уравнивания интенсивности световых потоков (диафрагмы, оптические клинья и т.д.).

При определённой длине волны измеряют оптическую плотность серии эталонных растворов анализируемого компонента. Строят график в координатах ($D - C$, мг/л). Если зависимость линейная, то определяют градуировочную характеристику ($K = \Delta C / \Delta D$). В аналогичных условиях

измеряют оптическую плотность пробы воды с анализируемым компонентом (D_x). Рассчитывают концентрацию анализируемого компонента по формуле:

$$C_x, \text{ мг/л} = K \cdot D_x.$$

Нелинейная зависимость графика в координатах ($D-C$, мг/л) также может быть использована. Однако для её построения необходимо большее число эталонных растворов. В этом случае концентрацию анализируемого компонента в воде определяют непосредственно по графику (по D_x находят C_x , мг/л).

Определение Fe общего проводят по методике ГОСТ 4011-72 [31] из 50 мл пробы воды, консервированной HCl. Оптическая плотность окрашенного комплекса железа с сульфосалициловой кислотой измеряется спектрофотокориметром при длине волны 400 нм в кювете с толщиной слоя 2 см.

Определение Si проводят по методике [32] из 50 мл не консервированной пробы воды. Оптическая плотность жёлтой гетерополикислоты всех форм растворенных силикатов с молибдатом измеряется спектрофотометром при длине волны 410 нм в кювете с толщиной слоя 5 см.

Определение NH_4^+ и NH_3 проводят по методике ГОСТ 4192-82 [33]. Методика основана на образовании аммиака и ионов аммония с реактивом Несслера соединения, окрашенного в жёлто-коричневый цвет. Интенсивность окраски раствора, пропорциональную массовой концентрации аммиака и ионов аммония, измеряют спектрофотометром КФК-2 при длине волны 400 нм в кювете с толщиной слоя 2 см.

Определение NO_2^- проводят по ГОСТ 4192-82 [33]. При реакции нитритов с сульфаниловой кислотой образуется диазосоединение. Диазосоединение, взаимодействуя с 1-нафтиламином, окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Интенсивность окраски, пропорциональную содержанию нитритов, измеряют на КФК-2 при длине волны 520 нм в кювете с толщиной слоя 1 см. Чувствительность определения 0,003 мг/л нитритов.

Определение NO_3^- проводят по ГОСТ 18826-73 [34]. При реакции нитратов с салициловокислым натрием в присутствии серной кислоты образуется соль нитросалициловой кислоты, окрашенная в желтый цвет. Интенсивность окраски измеряется на КФК-2 при длине волны 410 нм в кювете с толщиной слоя 1 см. Чувствительность метода 0,1 мг/л нитратного азота.

Определение Al проводят по ГОСТ 18165-89 [35]. Методика основана на образовании алюминия с алюминоном лака оранжево-красного цвета, представляющего собой комплексное соединение. Реакция осуществляется в слабокислом растворе при pH (4,5–6,5) в присут-

ствии сульфата аммония в качестве стабилизатора окраски лака. Интенсивность окраски измеряется фотометром при длине волны 540 нм в кювете с толщиной слоя 1 см. Чувствительность метода 0,02 мг/л алюминия при объёме пробы 25мл.

Определение PO_4^{3-} проводят по ГОСТ 18309-72 [36]. Методика основана на гидролизе полифосфатов в кислой среде, при котором они переходят в растворимые ортофосфаты, определяемые фотоколориметрическим методом в виде фосфорно-молибденового комплекса, окрашенного в синий цвет. Фотометрирование проводят при длине волны 690 нм в кювете с толщиной слоя 1 см. Чувствительность метода составляет 0,01 гм /л.

Пример 2. Визуальный метод измерения концентраций компонентов в водах [20]

В полевых условиях, когда на точке отбора пробы непосредственно сразу проводится анализ одной пробы на содержание ряда быстроменяющихся компонентов (pH , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , Fe^{2+} , Fe^{3+} , O_2 , S^{2-}), возможно использование более простого метода оценки концентраций — метода визуальной фотометрии.

Человеческий глаз тоже относится к оптическим системам. Поэтому концентрацию компонента в пробе воды можно оценить визуально, если концентрация в пробе воды по крайней мере на 2 % интенсивнее фона. Так, окрашенное пятно на бумаге различимо на глаз только тогда, когда оно поглощает на 2 % больше света, чем сама бумага. Заметим, что глаз чувствительнее многих приборов.

Глаз может оценить только равенство двух интенсивностей света. Кроме того, для эффективного сравнения необходимо чтобы глаз воспринимал оба сравниваемых световых пучка одновременно: один световой пучок должен проходить через анализируемый раствор, а второй световой пучок должен проходить через стандартный раствор.

При изготовлении стандартных растворов наименьшую концентрацию определяемого компонента берут обычно близкой к порогу чувствительности соответствующей реакции. Наибольшая же концентрация не должна превышать наименьшую концентрацию более чем в 20 раз, так как при слишком интенсивных окрасках сравнение их визуальным методом становится весьма ненадёжным.

Равные объёмы каждого раствора (анализируемого и стандартного) помещают в одинаковые сосуды (например, градуированные пробирки). Затем выбирают из стандартных растворов окраску ближе всего к окраске анализируемого раствора. Как бы ни велось наблюдение (сбоку, сверху) отклонения от закона Бера не мешают получению правиль-

ных результатов, потому что условия получения окраски в стандартном растворе и в анализируемом растворах совершенно одинаковы. Источником ошибок может быть недостаточная чувствительность глаза к небольшим различиям в интенсивности света. Лучше всего глаз различает интенсивности окрашивания синих и красных растворов.

Когда колориметрируемые соединения неустойчивы, готовят *искусственные шкалы стандартов*, пользуясь для этого органическими и неорганическими красителями. Такие шкалы сохраняются очень долго.

Визуальное определение концентрации компонента в воде облегчается при употреблении специального ящика для защиты от бокового света - *компаратора* (рис. 12, а).

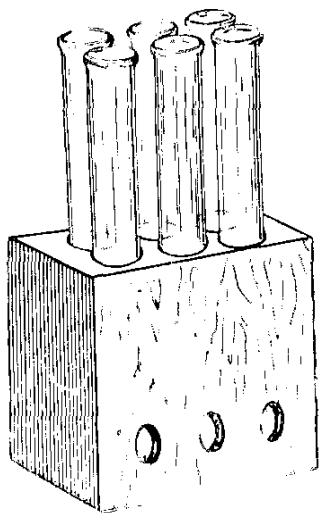


Рис. 12а. Компаратор для визуальных колориметрических анализов растворов

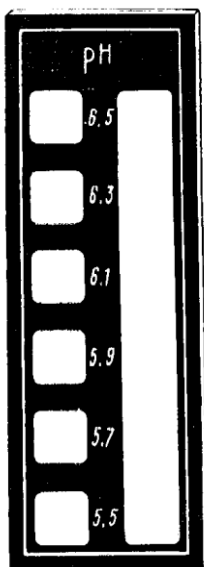


Рис. 12б. Искусственная стандартная шкала, окрашенная на пленке, для определения рН

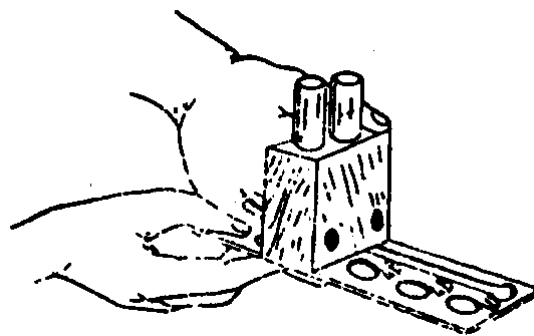


Рис. 12в. Визуальное колориметрирование сверху

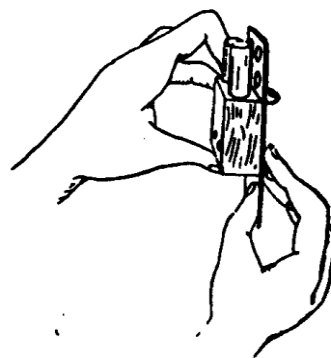


Рис. 12г. Визуальное колориметрирование сбоку

В две стандартные пробирки наливают исследуемую воду до метки 5 мл. В одну пробирку прибавляют необходимые реактивы. Вторая пробирка с водой служит *компенсатором*. Пробирки помещают в компаратор и через известный промежуток времени сзади или снизу компаратора прикладывают стандартную шкалу таким образом, чтобы её окрашенная сторона приходилась против гнезда с пробиркой – компенсатором. Шкалу перемещают до тех пор, пока цвет анализируемого раствора не совпадёт с одним из её эталонов. На каждом эталоне обозначены цифры, соответствующие концентрации окрашенных определяемых ионов в мг /л (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , Fe^{2+} , Fe^{3+} , O_2 , S^{2-}) и абсолютному значению рН.

Если пробирку рассматривают не сверху, а сбоку, результат определения, обозначенный на соответствующем эталоне, утраивают (за исключением Fe^{2+} и рН).

Когда интенсивность окраски раствора находится между двумя соседними эталонами, берут среднее значение.

Примеры полевого анализа природных вод

Определение рН

1. В обе пробирки налить по 5 мл анализируемой воды.

2. В одну пробирку добавить 2 капли универсального индикатора.
3. Колориметрировать, сравнивая окраски растворов сверху.

Определение O_2

1. Налить анализируемую воду 5 мл в пробирку-компенсатор и полную с верхом склянку на 20 мл.
2. В полную воды склянку добавить по 1 лопатке в строгой последовательности щелочной смеси, йодистого калия, сернокислого марганца.
3. Закрыть пробкой так, чтобы не было пузырьков воздуха, перемешать. Дать время осесть осадку.
4. Добавить кислого сернокислого калия 2 лопатки, перемешать до растворения осадка.
5. Отлить в анализируемую пробирку 5 мл, вставить в компаратор.
6. Колориметрировать, сравнивая окраски растворов сбоку.

Определение $Fe_{\text{общее}}$

1. В обе пробирки налить анализируемую воду по 5 мл.
2. В одну пробирку добавить несколько крупинок надсернокислого калия ($K_2S_2O_8$), перемешать. При этом Fe^{2+} окислится в Fe^{3+}

$$Fe^{2+} + (S_2O_8)^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-}.$$
3. Добавить 1 лопатку кислого сернокислого калия, перемешать.
4. Добавить 10 капель 10 % роданистого аммония, перемешать.
5. Колориметрировать через 3 минуты сверху.

Если окраска ярче самого яркого эталона, то колориметрировать сбоку и результат утроить. Если концентрация $Fe_{\text{общ}}$ больше 6 мг/л., то анализируемую воду разбавить и провести анализ.

Определение Fe^{3+} проводят также как $Fe_{\text{общ}}$, но не добавляют надсернокислый калий ($K_2S_2O_8$).

Определение Fe^{2+} проводят по разности между $Fe_{\text{общее}}$ и Fe^{3+} . Если разность больше 2 мг/л, то проводят отдельный анализ на содержание Fe^{2+} .

1. В обе пробирки наливают по 5 мл анализируемой воды.
2. В одну пробирку добавляют 1 лопатку кислого сернокислого калия.
3. Добавляют 2 лопатки красной кровяной соли – $K_3(CN)_6$.
4. Колориметрируют сбоку.

Определение H_2S

1. В обе пробирки наливают по 5 мл анализируемой воды.
2. В одну пробирку добавляют 1 полную лопатку (0,1)г реактива на сероводород (параамидодиметиламин 0,125 г + 9,875 г K_2SO_4).
3. Закрывают пробкой, перемешивают до растворения.

4. Добавляют 10 капель (0,5 мл) железоаммонийных квасцов, перемешивают.

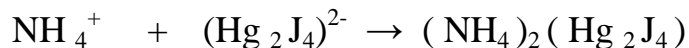
5. Колориметрируют сбоку через 10–15 минут.

Определение NH_4^+

1. В обе пробирки наливают по 5 мл анализируемой воды.

2. В одну пробирку добавляют 1 лопатку сегнетовой соли (калий-натрий виннокислый).

3. Добавляют 3 капли реактива Несслера ($\text{K}_2(\text{Hg}_2\text{J}_4)$), перемешивают.



4. Колориметрировать сверху через 5 минут.

Определение NO_2^-

1. В обе пробирки наливают по 5 мл анализируемой воды.

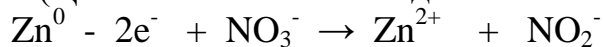
2. В одну пробирку добавляют 1 лопатку реактива на нитрит-ион, реактив Грисса (2-нафтиламин+сульфаниловая кислота+виннокаменная кислота). Взбалтывают до растворения реактива.

3. Колориметрируют сверху через 20–25 минут.

Определение NO_3^- . Качественная реакция при отсутствии NO_2^-

1. В пробирку наливают 5 мл анализируемой воды.

2. Добавляют 0,5 лопатки кислого сернокислого калия и несколько кусочков цинка. (Цинк восстановит N^{5+} до N^{3+} в ионе NO_2^-).

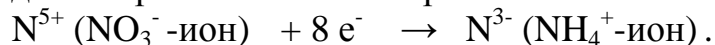


3. Спустя 15 минут вносят 1 лопатку реактива Грисса.

4. Взбалтывают до растворения реактива.

5. Если через 5 минут жидкость приобретает розовую окраску, то это свидетельствует о содержании в воде значительных количеств NO_3^- .

Количественное определение NO_3^- основано на восстановлении NO_3^- -иона с помощью сплава Дебарда до NH_4^+ -иона и на колориметрировании последнего с реактивом Несслера:



Определению NO_3^- -иона обязательно предшествует определение NH_4^+ -иона в воде и реактивах (холостой опыт). Из полученного результата определения, являющегося суммой NH_4^+ , полученного после восстановления NO_3^- и количеством NH_4^+ , содержащимся в воде, вычитают количество последнего.

1. В пробирку на 25 мл отмеривают 20 мл *анализируемой воды*.

2. Добавляют 1 мл 25 %-ного раствора NaOH.

3. Добавляют 1 лопатку сплава Дебарда ($\text{Zn} + \text{Pb} + \text{Sn}$), взбалтывают.

Пробирку закрывают фильтровальной бумагой (нельзя пробкой, так как выделяющийся водород разорвет пробирку) и оставляют на срок

не менее чем на 10 часов, и не более чем на ночь. Параллельно ставят «холостой опыт».

1. В пробирку на 25 мл отмеривают 20 мл *дистиллированной воды*.

2. Добавляют 1 мл 25 %-ного раствора NaOH.

3. Добавляют 1 лопатку сплава Дебарда, взбалтывают и оставляют также как и пробу анализируемой воды.

После стояния с водой *из обеих пробирок* проводят следующее:

4. Не взмучивая осадка, пипеткой отбирают по 5 мл восстановленных растворов, переносят их в пробирки для колориметрирования и добавляют по 3 капли реактива Несслера.

5. Колориметрируют через 3 минуты сверху.

Если окраска анализируемого раствора ярче самой последней окраски шкалы, то колориметрируют сбоку и результат утраивают.

Если окраска опять ярче, то анализируемый раствор разбавляют (например, в 5 раз: к 1 мл анализируемого раствора добавляют 4 мл дистиллированной воды, перемешивают), добавляют 3 капли реактива Несслера, перемешивают и колориметрируют.

Расчёт содержания NO_3^- проводят по формуле

$$C_{\text{NO}_3^-}, \text{мг/л} = [a - (b + b_1)] \cdot 3,44,$$

где a – концентрация NH_4^+ в анализируемой воде, найденная после восстановления NO_3^- до NH_4^+ , мг/л; b – концентрация NH_4^+ , найденная в «холостой пробе», мг/л; 3,44 – пересчётный коэффициент NH_4^+ в NO_3^- .

Расчёт содержания NO_3^- в случае разбавления проводят по формуле

$$C_{\text{NO}_3^-}, \text{мг/л} = [a \cdot A - (b + b_1)] \cdot 3,44,$$

где A – число, показывающее кратность разбавления.

Недостатки фотометрических методов

1. Точность визуальных методик связана с ошибкой, вносимой недостаточной чувствительностью глаз к изменению интенсивности света. Относительная ошибка часто 5 %, в неблагоприятных условиях 10–20 %, иногда снижается до 1 %.

2. Следует выполнять условия или «требования» к реакциям образования окрашенных соединений: 1) возможно более полно (количественно) перевести определяемый компонент в окрашенное соединение; 2) чтобы это соединение имело по возможности определённый состав, так как образование соединения другого состава (в сравнении со стандартным раствором) может привести к изменению цвета или интенсивности окраски. Для соблюдения этих условий обычно необходимо вводить в раствор избыток реактива, чтобы сдвинуть равновесие в сторону

более полного образования окрашенного соединения. Если реактив является анионом слабой кислоты, то особенно важно соблюдение определённой концентрации водородных ионов, потому что при высокой кислотности такие соединения часто не образуются или образуются не полностью.

Достоинства фотометрических методов

1. Быстрота анализа – тотчас после выполнения реакции можно определять интенсивность окраски раствора.
2. Высокая чувствительность, т.е. определение малых концентраций компонентов (0,1–0,001 мг/л).
3. Достаточная точность (0,2–0,5 %).
4. Специфичность многих реакций.
5. Простота методики измерения содержания компонента в воде.

Турбидиметрия и нефелометрия

В отношении общих условий работы к методу фотоколориметрии близко примыкают нефелометрический и турбидиметрический методы анализа. Оба этих метода основаны на том, что определяемый компонент переводят в нерастворимое соединение, взвешенное в водной фазе, затем измеряют интенсивность помутнения. Для этого можно измерять количество рассеянного света или измерять ослабление света, прошедшего через раствор.

Метод анализа, основанный на измерении компонента во взвешенном в водной фазе состоянии по ослаблению интенсивности светового потока называется *турбидиметрией*.

Ещё более заметен эффект появления мути, если раствор, находящийся на тёмном фоне, рассматривать перпендикулярно световому потоку. Тогда наблюдается рассеивание света отдельными твёрдыми частицами. Метод анализа, основанный на измерении компонента по интенсивности рассеянного света, называется *нефелометрией*. Разница между нефелометрическим методом и турбидиметрическим методом измерения интенсивности мути видна из сравнения схем (рис.13а) и б)).

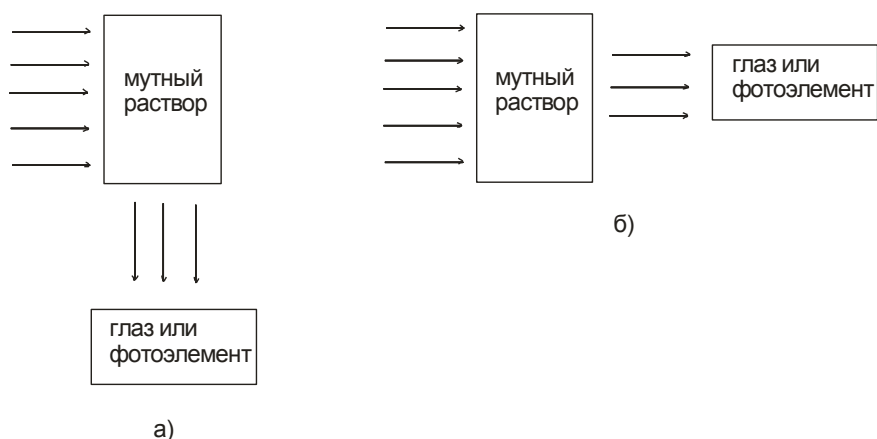


Рис. 13. Схемы нефелометрического (а) и турбидиметрического (б) измерений

Нефелометрический и турбидиметрический методы применяются сравнительно редко; обычно только при определении таких элементов, для которых неизвестны цветные реакции (например, для иона SO_4^{2-}).

Определение SO_4^{2-} в полевых условиях методом турбидиметрии

1. В две мутномерные пробирки с делениями до метки 100 наливают исследуемую воду.
2. В одну пробирку добавляют 0,1 мл (3 капли) 10 %-го раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, перемешивают стеклянной палочкой с шарообразным накопечником.
3. Пробирки помещают в специальный компаратор и через 20 минут визуально измеряют интенсивность света, поглощённого частицами образовавшегося BaSO_4 . Количественную оценку содержания SO_4^{2-} в воде проводят по сравнению мутности испытуемого раствора со шкалой на SO_4^{2-} -ион, имитирующей мутность стандартных растворов.

Люминесцентный анализ

Способ измерения, близкий к нефелометрии, применяется при **люминесцентном (флуоресцентном)** методе. Вообще, понятие люминесценция включает в себя явления флуоресценции и фосфоресценции. Для аналитических целей используется явление флуоресценции, как наиболее быстрое во времени протекания. При этом методе через испытуемый раствор пропускают ультрафиолетовый свет. Обычно применяют ультрафиолетовый свет, освобождённый от видимой части спектра посредством «фильтрования» через тёмное стекло, содержащее окись никеля. Определяемый в воде компонент переводят в соединение, которое в растворе (иногда также во взвешенном состоянии) обладает спо-

способностью светиться, (часть ультрафиолетового света превращается в видимый свет); для количественного анализа измеряют интенсивность этого рассеянного видимого света.

Например, определение Be^{2+} по ГОСТ 18294–89 [37]. Метод основан на измерении интенсивности флуоресценции соединения, образующегося при взаимодействии бериллия с морином в щелочной среде. В работе используют флуориметр любой марки с первичным светофильтром, выделяющим линию спектра 366 нм (светофильтры СЭС-10, УФС-2 и др.) и вторичным светофильтром, обеспечивающим пропускание максимума флуоресценции при длине волны 595 нм (светофильтры ЖС-17 и др.) Предел обнаружения бериллия составляет 0,05 мкг/дм³ при объеме пробы 1000 см³.

2.2.1.2. Атомно-абсорбционная спектрометрия

Метод атомной абсорбционной спектроскопии (ААС) основан на поглощении (абсорбции) электромагнитного излучения источника атомами анализируемого вещества в свободном состоянии. Общую схему атомной абсорбции можно представить следующим образом:



где A – атом элемента; A^* – возбужденный атом; $h\nu$ – поглощаемый квант света.

Необходимым условием для всех приборов атомно-абсорбционного анализа является наличие устройства атомизации компонентов проб, от которого в значительной степени зависят чувствительность, воспроизводимость, точность анализа и наличие источника излучений.

Атомизация проб может быть осуществлена следующими тремя основными способами.

1. Атомизация распылением раствора в пламени

При атомизации распылением в пламени мелко диспергированный раствор образца подают в пламя определённого состава. Свет лампы, испускающей характерное излучение определяемого элемента, пройдя через пламя, поступает в монохроматор, затем в детектор, где осуществляется измерение энергии света, поглощённой пламенем. Светопоглощение зависит от числа имеющихся в пламени свободных, невозбуждённых атомов в основном состоянии. Перевод определяемого компонента воды в атомарное состояние зависит от его природы и тесно связан с температурой пламени. В табл. 11 приведены температуры пламени.

Таблица 11

Температура пламени различных смесей [38]

Состав смеси	Скорость потока, л/мин		Приблизительная температура пламени, °С	Скорость горения, см/с
	Горючее	Окислитель		
Пропан-воздух	0,3–0,45	8	1900	45
Пропан-кислород			2800	
Пропан-N ₂ O	4	10	3200	250
Ацетилен-воздух	1,2–1,5	8	2700	160
Ацетилен-кислород			3100	
Ацетилен-N ₂ O	3,5–4,5	10	3500	285
Водород-воздух	6	8	2600	320
Водород-N ₂ O	10	10	3200	380

Кислород в чистом виде почти не применяют как окислитель, так как смеси горючих газов с ним обладают высокой скоростью горения и с трудом поддаются контролю. В практике атомно-абсорбционного анализа наибольшее применение получили два пламени: ацетилен-воздух и ацетилен-оксид азота (N₂O). Ацетилен-воздушное пламя применяют для определения щелочных и щелочноземельных элементов, а также таких металлов, как Cr, Fe, Co, Ni, Mg, Mo, Sr, благородные металлы и др.

К элементам, определения которых практически бесполезно использовать ацетилен-воздушное пламя, относятся металлы с энергией связи металл-кислород выше 5 эВ (Al, Ta, Ti, Zr и др.). Пламя ацетилена с воздухом обладает высокой прозрачностью в области длин волн более 200 нм и обеспечивает высокую эффективность атомизации более чем 30-ти элементов. Пламя ацетилен и оксид азота имеет почти на 1200 °С более высокую температуру. В результате в нём создаются условия для эффективной атомизации значительно более широкого круга элементов и их соединений. Пламя отличается высокой прозрачностью во всём интервале длин волн, используемых в атомно-абсорбционном анализе (190–850 нм). Основные недостатки пламени – сильное собственное свечение и высокая степень ионизации ряда элементов. Рассмотренные выше две газовые смеси взаимно дополняют друг друга и совместно позволяют определять примерно 70 элементов. Все другие типы горючих газовых смесей имеют в атомно-абсорбционном анализе значительно более узкое применение. Так, пропан-воздух пламя пригодно в основном для определения щелочных металлов, Cd, Cu, Pb, Ag, Zn. Пламя водорода с оксидом азота имеет окислительный характер и его можно

применять лишь для преодоления каких-либо особых помех, возникающих при анализе.

2. Электротермическая атомизация

Принцип метода электротермической атомизации в сущности аналогичен описанному для атомизации распылением раствора в пламени. Атомизация определяемого количества анализируемой пробы осуществляется в графитовой кювете (в графитовой печи). Сушка, озонение и атомизация образца протекают при подогреве печи электроэнергией по определённой программе, в токе инертного газа. Поскольку при электротермической атомизации время пребывания атомов определяемого элемента в аналитическом промежутке атомизатора больше, чем в пламени, предел обнаружения (несмотря на малый объём) очень низок.

3. Специальные способы атомизации компонентов вод

Методы со специальными способами атомизации компонентов вод используют лишь для некоторых металлов. Методы получили широкое применение в аналитической практике, поскольку позволяют обнаружить эти металлы в значительно более низкой концентрации, чем выше упомянутые способы.

Беспламенная атомно-абсорбционная спектрометрия (БААС) используется для определения ртути.

Способом выделения гидридов могут быть определены металлы, образующие летучие гидриды (AsH_3 , SeH_3 и др.) [30, С.172–174].

Источники электромагнитного излучения. В идеале нужен источник, дающий излучение с одной длиной волны, соответствующей одному энергетическому переходу в атоме (резонансному излучению). К таким идеальным источникам приближаются лампы с полым катодом, представляющие собой стеклянный баллон с кварцевым окном (рис. 14), заполненный инертным газом. К аноду и катоду, закрепленным в баллоне, приложено высокое напряжение. Цилиндр катода изготавливают из того же металла, который нужно определять. Под действием высоковольтного разряда атомы инертного газа ионизируются, направляются к катоду и «выбивают» из него атомы металла, которые возбуждаются и испускают излучение с характерным для него линейчатым спектром. Излучение направляют на пламя (или в графитовую кювету), где находятся атомы определяемого элемента, поглощающие резонансное излучение источника. Таким образом, для определения каждого элемента нужна своя лампа.

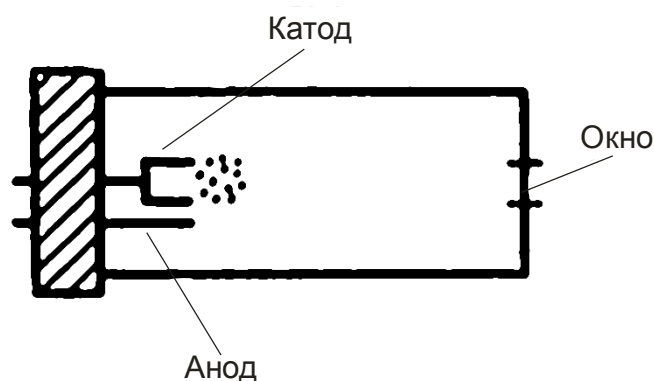


Рис. 14. Схема лампы с полым катодом

В атомно-абсорбционный спектрофотометр входят: 1) атомизатор (пламя); 2) устройство, регулирующее постоянное давление окислительного и горючего газов; 3) лампа с полым катодом; 4) регулируемая щель; 5) фоточувствительный элемент или другое регистрирующее устройство.

Типы приборов ААС – 1N, ААС – 3N.

Определение концентрации компонента в методе ААС

Поглощение излучения атомами подчиняется тем же законам, что и поглощение молекулами. При постоянстве параметров источника излучения, распылителя, температуры пламени (или графитовой кюветы) сигнал прямо пропорционален концентрации определяемого элемента. Для определения концентрации используют *метод градуировочного графика и метод добавок*.

Предел обнаружения и оптимальный диапазон определяемых концентраций металлов меняются в зависимости от типа применяемого прибора. Например, методом ААС при различном способе атомизации можно определить ряд металлов с различными пределами обнаружения и чувствительностями, указанными в табл.12. Предел обнаружения может быть понижен путём концентрирования пробы выпариванием, экстракцией или ионным обменом, а также путём использования специального способа атомизации. Предел обнаружения выражается величиной концентрации металла, вызывающей абсорбцию, эквивалентную двойной флукутации фона (нулевая абсорбция).

Чувствительность определения в ААС выражается величиной концентрации металла в мг/л, вызывающей абсорбцию в 1 %.

Таблица 12

Определение металлов методом ААС [31]

Металл, λ, нм	Атомизация в пламени			Электротермическая атомизация 3*	
	Предел обнаружения, мг/л	Чувствительность, мг/л	Оптимальный диапазон концентраций, мг/л	Предел детектирования, мг/л	Оптимальный диапазон концентраций, мг/л
Al, 309,3	0,1	1	5,0–50,0	0,003	0,02–0,2
Ba, 553,5	0,1	0,4	1,0–20,0	0,002	0,01–0,2
Be, 234,9	0,005	0,025	0,05–2	0,0002	0,001–0,03
V, 318,4	0,2	0,8	2–100	0,004	0,01–0,2
Fe, 248,3	0,03	0,12	0,3–5	0,001	0,005–0,1
Cd, 228,3	0,005	0,025	0,05–2	0,0001	0,0005–0,01
K, 766,5	0,01	0,04	0,1–2		
Ca, 422,7	0,01	0,08	0,2–7		
Co, 240,7	0,05	0,2	0,5–5	0,001	0,005–0,1
Mg, 285,2	0,001	0,007	0,02–0,5		
Mn, 279,5	0,01	0,05	0,1–3	0,0002	0,001–0,03
Cu, 324,7	0,02	0,1	0,2–5	0,001	0,005–0,1

Mo, 313,3	0,1	0,4	1,0–40	0,001	0,003–0,06
As ^{1*} , 193,7	0,002		0,002–0,02	0,001	0,005–0,1
Na, 589,6	0,002	0,015	0,03–1		
Ni, 232,0	0,04	0,15	0,3–5	0,001	0,005–0,1
Sn, 236,3	0,8	4	10–300	0,005	0,02–0,3
Hg ^{2*} , 253,7	0,0002		0,0002–0,01		
Pb, 283,3	0,1	0,5	1,0–20	0,001	0,005–0,1
Se ^{1*} , 196,0	0,002		0,002–0,02	0,002	0,005–0,1
Ag, 328,1	0,01	0,06	0,1– 4	0,0002	0,001–0,025
Cr, 357,9	0,05	0,25	0,5–10	0,001	0,005–0,1
Zn, 213,9	0,005	0,02	0,05–1	0,00005	0,0002–0,004

1* - Определяется после перевода в газовую фазу (в форме гидрида)

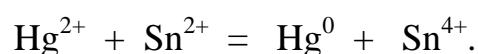
2* - Способом беспламенной атомизации

3* - перечисленные величины могут быть получены при дозировании и атомизации 20 мкл пробы

Как следует из табл. 12, метод атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени целесообразно применять, в основном, для вод, загрязненных определяемыми компонентами.

Пример 1. Определение Al, Ba, Be, V, Fe, Cd, Ca, Co, Mg, Mn, Cu, Mo, Ni, Sn, Pb, Ag, Cr, Zn проводят на приборах, имеющих полые лампы на данные элементы, после атомизации пробы в ацетилен-воздух пламени по методикам СЭВ [38]. Чувствительности методик, табл. 12.

Пример 2. Определение Hg [39, 55]. Ртуть определяется беспламенным атомно-абсорбционным методом. Используется замечательное свойство атомов ртути – находиться в парообразном состоянии при комнатной температуре. В анализируемой пробе в атомарное состояние ртуть переводят восстановлением двухвалентным оловом по химической реакции.



Атомарную ртуть вытесняют из анализируемого раствора потоком воздуха и направляют на золотой сорбент, где она концентрируется в жидкую ртуть. При последующем нагревании золотого сорбента сконцентрированная ртуть покидает сорбент, направляется в кюветы, стоящие на пути электромагнитных колебаний, излучаемых ртутной лампой, и поглощает свою резонансную линию при $\lambda = 253,7$ нм. Количественное содержание ртути в анализируемой пробе оценивается по градуировочному графику, полученному с использованием стандартных растворов ртути. По РД 52.24.112-91 с использованием прибора анализатора газовых паров АГП-01 чувствительность определения ртути в воде 0,01 мкг/л.

На рис. 15. представлена схема прибора для определения ртути методом холодного пара [30, С.171.]

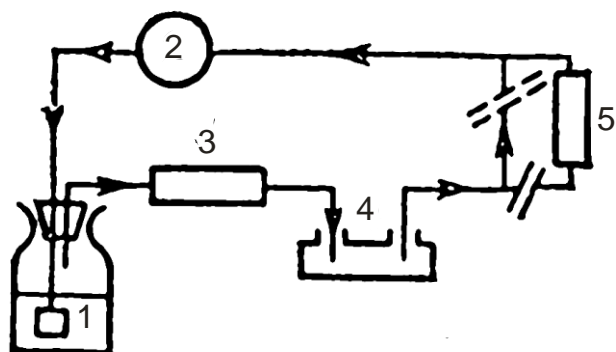


Рис. 15. Установка для определения ртути методом холодных паров: 1 – реакционный сосуд; 2 – насос; 3 – осушитель; 4 – кювета; 5 – поглотитель

2.2.1.3. Атомно-эмиссионная спектрометрия

Метод атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) основан на испускании (эмиссии) квантов электромагнитного излучения возбужденными атомами. Общую схему атомной эмиссии можно представить следующим образом [20]:



где A – атом элемента; E – энергия, поглощаемая атомом; A^* – возбужденный атом; $h\nu$ – испускаемый квант света.

Атомизацию осуществляют пламенными и электротермическими способами.

Атомно-эмиссионная фотометрия пламени

Атомизация определяемых элементов и возбуждение атомов в пламени. Температура пламени различных смесей (табл. 11) невысока

(1900–3500 °С), однако ее достаточно для возбуждения резонансных линий наиболее легковозбудимых атомов (менее 600 кДж/моль).

Интенсивность излучения в эмиссионных методах измеряют в пламенных фотометрах и спектрофотометрах, преобразуя световой поток в электрический ток (фототок) с помощью фотоэлементов.

В методе пламенной фотометрии используются два класса приборов: пламенные фотометры (рис. 15) и спектрофотометры (рис.17). Но не зависимо от конструктивных особенностей в любом из них есть четыре основных узла: 1 – распылитель; 2 – горелка; 3 – монохроматор (светофильтр); 4 – детектор (регистрирующее устройство), например, фотоэлемент с гальванометром. Типы приборов ПФЛ, ПАЖ-1, ААС-1N, ААС-3N, Квант.

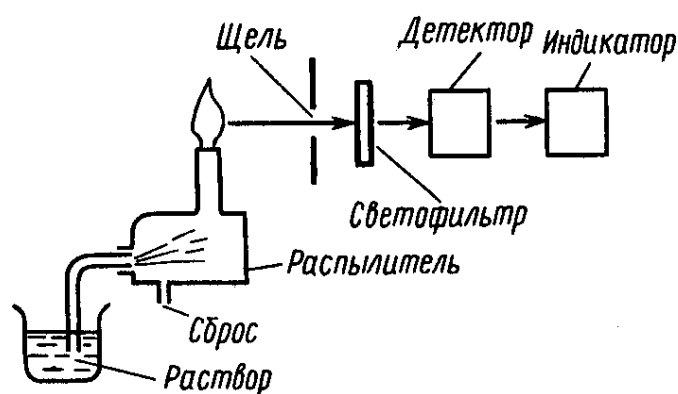


Рис.16. Схема пламенного фотометра

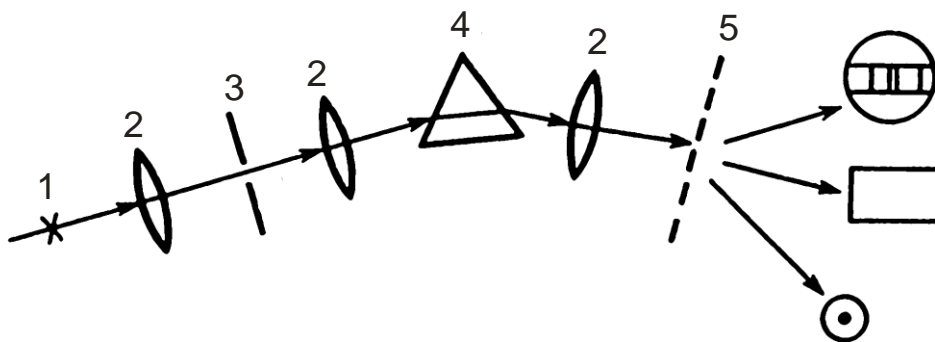


Рис. 17. Схема атомно-эмиссионного спектрофотометра: 1 – источник возбуждения; 2 – конденсорные линзы; 3 – входная щель; 4 – диспергирующая призма; 5 – фокальная плоскость, в которой помещают объектив или фотопластинку, или фотоэлемент

Определение концентрации компонента в методе пламенной фотометрии

Интенсивность излучения атомами (I) пропорциональна их концентрации в пламени, которая в свою очередь пропорциональна концентрации ионов в растворе (C):

$$I = k \cdot C.$$

Концентрацию анализируемого элемента определяют по градуировочному графику, который строят в координатах сила фототока – концентрация стандартного раствора элемента или методом добавок.

Пример 1. Определение Na в природных водах методом пламенной фотометрии

Определение натрия [41] проводят атомизацией пробы в пропан – воздушном пламени и регистрации фототока эмиссии атомов натрия при $\lambda = 589,6$ нм. Чувствительность методики 1 мг/ л. В связи с тем, что в интервале концентраций натрия 1–100 мг/л зависимость в координатах сила фототока – концентрация стандартного раствора натрия нелинейная, количественное определение натрия проводят непосредственно по градуировочному графику (например, рис. 18). При содержании натрия в анализируемом растворе более 100 мг/л пробу разбавляют.

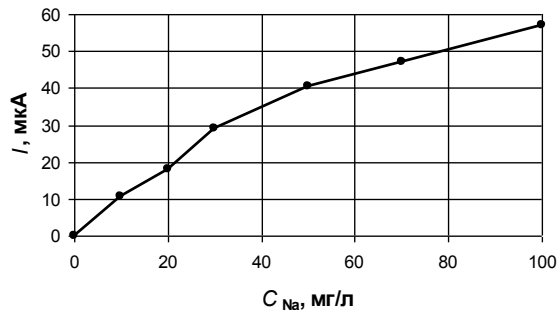


Рис. 18. Зависимость фототока натрия от концентрации натрия в растворе в условиях определения: прибор ААС 1N, режим эмиссии, усиление 1, ФЭУ 1, щель 0,015 нм, светофильтр белый, горелка двухцелевая, повернута перпендикулярно потоку излучения, пропан – воздушное пламя

Пример 2. Определение K, Li, Sr в природных водах методом пламенной фотометрии. Для определения Sr [43], Li [40], K [42] используют метод пламенной атомно-эмиссионной фотометрии [56] непосредственно водного объекта, регистрируя фототок эмиссии стронция при $\lambda_{Sr} = 460,7$ нм, фототок эмиссии лития при $\lambda_{Li} = 670,5$ нм, фототок эмиссии калия при $\lambda_K = 766$ нм. При использовании метода пламенной

фотометрии в анализе солёных вод, в частности, натриевых вод, катион натрия – макрокомпонент оказывает влияние на результат анализа вод на содержание Sr, Li, K:

1. Фототок эмиссии натрия (спектральные линии [57] 454,167; 454,522; 466,486; 466,860 нм) вносит свой вклад в фототок эмиссии стронция при $\lambda_{Sr} = 460,7$ нм, увеличивая его.

2. Фототок эмиссии натрия (спектральные линии [57] 616; 615,4; 589,59; 588,95 нм) вносит свой вклад в фототок эмиссии лития при $\lambda_{Li} = 670,5$ нм, увеличивая его.

3. Вблизи спектральной линии калия $\lambda_K = 766$ нм находятся спектральные линии натрия ($\lambda_{Na} = 818,3$ нм, $\lambda_{Na} = 819,48$ нм) [57]. Поэтому при сравнительно больших содержаниях натрия в воде фототок эмиссии натрия вносит свой вклад в фототок эмиссии калия при $\lambda = 766$ нм, увеличивая его.

Известно несколько методов учёта мешающего влияния компонентов в методе пламенной фотометрии, выражающегося в наложении фототока спектральных линий.

К первому методу относится *инструментальный* метод с использованием обратного фототока величины мешающего компонента [58]. Это устройство не нашло применения в выпускаемых приборах ПФЛ, КВАНТ (Россия), AAS-1N (Германия).

Ко второму методу относится метод [59], основанный на построении *градуировочной* зависимости фототока анализируемого компонента от концентрации анализируемого компонента при *конкретном* содержании натрия в пробе (или близком содержании натрия, что приводит к ошибочным результатам). Данный метод трудоёмок при анализе одной пробы и, особенно, при серийных анализах солёных вод.

К третьему методу относится метод *математического* вычитания величины фототока мешающего компонента, полученной в условиях анализируемого компонента [45].

Определение Sr проводят по ГОСТ 23950-88 [43] при атомизации пробы в пропан – воздушном пламени в условиях: $\lambda = 460,7$ нм. Чувствительность методики 0,5 мг/л.

1. В условиях ГОСТ 23950–88 получают зависимость фототока эмиссии Sr от C_{Sr} в стандартных растворах ($C_{Sr} = 0,5–10$ мг/л), по которой определяют $K_{Sr} = \Delta I_{Sr} / \Delta C_{Sr}$. Например, см. рис. 19, полученный с использованием прибора AAS 1N в условиях: режим эмиссии, $\lambda = 460,7$ нм; щель 0,014 нм, усиление 7, ФЭУ 2, светофильтр белый, горелка двух щелевая параллельно потоку излучения, пропан – воздушное

пламя; фон – дистиллированная вода, содержащая HNO_3 и LaCl_3 по ГОСТ 23950-88.

2. В этих же условиях находят зависимость фототока эмиссии натрия (I_{Na}) при $\lambda=460,7$ нм от C_{Na} в стандартных растворах, например, рис. 20 ($C_{\text{Na}} = 35; 50; 75; 100; 150; 250; 350; 500; 700; 1100$ мг/л), содержащих HNO_3 и LaCl_3 .

3. Анализируемую пробу воды, консервированную HNO_3 (0,5 мл HNO_3 на 100 мл пробы), объёмом по 10 мл помещают в четыре стеклянных флакона. В двух из них в условиях ГОСТ 23268.6-78 [41] определяют содержание натрия. В третий и четвёртый флаконы добавляют по 0,1 мл LaCl_3 (100 мг/л) и определяют величину суммарного фототока стронция и натрия ($I_{(\text{Na} + \text{Sr})}$) при $\lambda=460,7$ нм по ГОСТ 23950-88.

4. Содержание стронция в анализируемой пробе рассчитывают, пользуясь зависимостями рис. 19 и 20, по формуле

$$C_{\text{Sr}} = (I_{(\text{Na} + \text{Sr})} - I_{\text{Na}}) \cdot K_{\text{Sr}} \quad (8).$$

5. При содержании натрия в пробе более 1000 мг/л пробу следует разбавлять дистиллированной водой.

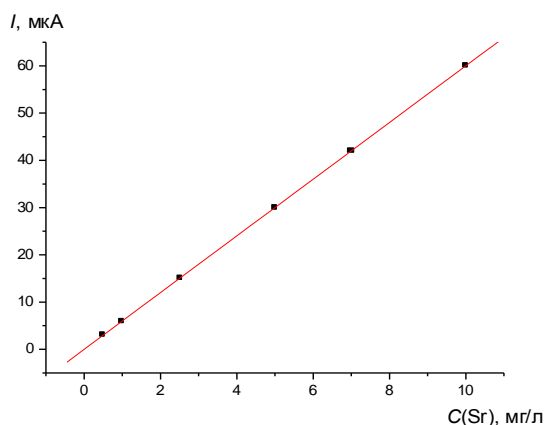


Рис. 19. Зависимость фототока эмиссии стронция от концентрации стронция в растворе

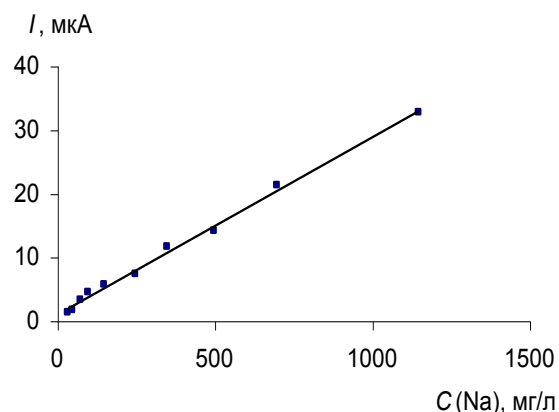


Рис. 20. Зависимость фототока эмиссии натрия от концентрации натрия в растворе в условиях определения стронция

Определение Li проводят по НСАМ 321-Г [40] при атомизации исследуемой пробы воды в пропан – воздушном пламени в условиях: $\lambda = 670,5$ нм. Чувствительность методики 0,01 мг/ л.

1. В условиях НСАМ 320-Г получают зависимость фототока эмиссии лития от концентрации лития в стандартных растворах

($C_{Li} = 0,01 \dots 0,1$ мг/л), по которой определяют $K_{Li} = \Delta I_{Li} / \Delta C_{Li}$. Например, см. рис. 21, полученный с использованием прибора ААС-1N в условиях: режим эмиссии, $\lambda = 670,5$ нм; щель 0,035 нм, усиление 8, ФЭУ 3, свето-фильтр белый, горелка двух щелевая параллельно потоку излучения, пропан – воздушное пламя; фон – дистиллированная вода, содержащая КСl по НСАМ 320-Г.

2. В этих же условиях находят зависимость фототока эмиссии натрия (I_{Na}) при $\lambda = 670,5$ нм от концентрации натрия в стандартных растворах, например, рис. 22 ($C_{Na} = 5; 10; 20; 30; 50; 80; 100; 150; 200; 350; 500; 700; 1150; 1400$ мг/л).

3. Анализируемую пробу воды объёмом по 10 мл помещают в четыре стеклянных флакона. В двух из них в условиях ГОСТ 23268.6-78 [41] определяют содержание натрия. В третий и четвёртый флаконы добавляют по 0,1 мл хлористого калия (10 %) и определяют величину суммарного фототока лития и натрия ($I_{(Na + Li)}$) при $\lambda = 670,5$ нм по НСАМ 320-Г.

4. Содержание лития в анализируемой пробе рассчитывают непосредственно, пользуясь зависимостями рис. 21 и 22 по формуле

$$C_{Li} = (I_{(Na + Li)} - I_{Na}) \cdot K_{Li}. \quad (9)$$

5. При содержании натрия в пробе более 1400 мг/л пробу следует разбавлять дистиллированной водой.

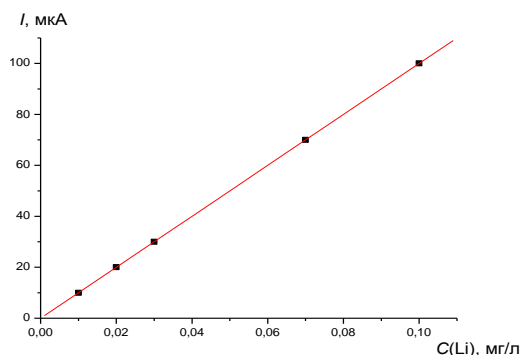


Рис. 21. Зависимость фототока эмиссии лития от концентрации лития в растворе

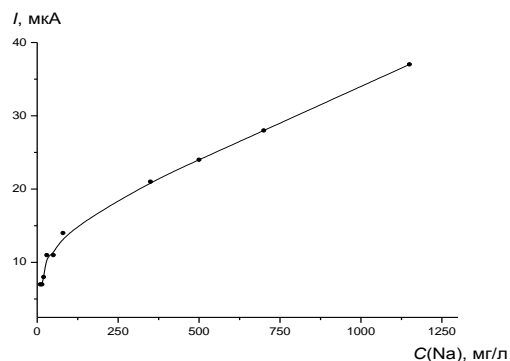


Рис. 22. Зависимость фототока эмиссии натрия от концентрации натрия в растворе в условиях определения лития

Определение К проводят по ГОСТ 23268.7-78 [42] при атомизации пробы в пропан – воздушном пламени в условиях: $\lambda = 766$ нм. Чувствительность методики 1 мг/л.

1. В условиях ГОСТ 23268.7-78 получают зависимость фототока эмиссии калия от концентрации калия в стандартных растворах

($C_K = 0,5 \dots 7$ мг/л), по которой определяют $K_K = \Delta I_K / \Delta C_K$. Например, см. рис. 23, полученный с использованием прибора ААС-1N в условиях: режим эмиссии, $\lambda = 766$ нм; щель 0,045 нм, усиление 7, ФЭУ 3, светофильтр красный, горелка двух щелевая параллельно потоку излучения, пропан – воздушное пламя; фон - дистиллированная вода, содержащая HCl. Чувствительность методики 0,1 мг/л.

2. В этих же условиях находят зависимость фототока эмиссии натрия (I_{Na}) при $\lambda=766$ нм от концентрации натрия в стандартных растворах, например, рис. 24 ($C_{Na}=22; 55; 110; 220; 336,7; 550; 766,7; 1150; 2300$ мг/л).

3. Анализируемую пробу воды, консервированную азотной кислотой, объёмом по 10 мл помещают в четыре стеклянных флакона. В двух из них в условиях ГОСТ 23268.6-78 [41] определяют содержание натрия. В третьем и четвёртом флаконах определяют величину суммарного фототока эмиссии калия и натрия ($I_{(Na + K)}$) при $\lambda=766$ нм по ГОСТ 23268.7-78 [42].

4. Содержание калия в анализируемой пробе рассчитывают непосредственно, пользуясь зависимостями рис. 23 и 24 по формуле

$$C_K = (I_{(Na + K)} - I_{Na}) \cdot K_K \quad (10).$$

5. При содержании натрия в пробе более 2300 мг/л пробу следует разбавлять дистиллированной водой.

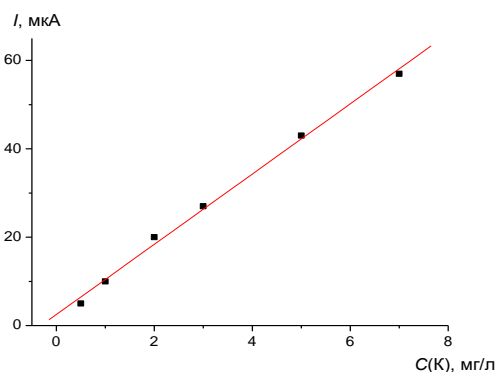


Рис. 23. Зависимость фототока эмиссии калия от концентрации калия в растворе

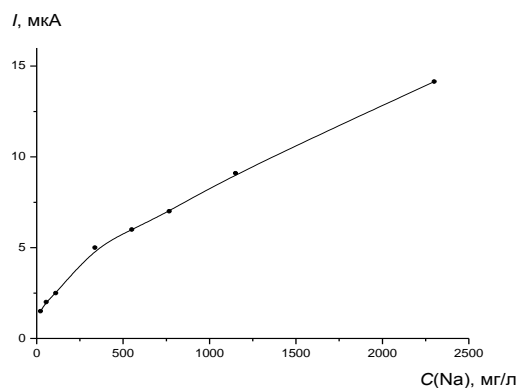


Рис. 24. Зависимость фототока эмиссии натрия от концентрации натрия в растворе в условиях определения калия

Атомно-эмиссионный спектральный анализ

Электротермическая атомизация определяемых элементов и возбуждение атомов. Если для возбуждения атомов энергии пламени недостаточно, то используют электротермические источники – дугу пе-

ременного или постоянного тока и искровой разряд. Дуга возникает при пропускании постоянного или переменного тока (1–30 А при напряжении 220 В) между двумя электродами. Для получения искрового разряда на пару электродов налагают напряжение до 40 кВ. Сила тока при искровом разряде сначала очень высока, затем она падает до 1 А и меньше. Электроды обычно изготавливают из графита, спектр которого беден линиями. В углубление одного электрода помещают пробу (рис. 25). Второй электрод в виде конусообразного стержня называют противоэлектродом. В пространстве между электродами при дуговом и искровом разрядах образуется *плазма*, состоящая из атомов, ионов, свободных электронов, с температурой, достигающей 4000–5000 К при дуговом разряде и 40 000 К в искре. В дуговой и особенно в искровой плазме в атомах и ионах осуществляется большое число энергетических переходов, поэтому спектры состоят из множества спектральных линий.

В электротермических источниках можно возбудить практически все элементы.

Для ориентировки (расшифровки спектра) рядом с анализируемой пробой получают спектр чистого железа, спектр которого хорошо изучен и описан в атласах. Излучение, испускаемое возбужденными атомами, воспринимают визуально (в спектрографах и стилоскопах), регистрируют на фотопластинке (в спектрографах), преобразуют в электрический сигнал с помощью фотоэлементов и фотоумножителей (в квантометрах).

Электротермическое возбуждение лежит в основе конструкции *плазмотронов* — источников возбуждения, в которых плазма, образующаяся при дуговом или искровом разряде, стабилизируется инертным газом. Температура в плазмотронах достигает $5000 \div 7000$ °С и до $10\,000$ °С — в источниках с индуктивно связанной плазмой (ИСП). Высокая температура обеспечивает возбуждение также трудно возбуждаемых элементов, например, неметаллов. Для предотвращения ионизации атомов в плазму вводят аргон, более легко ионизирующийся, чем исследуемые элементы (рис. 26).

Используются приборы ИСП –28, ИСП – 30, ИСП-MS.

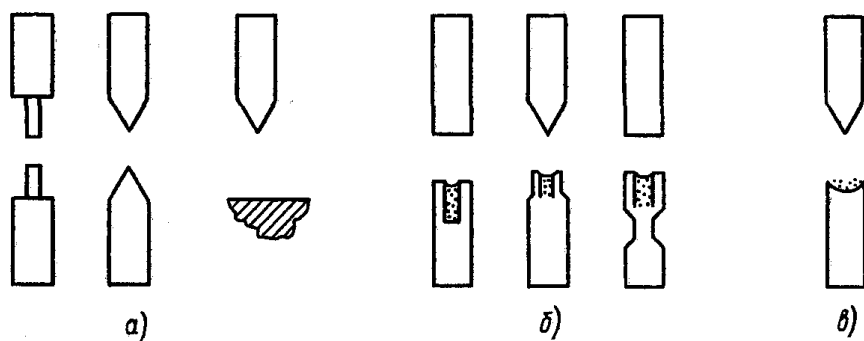


Рис. 25. Формы электродов в эмиссионном спектральном анализе: а) - для металлических проб; б) - для порошков; в) - для растворов

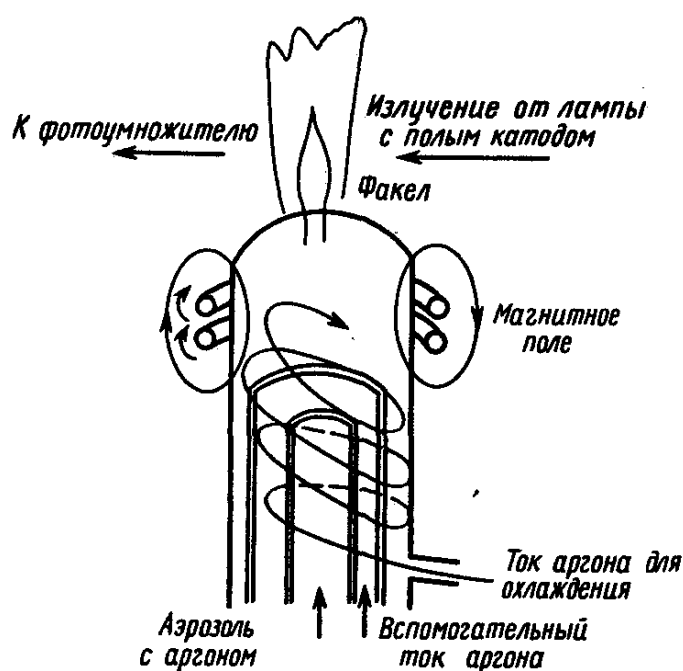


Рис. 26. Плазматрон с индуктивно связанной плазмой (ИСП)

Определение концентрации компонента в методе атомно-эмиссионного спектрального анализа

Интенсивность излучения атомами (I) пропорциональна их концентрации в пробе (C). Для количественной оценки используют метод градуировочного графика, построенного по эталонам – смесям, в которых концентрация элементов задана государственными стандартами. В количественном спектральном анализе справедлива формула

$$I = \text{const} + b \cdot \lg C,$$

где $const$ и b – коэффициенты, зависящие от процессов в плазме и условий детектирования.

Если регистрируют интенсивности излучения атомами на фотопластинке, то строят график в координатах $(\Delta I - \lg C)$, где ΔI – разность между интенсивностями спектральной линии определяемого элемента и интенсивностью линии сравнения (фона основы пробы).

Полуколичественная оценка содержания компонентов вод проводится по методу появления спектральных линий элемента, табл. 13.

Таблица 13

Полуколичественная оценка содержания компонента в пробе по методу появления спектральных линий в методе АЭМС с использованием концентрирования компонентов «Методом ТПИ»

№	Компонент	Наиболее чувствительные линии (длина волны), А	Содержание, при котором появляется линия, % масс.	Оптимальная экспозиция
1	Be	2348,6	0,001	30 ^м
2	P	2553–2555	0,1	30 ^м
3	Ti	3088 3075 3078 3361	0,001–0,005 0,01 0,05 0,1	до полного испарения
4	V	3183, 3184, 3185 3111, 3118 2896	0,001–0,005 0,005–0,01	30 ^м –1
5	Cr	4254–4275–4290 2835, 2843 2896	0,001–0,005 0,005–0,01 0,05–0,1	до полного испарения
6	Mn	2949 2595 2638 2639	0,001 0,03 0,3 1	30 ^м
7	Co	3453	0,001	30 ^м –1
8	Ni	3415, 3002, 3003 3101,6; 3101,9 3134	0,001–0,005 0,005–0,01 0,01–0,05	1
9	Cu	3247–3274	0,001	30 ^м
10	Zn	3345	0,001	30 ^м
11	As	2288, 2350 2860 2898,7	0,01 0,05 0,1	30 ^м
12	Zr	3392–3341	0,001–0,005	до полного испарения
13	Mo	3132–3170–3194 3132, 3170 3194 3158, 2871, 2816	0,0001–0,001 0,001 0,005 0,01	30 ^м
14	Ag	3280–3383	0,0001–0,001	30 ^м

		3282		
15	Cd	2288–3261	0,001	30''
16	Sn	2840–3262	0,001	30''
17	Sb	2598	0,005–0,01	30''
18	Ba	4934 4554, 4934 3501 3071	0,001 0,001–0,005 0,1 0,5	до полного испарения
19	W	2947–2896,4	0,05–0,1	до полного испарения
20	Pb	2833, 2802 2663, 2873 2823	0,001 0,005–0,01 0,05	30''
21	Bi	3067 2898 2938, 2989, 3024	0,001 0,01 0,05	30''

Чувствительность определения компонентов анализируемых вод повышается при использовании предварительного концентрирования компонентов. Концентрирование компонентов вод осуществляют упариванием 1 дм³ пробы до сухого остатка, соосаждением компонентов вод из 1 дм³ в виде комплексных соединений на основу (активированный уголь) или в виде труднорастворимых сульфидов на основу (гидроокись алюминия). Последний способ разработан в Томском политехническом институте в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии при кафедре гидрогеологии и инженерной геологии авторами П. А. Удодовым, И. П. Онуфриенко и называется «Метод ТПИ» [44].

Определение Be, P, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, W, Pb, Bi проводится по «Методу ТПИ» [44] из концентратов природных вод прибором ИСП-28. Пределы обнаружения и диапазоны определяемых содержаний микрокомпонентов вод см. табл. 14.

Таблица 14

Пределы обнаружения и диапазоны определяемых содержаний микрокомпонентов вод при их определении «Методом ТПИ»

№ пп	Микроэлемент	Диапазон определяемых содержаний в концентрате ТПИ на 60 мг «концентрата»	
		Масс. %	Мкг/дм ³
1	Бериллий	0,0003–0,01	0,18–6
2	Фосфор	0,1–1	60–600
3	Титан	0,001–1	0,6–600
4	Ванадий	0,001–0,1	0,6–60
5	Хром	0,001–0,3	0,6–180
6	Марганец	0,001–1	0,6–600
7	Кобальт	0,001–0,1	0,6–60
8	Никель	0,001–1	0,6–600
9	Медь	0,001–1	0,6–600
10	Цинк	0,001–1	0,6–600

11	Мышьяк	0,01–1	6–600
12	Цирконий	0,001–0,5	0,6–300
13	Молибден	0,0001–0,1	0,06–60
14	Серебро	0,0001–0,1	0,06–60
15	Кадмий	0,001–0,1	0,6–60
16	Олово	0,001–0,3	0,6–180
17	Сурьма	0,005–1	3–600
18	Барий	0,001–0,5	0,6–300
19	Вольфрам	0,01–0,03	6–1
20	Свинец	0,001–1	0,6–600
21	Висмут	0,003–1	1,8–600

Достоинства атомно–спектрометрических методов

1. Быстрота анализа в методе фотометрии пламени.
2. Многокомпонентное определение из одной пробы в атомно–эмиссионном спектральном анализе.

Недостатки атомно–спектрометрических методов

1. Мешающее влияние состава вод на анализ конкретного компонента в методе пламенной фотометрии. При определении калия, лития, стронция в присутствии значительных содержаний натрия методом пламенной АЭмС мешающее влияние натрия устраняется применением приёма хемометрики [45].

2. Отклонения от прямолинейной зависимости в начале и в конце градуировочных графиков, связанные с изменением поглощения или испускания атомами электромагнитных излучений.

ВОПРОСЫ

1. Фотоколориметрический метод. Определение содержания железа в природных водах.
2. Фотоколориметрический метод. Определение быстроменяющихся компонентов природных вод (NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+).
3. Метод пламенной фотометрии при определении Na, K, Li, Sr в природных водах.
4. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭмС) в анализе природных вод. «Метод ТПИ».
5. Метод беспламенного атомно-абсорбционного спектрометрического (БААС) определения ртути.

2.2.1.4. Активационные методы анализа

[29, С. 191–211; 22, С. 516–32; 21, С. 26–33]

Ядерно-химические методы анализа основаны на измерении превращений **ядер атомов** вод.

Ядро атома состоит из нуклонов – протонов (Z) и нейтронов (N). Общее число протонов и нейтронов в ядре равно *массовому числу* A .

$$A = Z + N,$$

где Z – порядковый номер данного элемента в таблице Периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

Отсюда количество нейтронов в атоме определяется как разность между массовым числом и количеством протонов:

$$N = A - Z.$$

Совокупность атомов, ядра которых имеют одинаковые A и Z , называют *изотопами*. Например, изотопы водорода протий, дейтерий и тритий:

${}_1^1\text{H}$ – протий состоит из одного атома водорода, массовое число 1 (верхний индекс), порядковый номер водорода 1 (нижний индекс);

${}_1^2\text{H}$ – дейтерий состоит из двух атомов водорода, массовое число 2;

${}_1^3\text{H}$ – тритий состоит из трёх атомов водорода, массовое число 3.

Изотопы бывают стабильными и радиоактивными. Изотопы, ядра которых претерпевают самопроизвольные превращения, называют *радиоактивными*. Обычно эти превращения сопровождаются *радиоактивным излучением*. Например, из трех изотопов водорода только тритий является радиоактивным, содержание его в водах свидетельствует о протекающих во времени процессах в воде. По мере надобности в анализируемой воде определяют содержание трития.

Радиоактивные изотопы имеют две, объединяющие их особенности:

1) они имеют несколько типов радиоактивных превращений. Количество типов ядерных превращений ограничено (α -распад, β - превращение, нейтронный распад, протонный распад, спонтанное деление, γ -излучение сопровождает многие виды превращений, а при изомерном переходе является единственным видом излучения);

2) все типы радиоактивных превращений подчиняются одному кинетическому закону:

$$a = -dN / dt = \lambda \cdot N,$$

где N – число радиоактивных атомов в момент времени t ;

λ – постоянная распада, характерная виду радиоактивного компонента, с^{-1} ;

a – скорость радиоактивного распада, число актов распада в секунду или иначе её называют «абсолютная активность образца», Бк.

Измеряют абсолютную активность в беккерелях или в кюри. Бк – беккерель, один распад в секунду (расп. $\cdot \text{с}^{-1}$). КБк = 10^3 Бк, килобеккерель; МБк = 10^6 Бк, мегабеккерель; ГБк = 10^9 Бк, гигабеккерель; 1 кюри = $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк; мкюри – милликюри, тысячная доля кюри; мккюри – микрокюри, миллионная доля кюри.

Наряду с λ устойчивость радиоактивного изотопа характеризуется *периодом полураспада* ($T_{1/2}$). $T_{1/2}$ – это промежуток времени, в течение которого происходит распад половины имеющихся в наличии радиоактивных ядер элемента.

Рассмотрим суть радиоактивных превращений ядер атомов (α -, β -, γ -распад).

α -Распад

α -Распад характерен для атомов тяжелых металлов. В процессе α -распада от ядра атома отделяется α -частица, которая представляет собой ядро атома гелия с порядковым номером в периодической системе Д.И.Менделеева равным 2 (нижний индекс) и массовым числом 4 (верхний индекс):



Например, радиоактивный уран, испуская α -частицу, превращается в торий:



α -Частицы радиоактивных элементов имеют определённую большую энергию, достигающую 9 МэВ. Наличие у α -частиц различных энергий при распаде одного и того же изотопа указывает на то, что α -распад сопровождается γ -излучением. α -Частицы, образующиеся при распаде, рассеивают свою энергию, превращаясь в атомы гелия. Энергия α -частицы главным образом воздействует на электроны атомов и молекул среды, приводя их к ионизации и возбуждению. Например, α -частица, имеющая энергию 3,4 МэВ, может образовать 10^5 пар ионов (на образование одной пары ионов необходимо примерно 34 эВ).

Проникающая способность α -частиц мала. Они поглощаются листом писчей бумаги или тканью одежды, их средние пробеги на воздухе не превышают 10 см.

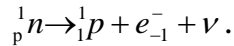
β -Превращения

β -Превращения включают три вида распада:

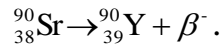
- 1) испускание электронов (β^- -распад);
- 2) испускание позитрона (β^+ -распад) и
- 3) электронный захват.

Рассмотрим β^- -распад, наиболее часто встречающийся вид.

β^- -Распад характерен для ядер, имеющих относительный избыток нейтронов. При этом один из нейтронов (n) распадается, давая протон (1_1p), электрон (e^-) и антинейтрино (ν) по схеме:



Этот процесс сопровождается образованием ядра нового элемента, находящегося на клеточку правее в периодической таблице Менделеева. Например,



Характерной особенностью β -распада (аналогично и β^+ -распада) является то, что испускаемые электроны в отличие от α -частиц не моноэнергетичны. Различная величина энергий испускаемых электронов объясняется тем, что полная энергия β^- -перехода ($E_{\text{полн}}$) при каждом акте распада распределяется по закону случая между β^- -частицей и антинейтрино:

$$E_{\text{полн}} = E_{\beta^-} + E_{\nu}.$$

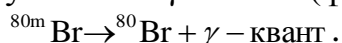
Если β^- -распаду сопутствует и γ -излучение, то $E_{\text{полн}}$ расходуется между двумя частицами (β^- -частицей и антинейтрино) и γ -квантом.

Как и α -частицы, β^- -частицы расходуют свою энергию в основном на ионизацию и возбуждение атомов и молекул вещества среды. В силу меньшего заряда и незначительной массы удельная ионизационная способность β^- -частиц примерно в 1000 раз меньше, чем у α -частиц, а проникающая способность соответственно значительно больше. Так, например, максимальный пробег ($R_{\text{макс}}$) для такого «жесткого» β^- -излучателя, ${}^{90}\text{Y}$ ($E_{\text{макс}} = 2,26$ МэВ), составляет ~ 9 м в воздухе, 0,4 см в алюминии и ~ 1 см в биологической ткани.

γ -Излучение

Ядра одного и того же элемента могут существовать в основном и возбужденном (метастабильном) состояниях. Ядра, находящиеся в возбужденном состоянии, называют *изомерными* и обозначают буквой m , поставленной после массового числа. Переход ядра с возбужденного

уровня на основной называют *изомерным переходом*, который сопровождается, как правило, испусканием γ -кванта (фотона):



В отличие от α^- , β^- , β^+ -частиц, которые непосредственно ионизируют вещество среды (ионизирующее излучение), γ -кванты вызывают ионизацию в веществе за счёт вторичных электронов, образующихся в результате первичных процессов взаимодействия γ -квантов с веществом среды. К таким процессам относят: фотоэффект, комптоновское рассеивание и образование пар электрон–позитрон.

Фотоэффект заключается в том, что γ -квант, взаимодействуя с атомами или молекулой, выбивает из них электрон. При этом γ -квант полностью поглощается, а вся его энергия передаётся электрону (фотоэлектрон).

В процессе *комптоновского рассеивания* γ -квант передает лишь часть своей энергии электрону, а вместо первичного γ -кванта появляется рассеянный с меньшей энергией.

При энергиях γ -квантов более 1,02 МэВ (такова энергия, эквивалентная массе покоя пары электрон–позитрон) взаимодействие с силовым полем ядер может привести к образованию *пары электрон–позитрон* с полным поглощением γ -кванта.

Измерение радиации

При исследовании состава вод часто возникает необходимость в идентификации радиоактивных изотопов и в определении их количества.

Качественный активационный анализ основан на идентификации полученных нуклидов по их периодам полураспада, по типу и энергии излучения и по возможным ядерным реакциям.

При *количественном активационном анализе* измеряют активности полученных изотопов. На практике сравнивают активности анализируемого образца (I_x) с активностями эталона (ГСО) ($I_{\text{эт}}$):

$$M_x = I_x \cdot M_{\text{эт}} / I_{\text{эт}},$$

где M_x и $M_{\text{эт}}$ – содержание анализируемого компонента, соответственно, в образце воды и в эталоне, г;

Для регистрации излучения наиболее широко используют методы:

- 1) ионизационные, основанные на измерении электрической проводимости вещества (например, газовой смеси), возникающей под

действием ядерных излучений (например, счётчик Гейгера–Мюллера удобен для регистрации β^- -частиц);

2) сцинтилляционные, основанные на преобразовании энергии радиоактивного излучения в фотоны видимого и ультрафиолетового света;

3) фотографические, основанные на обработке фотографического изображения.

С помощью различных детекторов можно проводить спектрометрию α -, β - и γ -излучений. Так как α - и β -излучения часто сопровождаются испусканием γ -квантов, то наиболее широко используется γ -спектрометрия.

Для γ -спектрометрии чаще всего используют полупроводниковые либо сцинтилляционные детекторы на основе иодидов щелочных металлов, например, NaI-, или LiGe-детектор.

Регистрируемые детектором импульсы от γ -квантов различных энергий проходят через усилитель, попадают в амплитудный анализатор импульсов (АИ), который сортирует импульсы по амплитудам и направляет их в соответствующие каналы. В каждый канал попадают импульсы с амплитудой от V до $V + \Delta V$ вольт, соответствующие γ -квантам с энергией от E до $E + \Delta E$. Число импульсов в каждом канале подсчитывается регистрирующим устройством и выводится на осциллограф и цифропечатающее устройство. Наша промышленность выпускает амплитудные анализаторы (спектрометры) различных типов (АИ-128, АИ-256, АИ-1024 и АИ-4096), где цифр в марке спектрометра указывают на количество каналов.

Независимо от используемого метода регистрации в детектор счётной установки попадает не всё испускаемое препаратом излучение. Регистрируемая активность связана с абсолютной активностью следующим соотношением:

$$I = \varphi \cdot a ,$$

где I и a – регистрируемая и абсолютная активности, соответственно; φ – коэффициент регистрации, зависящий от чувствительности детектора к излучению, от расположения препарата и детектора и т.д.

Коэффициент регистрации трудно рассчитать с большой точностью, поэтому его обычно определяют экспериментально.

Метод γ -спектрометрии является одним из наиболее экспрессных и эффективных методов радионуклидного анализа воды в очагах её возможного загрязнения.

Пример 1. Определение искусственных радионуклидов Цезий-137 и Калий-40 в природных водах

Определение $^{134+137}\text{Cs}$ осуществляется в лабораторных условиях гамма-радиометром РУГ-91 «Адани» (в дальнейшем РУГ), имеющим свидетельство о метрологической поверке на момент измерения. Чувствительность прибора по определению $^{134+137}\text{Cs}$ составляет 14 Бк/л, по техническому описанию эксплуатации прибора. Подготовка проб и проведение анализа осуществляется согласно инструкции по эксплуатации прибора в соответствии с рекомендациями НСАМ.

Для проведения анализа используется проба объемом 0,5 литра. Определение цезия осуществляется с вычислением среднего из трех-пяти замеров. Правильность работы прибора контролируется ежедневно перед началом и в конце работы, а также после каждого его выключения.

Проверка правильности измерений осуществляется методом сравнения с эталонной пробой, прошедшей калибровку и имеющей объемную активность по ^{137}Cs – 140; 69,5 и 40,5 Бк/кг.

Расхождение между измеренными значениями и принятыми для стандарта за весь период измерения не должна превышать $\pm 30\%$, например, см. табл. 15.

Таблица 15

Контроль правильности измерений по эталонам ^{137}Cs

Активность эталона, Бк/кг	Абсолютная ошибка, Бк/кг	Относительная ошибка, %
140	13.4	4.49
69.5	28.7	12.3
40.5	19.6	9.54

Следует иметь в виду, что в данном приборе используется сцинтилляционный кристалл CsJ, имеющий сравнительно низкую эффективность регистрации гамма-квантов и разрешающую способность, что не позволяет разделить ^{137}Cs и ^{134}Cs и измеренное значение характеризует сумму того и другого. При интерпретации этих значений правильнее говорить об измерении эквивалента ^{137}Cs .

Определенная погрешность, возможно, может быть внесена за счет изотопа ^{214}Bi , имеющего близкий энергетический спектр гамма-квантов.

Пример 2. Определение содержания трития в природной воде

Пробы воды объемом 1 литр предварительно дистиллируются до сухого остатка. Предварительно обогащение проводится на двухступен-

чатом элетролизерном комплексе. Сокращение объема образца на двух ступенях равняется 50. Радиометрический счет обогащенной пробы производится на жидкостно-сцинтилляционном счетчике «РАСВЕТА-1219». Для уменьшения фона используются полиэтиленовые флаконы и импортный сцинтиллятор – люмагель с эффективностью счета 0,10. Время счета каждого образца – 3 часа.

Пример 3. Определение ряда компонентов методом нейтронной активации

На измерении γ -излучения компонентами проб вод после предварительного облучения проб потоком тепловых нейтронов основан *метод нейтронно-активационного анализа (НАА)*. В результате этого облучения нормальные изотопы переходят в радиоактивные изотопы. При количественном анализе измеряется активность полученных изотопов. Зная удельную активность каждого изотопа (компонента) рассчитывают концентрацию компонента. Расчет можно проводить по формуле, но, как правило, проводят по внутреннему стандарту, т.е. вместе с анализируемым компонентом помещают эталон.

Расчет проводится по формуле:

$$m_x = \frac{I_x \cdot m_{ст}}{I_{ст}}$$

где I_x – интенсивность радиоактивного изотопа анализируемого;

$I_{ст}$ – интенсивность стандартного эталона;

m_x , $m_{ст}$ – масса (количество) вещества, соответственно в анализируемом образце и в стандартном эталоне.

Метод НАА позволяет анализировать более 30 компонентов вод как непосредственно в воде, запаянной в ампулы, так и сконцентрированных после химической обработки на различных сорбентах (активированный уголь), или в сухом остатке пробы воды. Чувствительность определения компонентов зависит от времени облучения вещества (табл. 16).

Таблица 16

Чувствительность метода НАА при различном времени облучения анализируемого образца потоком нейтронов 10^{13} нейтр./см²·с [29]

Определяемые элементы		Чувствительность иона, С _и , г
Время облучения 6 минут	Время облучения 30 су- ток	
Sc, Ag, Zn, I	V, I, As, Mn	10 ⁻¹¹
Mn, Cu, Th, Br	Th, Cs, Na, Cu, Br, Co,	10 ⁻¹⁰
V, Nb	Hg	10 ⁻⁹
Na, Cr, Co, Zn, Au, Hg, As,	K, Ce, Nb, Mo, Ag, P, Cl	10 ⁻⁸
Cl	Mg, Sr, Cr, Ni, Zn, S	10 ⁻⁷
K, Cd, Mg	Cd, F	10 ⁻⁶
Sr, P	—	

Пример инструментального нейтронно-активационного анализа природных вод на ядерном реакторе ИРТ-Т Томского политехнического университета

Метод основан на явлении активации ядер химических элементов под действием нейтронов, образовании радиоактивных изотопов и последующей регистрации наведенной γ -активности. Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) природных вод не требует химического выделения и концентрирования элементов. Достаточно получения сухого остатка вод простым выпариванием 0,5 л воды.

Полученный сухой остаток взвешивается и в количестве 50–100 мг упаковывается в фольгу из алюминия особой чистоты.

В качестве образцов сравнения используются отечественные государственные стандарты горных пород СГ-1А, СГД-1А и почв СГХМ-3 и СГХМ-4, а также эталоны из водных растворов химически чистых элементов. Аликвотная часть растворов элементов накапывается на фильтровальную бумагу и высушивается на воздухе. Все образцы сравнения, как и пробы, упаковываются в алюминиевую фольгу и помещаются в специальный контейнер. Облучение проводится в канале реактора с плотностью потока тепловых нейтронов $5 \cdot 10^{12}$ нейтр./см²·с в течение 24 часов. Измерение выполняется дважды (через 7 и 20 суток после облучения) с использованием γ -спектрометра в составе полупроводникового германий-литиевого детектора ДГДК-60 и амплитудного анализатора АМ-А-02Ф. Обработка γ -спектров и расчет результатов выполняется по двум программам: для «короткоживущих» и «долгоживущих» изотопов. По первой программе определялись Na, Ca, La, Yb, Au,

U. По второй – Th, Sb, Ba, Br, Se, Sr, V, Rb, Fe, Cs, Se, Hf, Ta, редкоземельные элементы.

ВОПРОСЫ

1. Что называют изотопами?
2. Охарактеризовать α -распад компонента.
3. Охарактеризовать β -превращения компонента.
4. Охарактеризовать γ -излучение.
5. Проникающая способность α -, β -, γ -излучений.
6. Методы измерения радиации.
7. Количественная оценка радиации.
8. Нормативы радиационной безопасности для питьевых вод (общая α -радиоактивность, общая γ -радиоактивность).
9. Инструментальный нейтронно-активационный анализ природных вод.

2.3. Электрохимические методы анализа

[29, С. 111 – 190; 30, С. 232 – 302]

В основе электрохимических методов анализа и исследования лежат процессы, протекающие на электродах или в межэлектродном пространстве. При выполнении анализа используют либо функциональную зависимость тока, потенциала, электрической проводимости (сопротивления) от концентрации анализируемого раствора, либо измеряют эти параметры с целью установления конечной точки титрования определяемого вещества титрантом.

Несмотря на то, что число параметров, характеризующих электрические свойства растворов, ограничено, известно много различных электрохимических методов анализа. Дело в том, что любой из параметров (ток, потенциал) можно в процессе проведения анализа задавать или измерять. Комбинируя различными способами задаваемый и измеряемый параметры, исследователь имеет дело с различными электрохимическими методами анализа. В табл. 17 дана классификация электрохимических методов анализа, широко используемых при анализе природных вод, по измеряемому параметру.

Таблица 17

Классификация электрохимических методов анализа по измеряемому параметру электрохимической ячейки

Измеряемый параметр	Условия измерения	Метод
Потенциал E , В	$I = 0$	Потенциометрия
Ток I , мкА, мА	$I = f(E_{\text{налож.}})$	Вольтамперометрия
Количество электричества Q , Кл	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Кулонометрия
Удельная электрическая проводимость χ , См·см ⁻¹	I перемен., 1000 Гц	Кондуктометрия

Аппаратура. При использовании электрохимических методов в анализе вод необходимо наличие аппаратуры: электролитической ячейки (рис.27), индикаторных электродов, электродов сравнения (рис. 28).

Электрохимическая ячейка

В электрохимических методах тем или иным способом используют уникальную способность окислительно-восстановительных реакций протекать не только при непосредственном контакте, но и при их пространственном разделении.

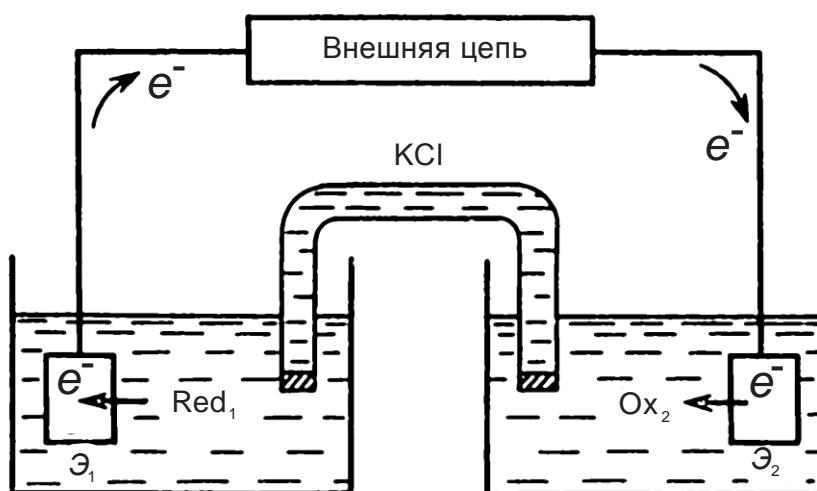


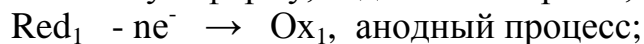
Рис. 27. Электрохимическая ячейка

Перенос электронов от восстановителя (Red₁) к окислителю (Ox₂) осуществляется за счёт пары электронов, как показано на рис. 27.

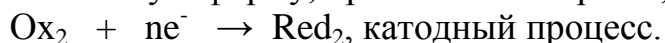
В данном примере электроны движутся в направлении от электрода Э₁ к электроду Э₂. Механизм переноса электричества на различных участках цепи неодинаков. В электродах, а также внешних проводниках электричество переносится электронами. В растворе электричество переносят ионы. Цепь замыкается за счёт того, что ионная проводимость

на поверхности электродов переходит в электронную проводимость и наоборот. При этом на электродах протекают реакции:

1) на электроде Э₁ компонент из восстановленной формы переходит в окисленную форму, отдавая электроны,



2) на электроде Э₂ компонент из окисленной формы переходит в восстановленную форму, принимая электроны,



Если электроны не проходят во внешнюю цепь, в этом случае электрохимическую ячейку используют для *потенциометрического анализа*. Если электрохимическая ячейка подсоединена к внешнему источнику напряжения, то её называют электролитической и используют в *вольтамперометрическом анализе*.

Независимо от режима работы ячейки один из электродов должен обратимо реагировать на изменение концентрации определяемого вещества. Такой электрод называют *индикаторным* или *рабочим*. Для того чтобы устранить возможность взаимодействия электрода с компонентами исследуемого раствора, индикаторный электрод изготавливают из благородного металла (платина, золото, ртуть) или таких химически инертных электропроводящих материалов, как графит, стеклоуглерод. Индикаторные электроды, используемые в различных электрохимических методах, в зависимости от конкретного назначения могут быть изготовлены из различных материалов, разной формы и размера.

Другой электрод в электрохимической ячейке называют *электродом сравнения*. Его назначение быть надежной точкой отсчета измеряемого параметра индикаторного электрода. Потенциал электрода сравнения должен быть устойчив, воспроизводим и независим от состава раствора, в который он погружен, он не должен изменяться при протекании через ячейку небольших токов.

В качестве электродов сравнения обычно используют хлорид серебряный и каломельный электроды (рис. 28). Электроды имеют общие составляющие элементы: 1 – асбестовое волокно, обеспечивающее контакт с испытуемым раствором; 2 – внешний раствор KCl (нас.); 3 – крошечное отверстие для контакта; 4 – внутренний раствор (KCl (нас.), AgCl (т)); 5 – отверстие для ввода раствора KCl; 6 – паста из смеси HgCl₂, Hg и KCl (нас.).

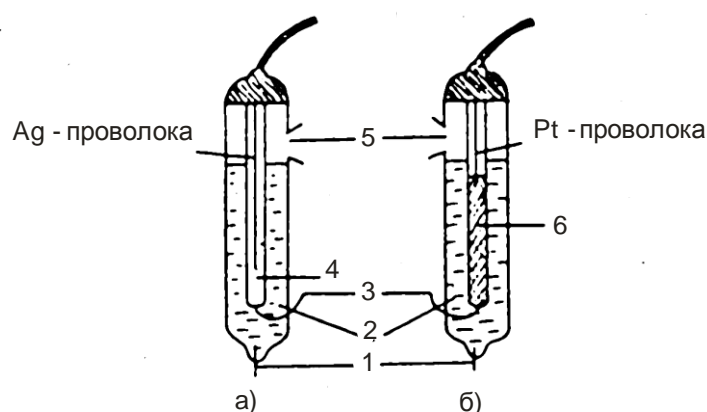


Рис. 28. Электроды сравнения: хлорид серебряный (а) и каломельный (б) с двойным солевым мостиком

Хлорид серебряный электрод изображен на рис. 28а. Основной его частью является погруженная в раствор хлорида калия серебряная проволока, покрытая слоем хлорида серебра. Потенциал хлорид серебряного электрода равен 0,222 В, относительно стандартного водородного электрода, принятого за нуль, и воспроизводится с точностью $\pm 0,02$ мВ.

Каломельный электрод изображен на рис. 28б. Потенциал насыщенного каломельного электрода равен 0,242 В, относительно стандартного водородного электрода, и воспроизводится с точностью $\pm 0,01$ мВ.

2.3.1. Потенциометрия

Потенциометрический прибор предложил Поггендорф в 1841 г. Потенциометрический метод анализа основан на использовании зависимости электродвижущей силы (э.д.с.) электрохимической (потенциометрической) ячейки от концентрации (активности) определяемого вещества в анализируемом растворе. Такая зависимость описывается уравнением Нернста

$$E_p = E^0 + \frac{\nu}{z} \cdot \lg \frac{a_o}{a_e},$$

где E_p – измеряемая э.д.с. ячейки (потенциал), мВ;

E^0 – стандартный потенциал определяемого компонента, мВ;

$\nu = 2,3 \cdot \frac{RT}{F} \cdot 0,0591$; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура;

F – постоянная Фарадея; z – взятое с соответствующим знаком, число электронов, принимаемых (+) или отдаваемых (-) одной молекулой (ионом) определяемого вещества;

a_o – активность окисленной формы определяемого вещества (иона);

a_6 – активность восстановленной формы определяемого вещества (иона).

Для вод с минерализацией до 1 г/л активность определяемых компонентов практически равна их концентрации.

Простейшая потенциометрическая ячейка содержит два электрода: потенциал одного из них прямо или косвенно зависит от концентрации определяемых ионов – его называют *индикаторным (ионоселективным) электродом*; и второй электрод, относительно которого измеряется, потенциал индикаторного электрода, называемый *электродом сравнения*.

Ионоселективные электроды

Важнейшей составной частью ионоселективного электрода является *полупроницаемая мембрана*. Это тонкая пленка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого раствора и обладающая способностью пропускать ионы только одного знака заряда (катионы или анионы). Во многих случаях эти мембраны проницаемы преимущественно для ионов только одного сорта в присутствии других ионов того же знака заряда. Можно, например, изготовить электрод для определения ионов Na^+ в присутствии ионов других щелочных металлов.

Поместим полупроницаемую мембрану между двумя растворами с разными концентрациями иона А. Один из этих растворов – анализируемый раствор (или внешний) имеет концентрацию C_1 , другой – стандартный (или внутренний) – C_2 . На внешней и внутренней поверхности мембраны будет происходить обмен ионами, т. е. ионы из раствора будут проникать в фазу мембраны. Из-за того, что активности ионов в растворе и в фазе мембраны различны, на обеих поверхностях мембраны возникнут граничные потенциалы E_1 и E_2 , (рис. 29). Если во внешний и внутренний растворы поместить электроды сравнения, то можно измерить разность потенциалов, равную мембранному потенциалу E_M :

$$E_M = E_1 - E_2 = 0,0591 \cdot \lg \frac{a_1}{a_2}.$$

Так как $a_2 = \text{const}$, то $E_M \approx \text{const} + 0,0591 \cdot \lg a_1$.

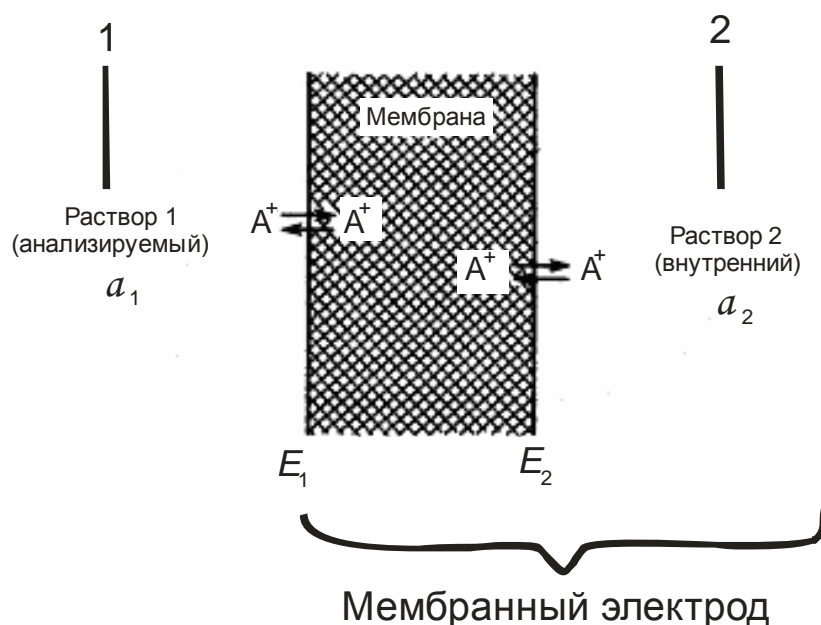


Рис. 29. Мембранный электрод: электроды сравнения (1 – внешний, 2 – внутренний)

Классификация ионоселективных электродов

В зависимости от материала, использованного для изготовления, различают твердые, стеклянные и жидкие мембраны.

Твердая мембрана – это маленький диск или таблетка из монокристаллического (например, LaF_3) или порошкообразного (например, Ag_2S или смесь Ag_2S и AgBr) материала с ионной проводимостью. Электрическая проводимость этих мембран обусловлена способностью иона решетки с наименьшим радиусом и зарядом перемещаться по вакансиям решетки. Для кристаллических мембран характерна высокая специфичность, обусловленная тем, что размер, форма и распределение заряда вакансии решетки позволяют занять это место только определенному подвижному иону. Потенциал мембранного электрода зависит от активности ионов A в анализируемом растворе.

Электроды с мембранами на основе таких материалов обладают низким пределом обнаружения, который определяется крайне низкой растворимостью материала мембраны, и высокой селективностью. Лучшие представители этого класса электродов – фторид селективный с мембраной из монокристалла LaF_3 и электрод с мембраной из Ag_2S .

Пример 1. Определение F^- . Фторид-селективный электрод (рис. 30) характеризуется нернстовой электродной функцией к концентрации фторид-ионов в пределах 0,2–2000 мг/л. Его нелинейная электродная

функция в интервале концентрации 0,02–0,2 мг/л достаточно воспроизводима и, если построить соответствующий калибровочный график, то она может быть использована для анализа. Определению фторида не мешают даже 1000-кратные количества большинства посторонних ионов. Сильно мешают только OH^- -ионы (предположительно из-за реакции $\text{LaF}_3 + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{La}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{F}^-$), поэтому электрод нельзя применять в щелочной среде. В сильноокислых растворах электродная функция нарушается из-за реакции образования мало диссоциирующего HF . Фторид селективный электрод уже много лет выпускается промышленностью. Его успешно применяют для определения фтора в разнообразных объектах. На основе этого электрода создан автоматический датчик для контроля процесса фторирования питьевой воды.

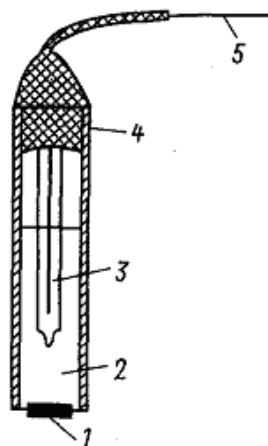


Рис.30. Фторид-селективный электрод: 1 – пластинка из LaF_3 ; 2 – внутренний стандартный раствор $\text{NaF}+\text{NaCl}$; 3 – внутренний электрод сравнения; 4 – изоляция; 5 – токоотвод

Пример 2. Определение ионов Ag^+ , S^{2-} , Br^- , Cu^{2+}

Удобным материалом для изготовления твердых мембран является Ag_2S , поскольку он характеризуется малой растворимостью ($\text{ПР} \sim 10^{-51}$), довольно низким электрическим сопротивлением и высокой устойчивостью к действию окислителей и восстановителей. Функция Нернста электрода в растворах нитрата серебра выполняется в интервале $p\text{Ag}$ от 0 до 7. Такой электрод используют для определения **ионов Ag^+** .

Этот электрод пригоден для определения и **ионов S^{2-}** , его потенциал определяется уравнением

$$E = \text{const} - \lg a_{\text{S}^{2-}}$$

и в сильнощелочной среде эта зависимость имеет наклон 2,96 мВ/pS в интервале pS от 2 до 6.

Благодаря низкому электрическому сопротивлению Ag_2S часто используют в качестве инертной матрицы для создания электродов на основе смесей; например, AgBr и Ag_2S для определения **ионов Br^-** или CuS и Ag_2S для определения **ионов Cu^{2+}** . Иногда такие электроды делают без внутреннего раствора (рис. 31), что удобно на практике. Такие электроды называют *твердотельными*.

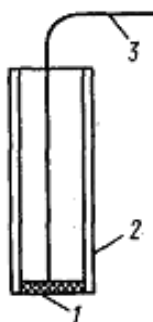


Рис. 31. Твёрдотельный бромид-селективный электрод с мембраной из смеси AgBr и Ag_2S : 1 – мембрана; 2 – тefлоновый корпус; 3 – токоотвод

Пример 3. Определение pH , K^+ , Na^+ , Ag^+

Стеклянные мембраны изготавливают из специальных стекол, подбирая их состав так, чтобы мембрана проявляла повышенную селективность к определяемому иону. Первым электродом со стеклянной мембраной был электрод, селективный относительно H^+ -ионов, который вытеснил все другие электроды, применявшиеся для измерения pH . Позднее были созданы стеклянные электроды для определения других ионов (K^+ , Na^+ , Ag^+). Современный стеклянный электрод для измерения pH изображен на рис. 32.

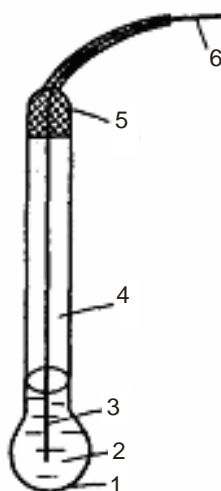
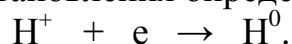


Рис.32. Стекланный электрод для измерения рН: 1 – стекланныя рН-чувствительная мембрана; 2 – 0,1 М раствор НСl, насыщенный AgCl; 3 – серебряная проволока; 4 – стекланныя трубка; 5 – изоляция; 6 – токоотвод

Главная его часть – тонкая стекланныя мембрана в форме шарика, припаянная к стекланныя трубка. Для изготовления мембраны чаще других используют стекло, содержащее 22 % Na₂O, 6 % CaO, 72 % SiO₂. Внутрь шарика наливают 0,1 М раствор соляной кислоты, насыщенный хлоридом серебра, и вставляют серебряную проволочку, которая служит внутренним электродом сравнения.

Структуру стекла составляет сетка из атомов кислорода, связанных друг с другом через атомы кремния. Каждый кремний связан с четырьмя кислородами, а каждый кислород участвует в двух группах SiO₄, поэтому образуется трехмерная сетка. Пустоты в ней заняты катионами, удерживающимися за счет электростатических взаимодействий с кислородом. Чем выше заряд катиона, тем прочнее он удерживается, поэтому в реакции обмена с протонами, протекающей при гидратации стекла, способны участвовать практически только однозарядные катионы. Если стекланный электрод длительное время выдержать в воде, то на обеих поверхностях мембраны образуется тонкий слой (~10⁻⁴ мм) гидратированного геля. Все пустоты занимают ионами Н⁺, вытеснившими находившиеся там ионы натрия. Потенциал хорошо вымоченного стекланныя электрода описывается уравнением (5), вывод которого представлен ниже. В потенциометрической ячейке на стекланныя электроде протекает процесс восстановления определяемых ионов водорода



$$E_{\text{р, H}^+/\text{H}^0} = E^0_{\text{, H}^+/\text{H}^0} + 0,0591 \cdot \lg\left(\frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^0}}\right); \quad (1),$$

где $E^0_{\text{, H}^+/\text{H}^0}$ - стандартный потенциал водородного электрода, принят за нуль;

a_{H^0} - активность атомарного водорода. Активности чистых веществ равны единице. Таким образом,

$$E_{\text{р, H}^+/\text{H}^0} = 0,0591 \cdot \lg(a_{\text{H}^+}); \quad (2);$$

$$\lg(a_{\text{H}^+}) = \frac{E_{\text{p,H}^+/\text{H}^0}}{0,0591} \quad (3).$$

Так как константа воды $K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$, то $\lg(a_{\text{H}^+})$ всегда отрицательная величина и $E_{\text{p,H}^+/\text{H}^0}$ по уравнению (2) тоже отрицательная величина. Умножив обе части равенства (3) на (-1),

$$-\lg(a_{\text{H}^+}) = \frac{-E_{\text{p,H}^+/\text{H}^0}}{0,0591} \quad (4),$$

мы превратим отрицательную величину $E_{\text{p,H}^+/\text{H}^0}$ в положительную величину, удобную для работы. Обозначив величину $\frac{-E_{\text{p,H}^+/\text{H}^0}}{0,0591}$ за «*pH*», имеем

$$-\lg(a_{\text{H}^+}) = \text{pH} \quad (5),$$

pH это отрицательный логарифм активности ионов водорода.

Стеклянный электрод можно использовать для измерения *pH*. Однако нужно помнить, что и в сильнокислой и в сильнощелочной среде электрод дает неверные результаты, так как наблюдается большая погрешность ($\pm \Delta \text{pH}$) измерений (рис. 33).

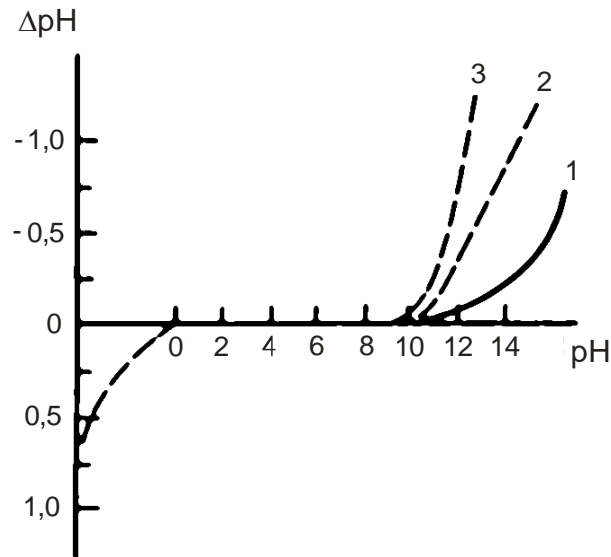
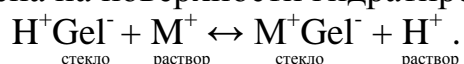


Рис.33. Погрешность измерения *pH* стеклянным электродом в зависимости от сорта стекла: 1 – Бекман E; 2 – Бекман GP; 3 – Корнинг 015

До сих пор нет однозначных объяснений завышения результатов измерения *pH* в сильнокислых средах. В сильнощелочных средах зани-

женные результаты объясняют влиянием ионов щелочных металлов вследствие реакции обмена на поверхности гидратированного геля GeI^- :



Константа равновесия этой реакции зависит от сорта стекла, поэтому мембраны из различных стекол будут характеризоваться различными коэффициентами селективности. Ошибка измерения рН щелочных растворов также будет зависеть от сорта стекла.

Жидкие мембраны готовят, растворяя органическое соединение (ионное, например, кальциевую соль эфира фосфорной кислоты, или нейтральное, например, валиномицин) в органическом растворителе. Этот раствор наносят на пористый полимерный носитель. По конструкции электрод с жидкой мембраной похож на стеклянный. Важнейшими представителями электродов с жидкой мембраной являются Са-селективный электрод на основе кальциевой соли эфира фосфорной кислоты и К-селективный электрод на основе валиномицина.

Пример 4. Определение окислительно-восстановительного потенциала (Eh)

Природные воды содержат в себе более или менее сложные смеси соединений, находящихся в разной форме валентности, т.е. степени окисленности. Совокупность разновалентных ионов и нейтральных молекул одного и того же элемента является отдельной окислительно-восстановительной системой. Совместное существование в природных водах ряда таких систем приводит к установлению некоторого подвижного равновесного состояния, которое и обуславливает *окислительно-восстановительное состояние воды*. Количественно оно измеряется в вольтах или милливольтмах и носит название **окислительно-восстановительного потенциала (Eh)**. В шкале окислительно-восстановительных потенциалов за нуль принимают величину потенциала нормального водородного электрода. Величина окислительно-восстановительного потенциала может быть больше или меньше потенциала нормального водородного электрода ($2\text{H}^+/\text{H}_2$) и принимает соответственно положительное и отрицательное значение.

Системы с большими окислительно-восстановительными потенциалами являются окислителями по отношению к системам с меньшими окислительно-восстановительными потенциалами. При контакте таких систем возникает реакция окисления-восстановления, ведущая к установлению общего окислительно-восстановительного потенциала с каким-то его промежуточным значением.

Величина окислительно-восстановительного потенциала в природных водах отражает равновесное окислительно-восстановительное состояние всех находящихся в данной воде систем, содержащих элементы с переменной валентностью, и поэтому может служить наиболее общим показателем окислительно-восстановительного режима вод.

Величина окислительно-восстановительного потенциала позволяет судить о состоянии каждой окислительно-восстановительной системы в природной воде. Окислительно-восстановительный потенциал каждой системы зависит от свойств составляющего эту систему элемента, от соотношения концентраций ионов этого элемента, находящихся в окисленной и восстановленной форме, от температуры раствора и во многих случаях от значений рН.

Величина окислительно-восстановительного потенциала (Eh) любой обратимой системы определяется по уравнению Нернста:

$$Eh = Eh^0 + \frac{0,0001983 \cdot T}{n} \lg \frac{a_o \cdot a_{H^+}^m}{a_e},$$

где Eh^0 — нормальный окислительно-восстановительный потенциал — величина, характеризующая каждую систему и равная величине Eh при равных значениях термодинамических активностей окисленной и восстановленной форм;

n — число электронов, участвующих в реакции;

T — абсолютная температура системы;

m — число ионов водорода, участвующих в реакции;

$a_{ок}$ и $a_{восст}$ — термодинамические активности окисленной и восстановленной форм; они равны произведению молярных концентраций на коэффициенты активности; в разбавленных растворах их иногда принимают равными молярным концентрациям.

Пример вычисления окислительно-восстановительного потенциала системы $Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$ при соотношении концентрации $[Fe^{3+}] : [Fe^{2+}] = 1 : 10$ при $t = 20^0 C$.

$$Eh = 0,77 + \frac{0,0001983 \cdot 293}{1} \cdot \lg \frac{1}{10} = 0,77 - 0,058 = 0,712 \text{ В.}$$

Пример вычисления окислительно-восстановительного потенциала системы $UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow U^{4+} + 2H_2O$ при $pH = 1$, ($[H^+] = 0,1$) и соотношении концентраций $[UO_2^{2+}] : [U^{4+}] = 1 : 10$ при $t = 20^0 C$.

$$Eh = 0,42 + \frac{0,0001983 \cdot 293}{2} \cdot \lg \frac{1 \cdot 0,14}{10} = 0,42 - 0,145 = 0,275 \text{ В.}$$

В природных условиях, характеризующих верхнюю часть земной коры, при обычном давлении и температуре имеются *пределы возможных величин окислительно-восстановительного потенциала среды*. Эти пределы определяются реакциями разложения воды.

Верхний предел обусловлен реакцией $O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$

и величинами $Eh = +0,815\text{В}$ при $pH = 7$, $Eh = +0,401$ при $pH = 14$;

Нижний предел обусловлен реакцией $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$

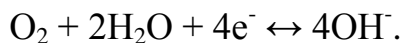
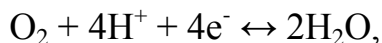
и величинами $Eh = +0,000\text{В}$ при $pH = 0$, $Eh = -0,414$ при $pH = 7$.

Системы веществ с переменной валентностью, по значению нормального потенциала приближающиеся к верхней или нижней границе этих пределов, являются соответственно окислителями или восстановителями по отношению к большинству других. Наличие относительно больших содержаний таких веществ в той или иной среде создаёт окислительный или восстановительный характер среды. Сами же системы в случае, если их содержание существенно превышает содержание других веществ с переменной валентностью, являются *потенциал задающими*.

Основные потенциал задающие системы природных вод

В условиях зоны гипергенеза потенциал задающих систем немного; главные из них образуются за счёт кислорода, железа, серы различных валентностей и некоторых органических веществ. Другие вещества с переменной валентностью обычно находятся в значительно меньших содержаниях.

1. *Кислород* является наиболее универсальным окислителем в условиях верхней части земной коры. Кислород, входя в состав воды, образует окислительно-восстановительную систему, которая в зависимости от значения pH может быть выражена уравнениями



Значения окислительно-восстановительного потенциала, вычисленные для этих реакций, являются, как указано выше, верхним пределом значений Eh , возможных в природных водах зоны гипергенеза, так как они определяют условия устойчивости самой воды. Эти реакции необратимы и значения потенциала плохо воспроизводимы при измерениях

с помощью платиновых электродов. Значения их вычислены по термодинамическим данным, они рассчитаны как нормальные, т.е. для газов — при давлении кислорода равным 1 *атм*.

Значения *Eh* при содержаниях O₂ выше 7 мг/л находятся в пределах от (+350) до (+700) мВ. При меньших содержаниях кислорода в воде значение *Eh* быстро снижается, оставаясь всё же положительным, при наличии даже долей миллиграмма O₂ на 1 л воды.

2. *Сера* обладает способностью менять валентность от S²⁻ до S⁶⁺, образуя ряд промежуточных форм, причем все они могут существовать в пределах *Eh*, при которых вода не разлагается.

В природных условиях сера устойчива: в наиболее восстановленной форме — в виде иона S²⁻, а также гидролизированных его форм HS⁻ и H₂S; в молекулярной форме S₂; в наиболее окисленной форме — в виде иона SO₄²⁻.

В природных водах обратимой потенциал задающей системой наиболее часто является S_{тв} + 2 e⁻ ↔ S²⁻ (в зависимости от значения *pH* среды ионы S²⁻ подвергаются гидролизу с образованием HS⁻ и H₂S).

Наличие сероводорода в водах в количествах выше 5—10 мг/л всегда указывает на низкий, ниже (-100 мВ), окислительно-восстановительный потенциал и восстановительную среду для большинства природных соединений.

3. *Железо* является одним из наиболее распространённых элементов в породах и природных водах. Поэтому система Fe³⁺ + e⁻ ↔ Fe²⁺ является важной потенциал задающей системой. Однако различие химических свойств окисленной и восстановленной форм железа обуславливают его своеобразное поведение в природных водах. Окисленная трёхвалентная форма железа очень легко подвержена гидролизу и при значениях *pH*, характерных для природных вод, возможное содержание Fe³⁺-иона в растворе ничтожно и составляет десятые и сотые миллиграмма на 1 л, тогда как концентрация Fe²⁺ может достигать граммов на 1 л.

В связи с этим значение окислительно-восстановительного потенциала системы железа в большей степени зависит от значения *pH* среды, резко снижаясь при повышении *pH*.

Железо в большом количестве (десятки мг/л) при *pH* выше 5 находится в водах в виде двухвалентного иона, что свидетельствует о восстановительных условиях.

4. *Органическое вещество.* Роль органических соединений как потенциал задающих веществ очень велика. Однако ввиду большого различия органических соединений, находящихся в природных водах, установить единые критерии, характеризующие свойства органического вещества, нельзя. Можно лишь отметить, что многие из органических соединений в природных водах обладают восстановительными свойствами, которые могут снизить окислительно-восстановительный потенциал воды до очень низких значений (-250, -300 мВ).

Кроме этих наиболее важных потенциал задающих веществ, следует отметить такие элементы с переменной валентностью, как марганец и азот, достаточно широко распространённые в природных водах, но не играющие столь значительную потенциал определяющую роль.

Определение окислительно-восстановительного потенциала воды основано на электрометрическом измерении разности потенциалов электрохимической ячейки: платиновый электрод, погруженный в исследуемую воду, — электрод сравнения, обычно употребляется хлорсеребряный электрод. Окислительно-восстановительный потенциал в природных водах в большой степени зависит от газового состава воды O₂, H₂S, CH₄, поэтому определение его необходимо производить на месте отбора пробы воды, принимая соответствующие меры предосторожности от проникновения воздуха во избежание влияния кислорода на окислительно-восстановительный потенциал системы.

В табл. 18 приведен ряд компонентов вод с чувствительностями их определения потенциометрическим методом.

Таблица 18

Компоненты вод и их чувствительности определения потенциометрическим методом

Компонент	pH	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Eh
C _{min} , мг/л	0,05 ед. pH	0,19	0,35	0,4	5 мВ

В настоящее время для потенциометрических анализов используются приборы: Анион – 410, ЭВ – 74, рН-150, рН-160, Water Test (рис. 37).

2.3.2. Инверсионная вольтамперометрия [46, С. 177 – 183; 29, С.173 –177; 30, С. 287 – 294]

Метод полярографии открыл Ярослав Гейровский в 1922 году. Для анализа вод используется одна из разновидностей полярографии: инвер-

сионная вольтамперометрия (ИВ). Метод ИВ пригоден для определения вплоть до 0,1–0,01 мкг/л многих неорганических и органических компонентов вод.

Суть метода ИВ заключается в предварительном накоплении анализируемого компонента на рабочем (индикаторном) электроде и последующем растворении накопленного компонента с электрода при линейно меняющемся потенциале.

В электрохимической ячейке с хлорид серебранным электродом сравнения в методе ИВ возможно использование различных индикаторных электродов (рис. 34), позволяющих определять различные компоненты вод. Электроды имеют общие составляющие элементы: 1 – токоотвод; 2, 3, – тефлоновые корпуса различной формы; 4, 5, 6 – материал электрода; 7 – рабочая поверхность электрода; 8 – упаковочная смесь парафина с полиэтиленом.

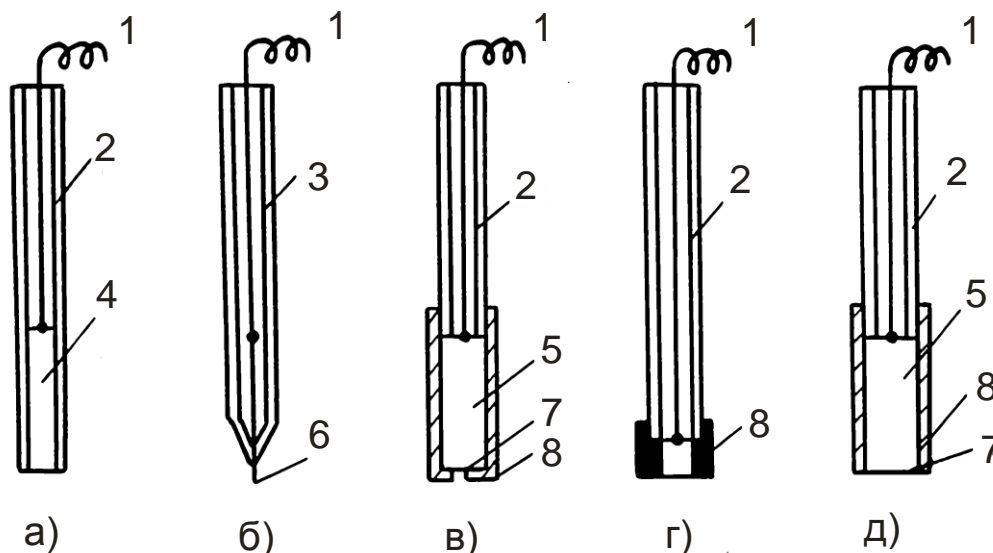


Рис. 34. Индикаторные электроды, используемые в методе ИВ: а) – электрод с подложкой из графита; б) – ртутно-плёночный электрод; в) – электрод для фотографирования образующихся на нем осадков; г) – электрод из чистого металла; д) – электрод из сплава металлов

Процесс накопления компонента воды на индикаторный электрод происходит при постоянном потенциале (E_n), при удалении из раствора кислорода и интенсивном перемешивании в течение определённого времени (τ). Для полного выделения определяемого компонента из раствора понадобилось бы бесконечно большое время, что непригодно для анализа, поэтому электролиз ведут в течение строго контролируемого времени (например, ≤ 5 мин). При этом выделяется

пропорциональная часть анализируемого компонента, хорошо воспроизводящаяся при постоянстве условий анализа.

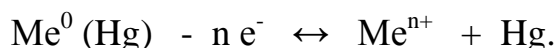
По истечении заданного времени накопления прекращается перемешивание раствора. Раствор в течение нескольких секунд успокаивается. После этого включается развёртка потенциала и регистрируется вольт-амперограмма (рис. 35).

Если в процессе электролиза определяемый компонент накапливается в виде *продукта восстановления*,

например, на ртутном плёночном электроде образуется раствор металла в ртути (амальгама металла):



то при развёртке потенциала регистрируют анодный ток окисления полученного продукта:



Этот вариант метода называют *анодной инверсионной вольтамперометрией*.

Индикаторные электроды, поверхность которых покрыта плёнкой ртути (толщиной менее 14 мк), или содержит в своем составе ртуть, применяют для определения ионов металлов, хорошо растворимых в ртути (In, Tl, Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Sb, Bi), или анионов, образующих малорастворимые соединения со ртутью (S^{2-} , SCN^{-} , I, Br, Cl).

На поверхности графитовых и стеклоуглеродных электродов можно сконцентрировать ионы многих металлов, восстанавливающихся при не слишком высоких потенциалах. Плёночные ртутно-графитовые электроды позволяют получать более воспроизводимые результаты, чем электроды из чистого графита. С ртутно-плёночного электрода в процессе анодного растворения практически весь сконцентрированный металл переходит в раствор.

Для определения нескольких компонентов при совместном присутствии электролиз проводится при потенциале предельного тока наиболее трудно восстанавливающегося компонента. Определения проводят в различных фоновых электролитах [60]. Для примера на рис. 35 приведена анодная инверсионная вольт-амперограмма анализа пробы речной воды на содержание цинка, кадмия, свинца и меди.

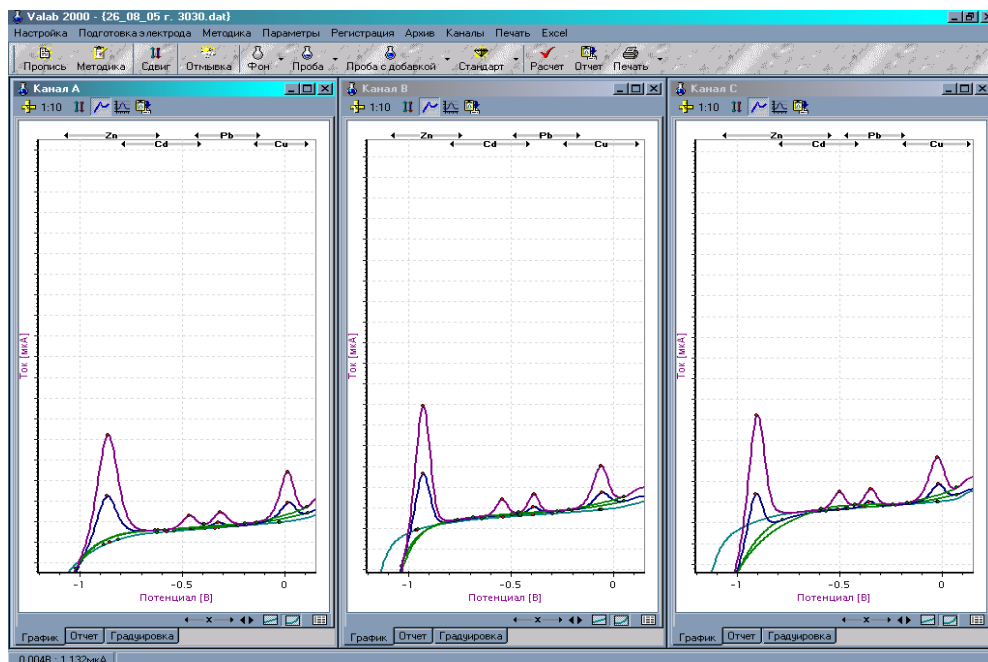


Рис. 35. Анодная инверсионная вольт-амперограмма пробы речной воды, содержащей цинк, кадмий, свинец, медь

Анодный ток компонента фиксируется пиком тока (I) с высотой, пропорциональной концентрации компонента в анализируемой пробе (рис. 35). Потенциал пика анодного тока, дает качественную характеристику определяемого компонента. Количественной характеристикой определяемого компонента является величина пика анодного тока. Например, величина анодного тока компонента при определении его на ртутном плёночном электроде пропорциональна концентрации компонента в растворе [30, С. 291]:

$$I_n = -k'' \cdot m \cdot n^2 \cdot A \cdot \nu \cdot C \cdot \tau;$$

$$E_n = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{d \cdot n \cdot F \cdot L \cdot \nu}{D \cdot R \cdot T},$$

где I_n — сила тока пика анодного растворения накопленного металла, А; k'' — константа; m — параметр, значение и размерность которого определяются условием массопереноса при накопительном электролизе; A — поверхность плёнки, м; ν — скорость развёртки анодного напряжения, В/с; C — концентрация определяемого вещества, моль/л; τ — время накопительного электролиза, с; E_n — потенциал пика, В; $E_{1/2}$ — потенциал полуволны определяемого вещества, В; L — толщина ртутной плёнки, м; d — толщина диффузного слоя в ртутной плёнке, м; D — коэффициент диффузии, м²/с.

Расчет содержания компонента в анализируемой пробе

Оценка содержания компонента в пробе ($C_{пр}$), проводится *методом добавок* ГСО раствора определяемого компонента и рассчитывается по формуле:

$$C_{пр} = \frac{C_{доб} \cdot I_{пр}}{I_{доб}},$$

где $C_{доб}$ – концентрация компонента в анализируемом растворе от добавки ГСО компонента, мг/л; $I_{доб}$ и $I_{пр}$ – величина анодного тока компонента, соответственно, от добавки ГСО и от содержания компонента в пробе, мкА.

Методом ИВ определяются более 30 компонентов вод, например, табл. 19.

Таблица 19

Чувствительность определения компонентов в методе ИВ

Компонент	C_{min} , мкг/л
Bi, Г	$n \cdot 0,001$
Cd, Pb, Cu, Sn	$n \cdot 0,01$
Sb, As, Se, Te	$n \cdot 0,1$
Zn, Mn, Fe	$n \cdot 1$
Na, K, Mg, W, Pt, Pd	$n \cdot 10$
Li	$n \cdot 100$, где $n = 1-10$

Существует второй вариант метода – *катодная инверсионная вольтамперометрия*. В этом случае вещество концентрируют на электроде в виде продукта окисления. Например, марганец можно концентрировать в виде MnO_2 при потенциале предельного тока окисления марганца (II) до марганца (IV). Включив развёртку потенциала в направлении отрицательных потенциалов, регистрируют катодную инверсионную вольтамперограмму восстановления полученного продукта.

Современная разновидность инверсионной вольтамперометрии – *адсорбционная инверсионная вольтамперометрия*. Этот метод основан на предварительном адсорбционном концентрировании определяемого компонента на поверхности электрода и последующей регистрации вольтамперограммы полученного продукта. Таким способом можно

концентрировать многие органические вещества, а также ионы металлов в виде комплексов с органическими веществами, особенно азот- и серосодержащими. Концентрирование проводят в течение строго контролируемого времени при потенциале максимальной адсорбции. В качестве индикаторных электродов пригодны и стационарный ртутный электрод, и электроды из угольных материалов. Особенно хороши для адсорбционной инверсионной вольтамперометрии химически модифицированные электроды. Наличие реакционно-способных групп, закреплённых на электроде, способствует концентрированию определяемого вещества исключительно на поверхности электрода и в результате чувствительность повышается.

Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия обладает превосходными метрологическими характеристиками. При времени предварительного накопления 60 с и при использовании дифференциального импульсного режима регистрации вольтамперограммы удаётся достичь пределов обнаружения на уровне 10^{-10} – 10^{-11} моль/л. Метод пригоден для определения многочисленных органических и неорганических веществ, которые не могут быть сконцентрированы электролизом, но способны сильно и воспроизводимо адсорбироваться на электроде.

Пример 1. Определение Zn, Cd, Pb, Cu в природных водах [47]

В настоящее время в мировой практике анализа природных вод признано, что нет лучшего метода одновременного определения **Zn, Cd, Pb, Cu** из одной пробы, чем метод ИВ. При определении **Zn, Cd, Pb, Cu** методом ИВ используется индикаторный ртутный плёночный электрод с толщиной ртутной плёнки ($l = 8$ – 14 мк) на серебряной подложке.

1. *Накопление компонентов* в ртути проводится при потенциале $E_{\text{н}} = (-1,40 \text{ В})$ в течение заданного времени электролиза (1–10 минут). На электроде накапливаются одновременно **Zn, Cd, Pb, Cu**.

Происходит катодный процесс, например: $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- + \text{Hg} \rightarrow \text{Cd}^0 (\text{Hg})$.

Получается амальгама – раствор металла в ртути.

2. *Растворение* накопленных на электроде одновременно компонентов воды **Zn, Cd, Pb, Cu** проводится при линейно меняющемся потенциале от $(-1,40\text{В})$ до $(-0,00\text{В})$. При достижении потенциала перехода из восстановленной формы в окисленную форму для каждого компонента, согласно ряду напряжения, происходит анодный процесс. Например, $\text{Cd}^0 (\text{Hg}) - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{Hg}$.

На рис. 36 и в табл. 20 приведены данные настройки прибора к анализу природных вод с использованием метода «введено-найдено».

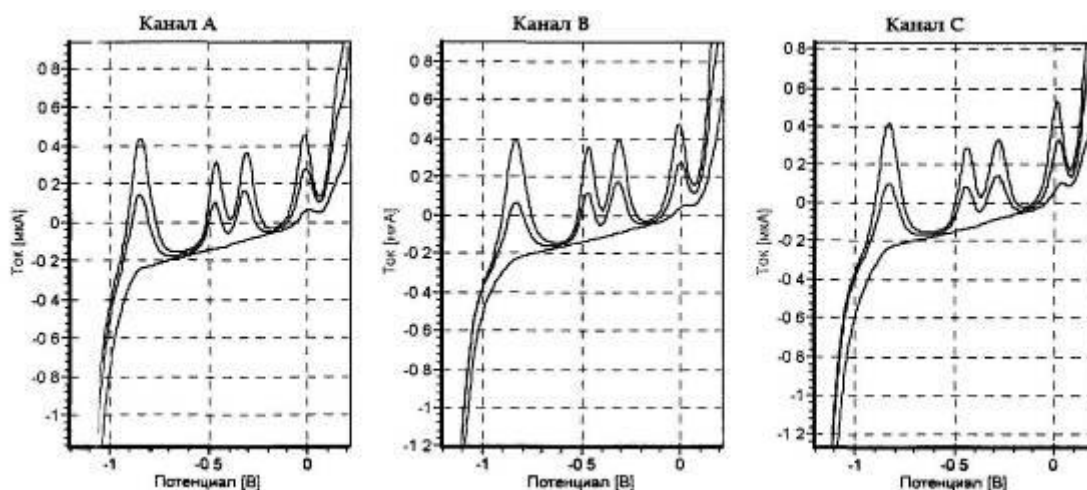


Рис. 36. Анодная инверсионная вольтамперограмма определения Zn, Cd, Pb, Cu методом добавок в опыте «введено – найдено» на ртутном плёночном электроде полярографом ТА – 1: $E_{\text{н}} = -1,4 \text{ В}$, $\tau = 30 \text{ с}$

Таблица 20

Концентрации определяемых компонентов, мг/л

Компонент	Канал А	Канал В	Канал С	Среднее
Zn	0.0465	0.0337	0.0418	0.0406
Cd	0.0444	0.0419	0.0435	0.0433
Pb	0.0526	0.0484	0.0491	0.05
Cu	0.0459	0.0463	0.0454	0.0459

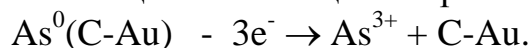
Пример 2. Определение мышьяка в природных водах [48]

В качестве индикаторного электрода используется *твёрдый электрод* из углерода (С), пропитанного смесью (полиэтилена с парафином), или из стеклоуглеродного материала. На него наносится золотая пленка электролизом из раствора золота, получается золото-графитовый (С-Au) электрод. На (С-Au) электрод накапливается As^{3+} из анализируемого раствора по условиям методики.

В процессе накопления протекает катодный процесс:



В процессе анодного растворения накопленного мышьяка при линейно меняющемся потенциале происходит реакция:



При этом фиксируется анодный ток с величиной пика, пропорциональной концентрации мышьяка в анализируемом растворе.

2.3.3. Кондуктометрия

[46, С. 190–193; 29, С. 185–188; 49, С. 254–258; 20, С. 51–55]

Метод кондуктометрии предложил в 1923 году Кольтгофф. При анализе природных вод, содержащих преимущественно неорганические вещества, кондуктометрическое определение ориентировочной минерализации вод основано на измерении удельной электропроводности анализируемого раствора.

Удельная электропроводность

Растворы электролитов, являясь проводниками II рода (ионная проводимость), подчиняются закону Ома:

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

где I – ток, А; U – напряжение, В; R – сопротивление, Ом.

Сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами l и обратно пропорционально площади их поверхности S :

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}; \quad \rho = R \cdot \frac{S}{l},$$

где ρ – удельное сопротивление, Ом · см. При $l = 1$ см и $S = 1$ см², $\rho = R$, следовательно, удельное сопротивление равно сопротивлению 1 см³ раствора.

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют *удельной электропроводностью*, χ .

$$\chi = \frac{1}{\rho}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Удельная электропроводность раствора электролита (χ) – это электропроводность столбика раствора электролита длиной 1 см и сечением 1 см², т.е. столбика раствора объемом 1 см³. Величину $\frac{1}{\text{Ом}}$ (Ом⁻¹) называют *сименс*, обозначают **сим**, или **См**, или **S**. Размерность удельной электропроводности – «сименс на см» обозначают сим·см⁻¹, или См/см, или S/см. Удельная электропроводность зависит от температуры раствора, а при определённой температуре – от его состава, т. е. от концентрации, или, точнее, от активности различных катионов и анионов. Влияние физических свойств пробы, например, её плотности и вязкости, на величину удельной электропроводности в большинстве случаев ничтожно мало.

Определение минерализации воды природной или сточной по кондуктометрической зависимости χ от C_i одной конкретной, преобла-

дающей в растворе соли (например, NaHCO_3 или NaCl , или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, см. табл. 21–23) всегда ориентировочно. Анализируемая вода – это смесь катионов и анионов, которые с увеличением их концентрации в электрическом поле оказывают взаимное влияние на λ_i через электрофоретический и релаксационный эффекты [49], следствием чего являются отклонения от линейной зависимости, см. табл. 21–23.

Таблица 21

Величины электропроводности в связи с концентрацией и природой раствора

C, г/л	Электропроводность, мS/см			
	χ_{NaNO_3}	$\chi_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}$	$\chi_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2}$	χ_{NaHCO_3}
0,05	0,071	0,077	0,045	0,056
0,1	0,131	0,146	0,087	0,11
0,25	0,324	0,348	0,211	-
0,5	0,63	0,688	0,426	-
1	1,217	1,238	0,84	1,02
2	2,318	2,361	1,563	1,93
5	4,76	5,448	3,66	4,51
10	10,49	10,08	7,025	8,4
20	19,6	18,56	12,83	14,7
40	35,55	33,63	22,6	27,3
50	44,6	41,63	28,3	33,08

Таблица 22

Зависимость электропроводности от концентрации раствора NaCl

C_{NaCl} , г/л	0,1	0,2	0,4	0,8	0,9	2,25
χ_{NaCl} , мS/см	0,214	0,422	0,823	1,564	1,711	4,006

Таблица 23

Зависимость электропроводности от концентрации раствора NaHCO_3

C_{NaHCO_3} , г/л	0,05	0,10	0,45	0,90	2,50
χ_{NaHCO_3} , мS/см	0,056	0,110	0,459	0,893	0,236

Зависимости электропроводности различных растворов при их минерализации до 2 г/л линейны, с различными коэффициентами градуировочных графиков ($K_{гр} = \Delta C / \Delta \chi$), табл. 24.

Таблица 24

Коэффициенты градуировочных графиков зависимости электропроводности растворов при их минерализации до 2 г/л

Раствор	NaHCO ₃	NaCl	NaNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂
$K_{гр}, \text{г}\cdot\text{см}/\text{мС}\cdot\text{л}$	1,05	0,56	0,86	0,85	1,28

Пример 1. Определение электропроводности природных вод [75]

Электропроводность питьевых вод нормируется величиной не более 2500 мкСм/см.

Определяется электропроводность с помощью прибора для измерения электрического сопротивления в пределах от 50 до 100 000 Ом, при работе с которым можно пользоваться током частотой выше 1000 Гц; точность прибора 1 %. Например, приборы Анион-410, полевой типа Water Test (рис. 37).

Ячейка для измерения электропроводности состоит из двух платиновых электродов, впаянных в инертный для анализируемых растворов материал. В лабораторных условиях ячейку подключают к источнику переменного тока частотой 1000 Гц. Используют платиновые электроды, покрытые платиновой чернью или электроды с блестящей поверхностью [20]. Калибровка кондуктометрической ячейки проводится по зависимости удельной электропроводности от концентрации бикарбоната натрия, NaHCO₃ (табл. 23, 24). При анализе вод удельная электропроводность определяется при температуре 20°C. Пробы нельзя консервировать. Рекомендуется проводить определение не позже чем через сутки после отбора пробы. В табл. 26 приведены величины электропроводности ряда природных вод в сравнении с дистиллированной водой.



Рис. 37. Прибор Water Test фирмы «HANNA»

Таблица 25

Величина электропроводности в различных типах вод

Тип воды	χ , мкСм/см
Бидистиллированная вода	4
Дистиллированная вода	5
Болотные воды	$n \cdot 10$
Питьевые воды:	
поверхностные	$n \cdot 100$
подземные	$n \cdot 100$
Соленые воды	10000–50000

В водах, содержащих соли органических кислот и оснований, например, болотные воды, удельная электропроводность служит приблизительным показателем концентрации неорганических и органических электролитов. Разделить удельные электропроводности, обусловленные неорганическими и органическими компонентами воды, можно используя результаты анализа воды по содержанию неорганических компонентов и величины, характеризующие эквивалентную электропроводность.

Эквивалентная электропроводность

Удельная электропроводность раствора электролита определяется количеством ионов, переносящих электричество, и скоростью их миграции:

$$\chi = 10^{-3} \cdot \alpha \cdot C_3 \cdot F \cdot (\mathcal{G}_+ + \mathcal{G}_-),$$

где α – степень диссоциации электролита; C_3 – концентрация раствора электролита, г-экв/дм³; F – число Фарадея; $\mathcal{G}_+, \mathcal{G}_-$ – абсолютные скорости движения ионов, см²/В·с при градиенте потенциала в 1 В/см.

Таким образом, электрическая проводимость разбавленных растворов электролитов, например, природной воды, зависит от суммарного числа ионов в растворе (т.е. от концентрации), от числа элементарных зарядов, переносимых каждым ионом (т.е. от заряда иона) и от скорости движения одинаково заряженных ионов к катоду или аноду под действием электрического поля.

Концентрация раствора электролита в 1 см³ может быть любой. Если величину удельной электропроводности раствора, χ , разделить на его концентрацию в одном см³ (г-экв/см³), то получится *эквивалентная электропроводность* (λ):

$$\lambda = \frac{\chi}{C_3} \cdot 1000.$$

Эквивалентной электропроводностью называется электропроводность раствора, содержащего 1 г-экв растворенного электролита, помещенного между электродами, площадью 1 см², отстоящими друг от друга на 1 см. Зависимость эквивалентной электропроводности от скорости движения ионов выражается соотношением

$$\lambda = \alpha \cdot F \cdot (\mathcal{G}_+ + \mathcal{G}_-).$$

Для сильных электролитов $\alpha = 1$, поэтому

$$\lambda = F \cdot (\mathcal{G}_+ + \mathcal{G}_-) = F \cdot \mathcal{G}_+ + F \cdot \mathcal{G}_- = \lambda_+ + \lambda_- ,$$

где $\lambda_+ = F \cdot \mathcal{G}_+$ и $\lambda_- = F \cdot \mathcal{G}_-$ – подвижности ионов или ионные электропроводности.

С учетом всех этих факторов электропроводящие свойства ионов характеризуют *эквивалентной ионной электрической проводимостью* (*подвижностью*).

Для бесконечно разбавленного раствора электролита, где концентрация электролита стремится к нулю ($C_3 \rightarrow 0$), подвижности ионов становятся постоянными и максимальными. Эквивалентная электрическая проводимость раствора электролита при бесконечном разбавлении λ^0 равна сумме подвижностей ионов:

$$\lambda_0 = F \cdot \mathcal{G}_+^0 + F \cdot \mathcal{G}_-^0, \quad \lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 ,$$

где λ_i^0 – величины эквивалентной электрической проводимости ионов (подвижностей ионов), полученные экстраполяцией на бесконечное разбавление и отнесённые к 1 заряду, приводятся в таблицах (например, табл. 26.).

Таблица 26

Эквивалентная электрическая проводимость ионов при бесконечном разбавлении и 25 °С (См · см²/моль·эquiv) [69]

Катион	λ_+^0	Анион	λ_-^0
H ⁺	349,8	ОН ⁻	198,3
K ⁺	73,5	1/2 SO ₄ ²⁻	80,0
NH ₄ ⁺	73,5	Br ⁻	78,1
1/2 Fe ²⁺	53,5	I ⁻	78,8
1/3 Fe ³⁺	68,0	Cl ⁻	76,3
1/2 Mn ²⁺	53,5	NO ₃ ⁻	71,4
1/2 Mg ⁺	53,0	1/2 CO ₃ ²⁻	69,3
1/2 Ca ²⁺	59,5	SH ⁻	65
Na ⁺	50,1	HCO ₃ ⁻	44,5

Удельная и эквивалентная электропроводности связаны уравнением

$$\chi = \lambda \cdot C_s \cdot 10^{-3}.$$

С учётом того, что для разбавленных растворов $\lambda \rightarrow \lambda^0$, а χ пропорциональна величине S/l , характеризующей ячейку, имеем

$$\chi = 10^{-3} \cdot \frac{S}{l} \cdot \sum \lambda_i^0 \cdot C_i,$$

где λ_i – эквивалентная электролитическая проводимость i -того иона, См·см²/моль·эquiv; C_i – концентрация i -того иона моль·эquiv/дм³. Под эквивалентом здесь подразумевается частица с единичным зарядом, например, K⁺, Cl⁻, 1/2 Mg²⁺, 1/3 Al³⁺.

Пример 2. Рассчёт процента электропроводности, обусловленной содержанием органических компонентов в болотных водах

Болотные воды по содержанию макрокомпонентов можно отнести к предельно разбавленным растворам.

Зная содержание неорганических компонентов макросостава болотной воды, используя табличные величины неорганических ионов (λ_i^0), рассчитывают величину $\chi_{\text{неорг}}$, обусловленную неорганическими составляющими природной болотной воды по формуле:

$$\chi_{\text{неорг}} = 10^{-3} \cdot \frac{S}{l} \cdot \sum \lambda_i^0 \cdot C_i.$$

Разница между измеренной величиной общей удельной электропроводностью ($\chi_{\text{общ}}$) и рассчитанной $\chi_{\text{неорг}}$ обусловлена удельной электропроводностью органических компонентов воды ($\chi_{\text{орг}}$):

$$\chi_{\text{орг}} = \chi_{\text{общ}} - \chi_{\text{неорг}}.$$

Величину процента $\chi_{\text{орг}}$ относительно $\chi_{\text{общ}}$ рассчитывают по формуле:

$$\chi_{\text{орг},\%} = \frac{(\chi_{\text{общ}} - \chi_{\text{неорг}})}{\chi_{\text{общ}}} \cdot 100.$$

Величину процента $\chi_{\text{неорг}}$ относительно $\chi_{\text{общ}}$ рассчитывают по формуле:

$$\chi_{\text{неорг},\%} = 100 - \chi_{\text{орг},\%}.$$

Таким образом, по удельной электропроводности можно ориентировочно знать о количественном соотношении органических и неорганических компонентов в воде.

2.4. Хроматографические методы анализа

[29, С. 212–229; 30, С. 319–358; 50, 239 с.]

Хроматография – как метод разделения, обнаружения и определения веществ, основанный на различии их поведения в системе из двух несмешивающихся фаз, подвижной и неподвижной, широко используется в анализе и улучшении качества природных вод.

Напомним, что сигналы от разных веществ бывают так сходны, что не всегда их можно отличить с помощью современных приборов. Поэтому прежде чем измерять аналитический сигнал, требуется провести одну или несколько операций разделения. Существует два приема разделения смесей веществ, находящихся в одной фазе. Один из них – маскирование заключается в добавлении к системе реагентов, связывающих мешающие компоненты, другой – в превращении системы однофазной в многофазную систему (обычно двухфазную). Вторая фаза может образоваться из компонентов смеси (например, методы осаждения, дистилляции), а может быть привнесена в систему (например, методы экстракции и хроматографии).

Хроматография – как способ разделения веществ, основан на различии в их коэффициентах распределения между двумя фазами, одна из которых неподвижна, а другая направленно движется относительно первой (вдоль колонки или тонкого слоя неподвижной фазы). Характер-

ными признаками хроматографии являются: наличие достаточно большой поверхности раздела между фазами и динамический способ выполнения разделения (направленное движение одной фазы относительно другой). Сочетание этих двух признаков делает хроматографию высокоэффективным методом разделения, позволяющим отделять друг от друга очень близкие по своим свойствам вещества, даже такие, как изотопы элементов или оптически активные изомеры. Если отсутствует хотя бы один из этих признаков, нет и хроматографии как эффективного метода разделения.

Создателем хроматографического метода анализа является русский ученый М. С. Цвет, который в 1903 г. разработал хроматографический метод разделения компонентов красящего вещества зеленых листьев растений – хлорофилла. В настоящее время хроматографический анализ как метод разделения получил широкое распространение и развитие и используется в анализе и улучшении качества природных вод.

Хроматографический процесс заключается в перемещении подвижной фазы, содержащей компоненты разделяемой смеси, относительно неподвижной. *Подвижной фазой* может быть жидкость (раствор анализируемой смеси веществ) или газ (смесь газов или паров веществ), *неподвижной фазой* – твердое вещество или жидкость, адсорбированная на твердом веществе, которое называют *носителем*. При движении подвижной фазы вдоль неподвижной компоненты смеси сорбируются на неподвижной фазе. Каждый компонент сорбируется в соответствии со сродством к материалу неподвижной фазы (вследствие адсорбции или других механизмов). Поэтому неподвижную фазу называют также *сорбентом*. Захваченные сорбентом молекулы могут перейти в подвижную фазу и продвигаться вместе с ней дальше, затем снова сорбироваться. Таким образом, происходит распределение молекул каждого компонента между двумя фазами. Чем сильнее сродство компонента к неподвижной фазе, тем сильнее он сорбируется и дольше задерживается на сорбенте, тем медленнее его продвижение вместе с подвижной фазой. Поскольку компоненты смеси обладают разным сродством к сорбенту, при перемещении смеси вдоль сорбента произойдет разделение: одни компоненты задержатся в начале пути, другие продвинутся дальше и т. д. Итак, в хроматографическом процессе сочетаются термодинамический (установление равновесия между фазами) и кинетический (движение компонентов с разной скоростью) аспекты.

Различные способы классификации хроматографических методов

1-й способ. Полнота и скорость разделения веществ зависят *от физической природы подвижной и неподвижной фаз*, в частности от их агрегатного состояния.

Подвижная фаза может быть газом или жидкостью, в зависимости от этого различают методы газовой хроматографии (ГХ) и жидкостной хроматографии (ЖХ).

В *газовой хроматографии неподвижной фазой* могут служить твердые вещества и жидкости, соответственно, различают две:

- 1) газо-твёрдо-фазную хроматографию (ГТХ) – газо-адсорбционную;
- 2) газо-жидкостную хроматографию (ГЖХ) – газо-распределительную.

В *жидкостной хроматографии так же неподвижной фазой* могут служить твердые вещества и жидкости, и так же различают две:

- 1) твёрдо-жидко-фазную хроматографию (ТЖХ) – неподвижная фаза твердая и 2) жидко-жидко-фазную хроматографию (ЖЖХ) – неподвижная фаза жидкая. ЖЖХ часто называют распределительной хроматографией.

2-й способ. Разделение веществ протекает *по разным механизмам* в зависимости от природы сорбента и веществ анализируемой смеси. По механизму взаимодействия вещества и сорбента различают *сорбционные методы*, основанные на законах распределения, и *гель-фильтрационные* (проникающая хроматография), основанные на различии в размерах молекул разделяемых веществ.

Наиболее многочисленная группа *сорбционных* методов включает: адсорбционные, распределительные, ионно-обменные и осадочные методы.

В зависимости *от механизма сорбции* различают молекулярную и хемосорбционную хроматографии.

В молекулярной хроматографии природа сил взаимодействия между неподвижной фазой (сорбентом) и компонентами разделяемой смеси – межмолекулярные силы типа сил Ван-дер-Ваальса.

К хемосорбционной хроматографии относят ионо-обменную, осадочную хроматографию, комплексообразовательную (или лигандо-обменную), окислительно-восстановительную. Причиной сорбции в хемосорбционной хроматографии являются соответствующие химические реакции.

3-й способ. *По технике выполнения* различают две:

- 1) колоночную хроматографию – (неподвижная фаза находится в колонке, рис. 38);

2) плоскостную хроматографию – бумажная и тонкослойная (неподвижная фаза – лист бумаги или тонкий слой сорбента на стеклянной или металлической пластинке).

Наиболее широко распространена колоночная хроматография.

Существует несколько приемов разделения веществ на колонках. В одном из них пробу в виде раствора или газа пропускают через колонку. При этом компоненты смеси, например, $A + B + C + D$, распределяются вдоль сорбента, образуя отдельные зоны компонентов A, B, C, D . Сорбент с зонами называют *внутренней хроматограммой* (рис. 39, а). Если вещества окрашены, то внутренняя хроматограмма позволяет судить о *качественном составе смеси*. (Первая хроматограмма, полученная М.С.Цветом при разделении хлорофилла на пигменты, являлась внутренней).

4-й способ. Если компоненты смеси не окрашены или необходимо *количественно определить* содержание компонента в каждой зоне, то прибегают к другим способам хроматографирования. *По способу хроматографирования* различают фронтальную, проявительную (элюентную) и вытеснительную хроматографии. В аналитической химии чаще всего применяют проявительный метод.

Фронтальная хроматография заключается в том, что сначала колонку промывают растворителем, а затем непрерывно пропускают раствор смеси веществ (например, A, B, C, D). На выходе из колонки собирают раствор, называемый *элюатом*. Первым компонентом из хроматографической колонки выйдет в элюат менее сорбируемый компонент смеси. Затем смеси этого компонента с другими веществами, обладающие большей сорбируемостью (рис. 39, б). Таким способом удастся выделить в чистом виде лишь один компонент смеси – наименее сорбируемый. Метод фронтальной хроматографии имеет ограниченное применение и используется для концентрирования примесей по числу ступенек на хроматограмме, а также для выделения только одного компонента смеси.

Другой вариант – *проявительная (элюентная) хроматография*. При таком способе хроматографирования в колонку вводят небольшую порцию смеси и промывают колонку растворителем, называемым *элюентом*. По мере прохождения элюента через колонку вещества перемещаются вместе с ним с разной скоростью, зависящей от сродства к сорбенту. В результате на выходе из колонки сначала появляется наименее сорбируемое вещество, затем другие вещества в порядке возрастания сорбируемости. Фиксируя аналитический сигнал, на выходе получают элюентную хроматограмму (рис. 39, в), состоящую из ряда пиков, каждый из которых соответствует отдельным компонентам смеси. По оси

абсцисс откладывают время, а по оси ординат концентрацию веществ либо величину, связанную с ней (например, электропроводимость или оптическую плотность).

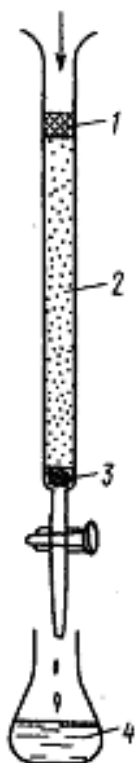


Рис. 38. Хроматографическая колонка: 1 – проба; 2 – накопитель; 3 – фильтр; 4 – элюат

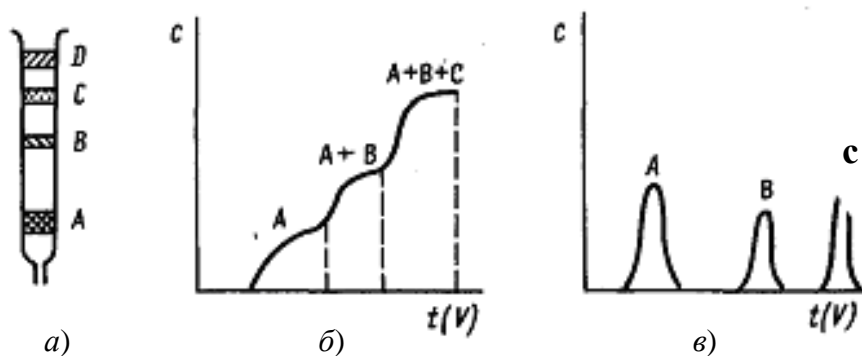


Рис. 39. Виды хроматограмм: а) – внутренняя; б) – фронтальная; в) – элюентная

Из всех видов хроматографии наибольшее значение имеет элюентная колоночная хроматография.

Хроматографические характеристики элюентной колоночной хроматографии

Коэффициент емкости. Эта характеристика показывает, насколько сильно вещество А удерживается сорбентом:

$$k = \frac{n_{\text{подв}}}{n_{\text{неподв}}},$$

где k – коэффициент емкости; $n_{\text{подв}}$ и $n_{\text{неподв}}$ – число молей вещества А, соответственно, в подвижной и неподвижной фазах.

Коэффициент распределения. Равновесие, устанавливающееся при распределении вещества А между подвижной и неподвижной фазами, описывают коэффициентом распределения D :

$$D = \frac{C_{\text{неподв}}}{C_{\text{подв}}},$$

где $C_{\text{неподв}}$ и $C_{\text{подв}}$ – концентрации вещества А в неподвижной и подвижной фазах.

Для каждого вида хроматографии коэффициент распределения имеет свое название: в распределительной и ионообменной – коэффициент распределения, в адсорбционной – коэффициент адсорбции, в гель-фильтрационной – коэффициент проницаемости.

Коэффициент разделения. Если разделяются два вещества А и В, то степень разделения выражается коэффициентом разделения (α), равным

$$\alpha = \frac{k_B}{k_A} \text{ или } \alpha = \frac{D_A}{D_B},$$

где k_A и k_B – коэффициенты емкости; D_A и D_B – коэффициенты распределения веществ А и В.

Характеристики пиков. Каждый пик на хроматограмме характеризуют *временем удерживания, шириной и формой*. Время удерживания $t_{\text{уд}}$ отсчитывают от момента ввода смеси в колонку до появления на выходе из колонки максимума пика (рис. 40). С параметром t связан параметр, называемый *индексом удерживания R*:

$$R = \frac{t_m}{t_R},$$

где t_m – время прохождения (мертвое время) растворителя или не удерживаемого вещества через ту же колонку. Для каждого вещества характерно свое значение R , поэтому время и индекс удерживания могут служить для идентификации веществ.

Для характеристики пика используют также параметр, называемый *удерживаемым объемом V*:

$$V = t_R \cdot F,$$

где F – скорость, с которой продвигается определенный объем потока.

На практике используют исправленное время удерживания (t'_R) и исправленный объем удерживания (V'_R). Эти параметры учитывают время прохождения через колонку неудерживаемого компонента, в частности растворителя:

$$t'_R = t_R - t_m, \quad V'_R = V_R - V_m.$$

Каждый хроматографический пик характеризуется параметром *ширина пика* (w), равной основанию треугольника, образованного касательными к левой и правой ветвям пика (рис. 40).

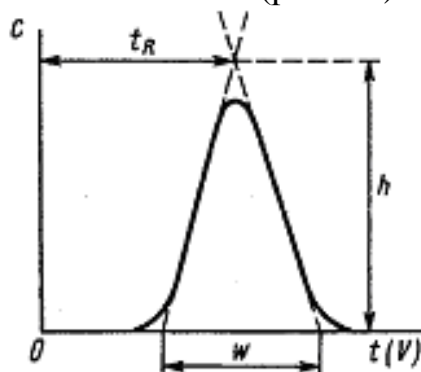


Рис. 40. Характеристики хроматографического пика

Разрешение пиков. Полнота разделения и правильность определения зависят от того, насколько отделены пики друг от друга, желательно, чтобы они не перекрывались, в то же время расстояние между ними не должно быть очень большим, так как это неоправданно замедляет анализ. Для характеристики разделения пиков служит величина, называемая *разрешением* R_s :

$$R_s = \frac{(t_{R,A} - t_{R,B})^2}{w_A + w_B} \text{ или, если } w_A \approx w_B = w \text{ (рис. 41), } R_s = \frac{\Delta t_R}{w}.$$

На рис. 41, *a–в* приведены пики веществ *A* и *B* при разном разрешении; при $R_s = 0,75$ разделения практически не произошло; при $R_s = 1,0$ разделение частичное и лишь при $R_s = 1,5$ можно считать, что оба вещества разделены полностью. Значение $R_s = 1,5$ является оптимальным только для симметричных пиков. Если пики ассиметричны (имеют фронт или хвост), оптимальное значение R_s , будет больше.

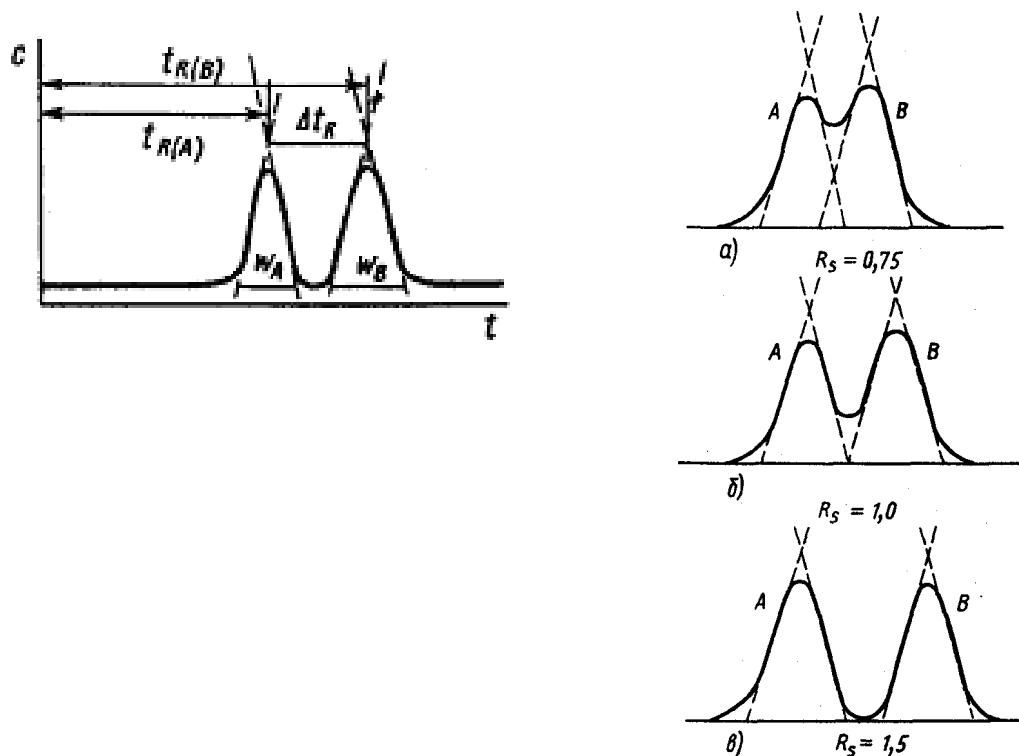


Рис. 41. Определение разрешения хроматографических пиков веществ А и В:
 а) $R_s = 0,75$, разделения практически не произошло; б) $R_s = 1,0$, разделение частичное; в) $R_s = 1,5$, оба вещества разделены полностью

Положение пика на хроматограмме используют для целей *качественного анализа*, высоту или площадь пика – для целей *количественного анализа*.

Качественный анализ. Важнейшие характеристики хроматографии – время удерживания t_R и связанный с ним удерживаемый объем – отражают природу веществ, их способность к сорбции на материале неподвижной фазы и, следовательно, при постоянстве условий хроматографирования являются средством идентификации веществ. Для колонки, имеющей заданные скорость потока и температуру, время удерживания каждого соединения постоянно. Для идентификации вещества по хроматограмме обычно используют стандартные образцы или чистые вещества. Сравнивают время удерживания неизвестного компонента (t_X) со временем удерживания ($t_{ст}$) стандартных образцов. Более надежна идентификация по относительному времени удерживания:

$$t_{отн} = \frac{t_X}{t_{ст}}$$

При этом в колонку сначала вводят известное вещество (например, пентан в газовой хроматографии) и измеряют его ($t_{ст}$), а затем (t_X) и рассчитывают ($t_{отн}$) относительно этого стандарта.

Хроматограммы позволяют оценить степень чистоты многих соединений, в частности растворителей: появление дополнительных пиков (помимо основного) указывает на загрязнение.

Количественный анализ. В основе этого анализа лежит зависимость высоты пика (h) и его площади (s) от количества вещества.

Компоненты с узкими пиками количественно оценивают предпочтительнее измерением h , для широких, размытых пиков – s . Площадь пика измеряют разными способами, например, графически как площадь треугольника (рис. 40) или планиметром. В современных хроматографах имеется специальное устройство (электрический или электронный интегратор), измеряющее площадь пиков.

Для определения концентрации обычно используют метод градуировочного графика: строят графики зависимости $h - C$ или $s - C$ для каждого компонента смеси.

Виды хроматографии

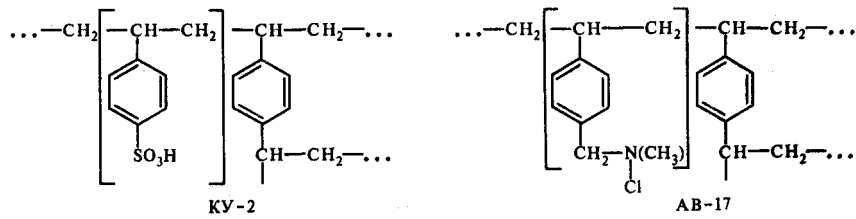
В анализе природных вод наиболее широко применяются виды хроматографии: жидкостная (ионно-обменная, распределительная, высокоэффективная жидкостная) и газовая.

2.4.1. Ионно-обменная хроматография

Ионы некоторых веществ способны к обмену с ионами того же заряда и знака, находящимися в растворе электролитов. Ионообменными свойствами обладают многие природные объекты, в частности ионный обмен рассматривают как одну из причин поглотительной способности почв.

Вещества, способные к обмену ионами, называют ионообменниками, или *ионитами*; в зависимости от знака заряда обмениваемых ионов различают *катиониты* и *аниониты*. В качестве ионитов в хроматографии обычно используют синтетические полимерные вещества, называемые ионообменными смолами. Они состоят из матрицы (R) и активных групп, содержащих подвижные ионы. *Катиониты* содержат кислотные, например, сульфо- или карбоксил-группы (RSO_3H , $RCOOH$), *аниониты*— основные, например, аминогруппы (RNH_2 , RNH).

В качестве примера приведены структуры катионита *KV-2* и анионита *AB-17* (фрагменты структуры с активными группами выделены квадратными скобками):



При введении в смолу группы, селективно обмениваемой с ионами раствора, получают модифицированные иониты. Например, смола, содержащая глиоксимные группы $=N-OH$, селективна по отношению к ионам Ni^{2+} .

Каждый ионит характеризуется *обменной емкостью*, т. е. количеством эквивалентов ионов, обмениваемых 1 г ионита.

Ионообменное равновесие описывают так называемой *константой обмена (K)*: для равновесия $R Kt + M^+ \leftrightarrow RM + Kt^+$

$$K = \frac{a_{RM} \cdot a_{Kt^+}}{a_{RKt} \cdot a_{M^+}},$$

и для равновесия $R An + A^- \leftrightarrow RA + An^-$

$$K = \frac{a_{RA} \cdot a_{An^-}}{a_{RAn} \cdot a_{A^-}},$$

где a_{M^+} , a_{Kt^+} , a_{A^-} , a_{An^-} – активности ионов в растворе;

a_{RKt} , a_{RAn} , a_{RA} – активности ионов в фазе ионита.

При замене активностей концентрациями получают концентрационную константу, называемую *коэффициентом селективности*.

Если концентрация одного из ионов в фазе ионита и в растворе велика по сравнению с другим (например, $C_{Kt^+} \gg C_{M^+}$ и $C_{RKt} \gg C_{RM}$), используют *коэффициент распределения* – отношение концентрации вещества в ионите и в растворе:

$$D = \frac{C_{RM}}{C_{M^+}}.$$

Коэффициент распределения определяют экспериментально. Чем больше значения D , тем сильнее ионит удерживает ион, и наоборот.

Существуют ряды относительного сродства ионов к ионитам,

для однозарядных ионов: $Li^+ < H^+ < Na^+ < NH^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Tl^+$;

для двухзарядных ионов: $UO_2^{2+} < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Si^{2+} < Cd^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+}$.

Многочargedные ионы удерживаются ионитом сильнее, чем однозарядные.

Ионообменное равновесие можно сдвигать в ту или другую сторону, добавляя избыток одного из ионов. Этим пользуются для разделения ионов методом элюирования. Для разделения катионов сначала переводят катионит в H^+ – форму, пропуская раствор сильной кислоты, например соляной. Затем медленно пропускают раствор смеси ионов. Каждый ион задерживается на смоле согласно своей сорбируемости. Далее пропускают через колонку раствор кислоты. При этом ионы водорода обмениваются на сорбированные катионы, которые вместе с раствором выходят из колонки в порядке увеличения значения коэффициента распределения D . На выходе из колонки фракции собирают или ведут автоматическую непрерывную запись какого-либо аналитического сигнала, например, оптической плотности, электрической проводимости, на самописце.

Для смещения ионообменного равновесия можно использовать все приемы смещения равновесий (варьирование кислотности, комплексообразование и т. д.) и добиваться тем самым большей селективности. Например, редкоземельные элементы были разделены на катионите при элюировании лимонной кислотой. Используя приемы смещения равновесия, удалось разделить 46 аминокислот, а также 100 соединений, содержащихся в моче, и др.

При разделении сложных смесей применяют также градиентное элюирование – промывание колонки растворителем с непрерывно меняющимся составом.

Например [52, с. 311–312], используя в качестве элюэнта 1,5 М раствор лактата аммония, при $pH = 7$ Мильтон и Груммит [68] разделили все щелочноземельные металлы. Бериллий, магний, кальций, стронций и барий присутствовали в количестве нескольких миллиграммов, а радий – в виде следов. Разделение выполнялось методом ступенчатого элюирования при $78\text{ }^\circ\text{C}$. В начале элюировали бериллий 0,55 М раствором лактата аммония при $pH = 5$, а затем все остальные щелочноземельные металлы 1,5 М раствором лактата аммония при $pH = 7$. Все шесть элементов можно количественно разделить из одной навески за пять часов.

Ионный обмен используют не только в методах анализа для отделения мешающих ионов, для концентрирования малых количеств веществ из разбавленных растворов, но и для обессоливания воды, улучшения её качества. Например, в табл. 27 приведены характеристики синтетических ионитов.

Характеристики некоторых ионитов [52, С. 406-409]

Товарное название	Функциональные группы	Приблизительная обменная емкость		Выпускающая страна, (фирма)
		мг-экв/г	мг-экв/мл	
Катиониты				
Амберлит IRC-50	- COOH	10	3,5	США, (Rohm and HaasCo)
Леватит KS	Сульфированный фенольный	4	0,9	Германия, (Farbenfabriken Bayer)
Церолит-215	Сульфированный фенольный	10	0,9	Англия, (The Permutit Co)
Дауэкс-50 (16 % ДВБ)	Сульфированный полистирольный	4,9	2,5	США, (Dow Chemical Co)
Ионак С-270 (Пермутит Н-70)	- COOH	8	3,5	Германия, (Permutit A.G.); Франция (Phillips et Pain-Vermorel)
КУ-2	- SO ₃ H	-	4,9–5,1 (мг-экв/л)	Россия
КБ-4	- COOH	-	10	Россия
Аниониты				
АВ-17	- N ⁺ (CH ₃) ₃	-	4,3 (мг-экв/л)	Россия
ЭДЭ-10П	=NH, ≡N, -N ⁺ (CH ₃) ₃	-	8,5–9 (мг-экв/л)	Россия
Амберлит IR-45	Полиаминные группы	5,5	2	США
Дауэкс-3	Полиаминные группы	5,5	2,5	США
Леватит МР-60	Группы четвертичных аминов	4	-	Германия
Церолит Е (ДеАцидит Е)	Конденсационные зернистые иониты	9	3	Англия
Ионик А-260 (ДеАцидит-775)		7	1,8	США
Амберлит IR-4В		10	2,5	США
Леватит М1Н-59		6	-	Германия

2.4.2. Газовая хроматография

Подвижной фазой в газовой хроматографии является инертный газ (азот, гелий, водород). Пробу подают в виде паров, неподвижной фазой служит либо твердое вещество (газотвердофазная и газоадсорбционная хроматографии), либо жидкость, нанесенная на твердый носитель (газожидкостная и газораспределительная хроматографии). В аналитической химии чаще используют газораспределительную хроматографию.

В качестве носителей используют кизельгур (диатомит) – разновидность гидратированного силикагеля. Часто его обрабатывают реагентами, которые переводят группы Si-OH в группы Si-O-Si (CH₃)₃, что повышает инертность носителя по отношению к растворителям (способ

силанизации). Таковыми являются, например, носители «хромосорб W» и «газохром Q».

Носитель помещают в спиральные и капиллярные колонки. Спиральные колонки имеют диаметр 2–6 мм и длину до 20 м (поэтому их сгибают в спирали). Капиллярные колонки имеют диаметр 0,2–0,5 мм и длину до 10 см; число теоретических тарелок в колонках достигает 500 000.

На кизельгур наносят неподвижную фазу, которую подбирают эмпирически для каждого разделения. Можно выделить три типа неподвижных фаз: неполярные (например, сквалан), умеренно полярные (например, динонилфталан), полярные (например, диметилформамид). Полярность неподвижной фазы должна быть близка к полярности анализируемой пробы. Например, неполярные компоненты пентан, бутан и пропан хорошо разделяются на сквалане. Иногда в качестве подвижной фазы используют органическое соединение, ковалентно связанное с носителем (химически связанные фазы). Такие фазы менее чувствительны к повышению температуры. Пробу (жидкую пробу) вводят шприцем, а газы с помощью крана. Объем пробы мал: 0,01–50 мкл. Жидкие и твердые пробы перед введением в колонку должны быть переведены в парообразное состояние. Затем продувают инертный газ-носитель (часто под давлением, *метод высокоэффективной газовой хроматографии*). Выходящие из колонки компоненты можно детектировать различными способами и получать хроматограммы в виде пиков. Для проведения газовой хроматографии используют газовые хроматографы различных моделей. Особое внимание следует обращать на термостатирование и проводить хроматографирование при температуре, близкой к средней температуре кипения пробы.

Детектирование аналитического сигнала в хроматографии

Детектор – устройство для непрерывной регистрации концентрации компонентов, выходящих из колонки. Для регистрации можно использовать измерение любого аналитического сигнала, идущего от подвижной фазы и связанного с природой и количеством компонентов смеси.

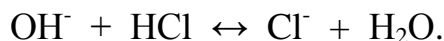
В *жидкостной* хроматографии используют такие аналитические сигналы, как светопоглощение выходящего раствора (фотометрические детекторы), показатель преломления (рефрактометрические детекторы), потенциал и электрическая проводимость (электрохимические детекторы).

В газовой хроматографии применяют детекторы, действие которых основано либо на зависимости аналитического сигнала от концентрации компонента, либо на зависимости сигнала от скорости движения компонента. К первой группе относятся детекторы по теплопроводности и детекторы электронного захвата (ДЭЗ), ко второй – пламенно-ионизационный детектор (ПИД) и пламенно-фотометрический детектор. Основными характеристиками любого детектора являются: чувствительность $S = \frac{\Delta y}{\Delta C}$ (y – сигнал), предел детектирования, линейность сигнала, воспроизводимость, правильность (независимость сигнала от температуры и других факторов), т. е. все характеристики аналитического сигнала. Чувствительность газовых детекторов достигает 10^{-14} г на 1мл пробы.

Фотометрические детекторы. Излучение от источника (видимое или УФ) разделяется на два потока. Один из них проходит через кювету, в которую подается элюат, другой проходит через кювету сравнения. Затем оба потока попадают на два фотоэлемента. Для обработки информации в хроматограф включают компьютер.

В некоторых случаях поток элюата перед подачей в кювету постоянно смешивают с раствором реагента, получая окрашенный или флуоресцирующий раствор, далее поступающий в кювету детектора.

Детектор по ионной проводимости. В этом детекторе измеряют электрическую проводимость элюата, которая зависит от концентрации ионов в элюате. Однако элюент тоже обладает электрической проводимостью. Для устранения влияния элюента в систему вводят еще одну колонку – *подавительную*, на которой ионы элюента (фоновый электролит) связываются в малодиссоциирующие соединения. Например, при использовании в качестве элюента раствора HCl (для хроматографического разделения катионов) основной вклад в электрическую проводимость вносят ионы H_3O^+ . Чтобы избавиться от них, после ионообменной колонки нужно поставить колонку с анионитом в OH⁻-форме. Тогда при прохождении элюата через такую колонку протекает реакция



Метод ионообменной хроматографии с детектированием по электропроводности назван *ионной хроматографией*.

Детекторы по теплопроводности (катарометры). Их действие основано на зависимости теплопроводности газа от его состава. Дело в том, что теплопроводность газов-носителей (водорода, гелия) гораздо

выше, чем у анализируемых газов, поэтому изменение концентрации анализируемого газа в элюате сразу вызывает снижение теплопроводности, что приводит к увеличению температуры платиновой проволоочки, помещенной на выходе из колонки, по сравнению с температурой такой же проволоочки, помещенной в начале колонки. Для измерения теплопроводности служат устройства по принципу мостика.

Детектор электронного захвата. Эти высокочувствительные детекторы напоминают ионизационные камеры, где элюат облучают потоком β -излучения, под действием которого атомы газа-носителя возбуждаются и, сталкиваясь с молекулами анализируемого газа, ионизируют их. В результате возникает ток, который измеряют.

Пламенно-ионизационный детектор. Действие этих высокочувствительных детекторов основано на возникновении ионов при сгорании органических соединений-газов. Ионы объединяют в направленный пучок и измеряют получившийся ток ионизации. Для сгорания в элюат вводят водород.

Пример 1. Определение анионов в природных водах методом ионной хроматографии

Измерения концентраций анионов выполняют методом ионной хроматографии с использованием кондуктометрического детектора путём прямого анализа проб воды.

Принцип ионохроматографического определения состоит в том, что многокомпонентная смесь ионов разделяется на колонках, заполненных сорбентами, в структуре которых содержатся ионогенные группы, специфичные по отношению к анионам. Для выделения полезного сигнала на высоком электрохимическом фоне в методике применена *подавительная колонка*.

Для достижения концентраций. Необходимых при контроле водорыбохозяйственных водоёмов, в методике предусмотрена *концентрирующая колонка*. Градуировка ионохроматической системы осуществляется с помощью ГСО растворов соответствующих ионов.

Содержание каждого компонента в анализируемой пробе определяют путём сравнения высоты пика аниона, содержащегося в градуировочном растворе с высотой пика соответствующего аниона в анализируемой смеси и идентификацией по временам удерживания каждого аниона.

По методике ПНД Ф 14.1:2:4.132-98 [67] выполняют измерения массовых концентраций ионов NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} при их совместном присутствии питьевых водах, водах поверхностных водоёмов и водотоков и сточных водах методом ионной хроматографии.

Другие анионы определению не мешают.

По методике ПНД Ф 14.1:2:4.148-99 выполняют измерения массовых концентраций анионов **I**, **Br**⁻, **SCN**⁻ [68] при их совместном присутствии питьевых водах, водах поверхностных водоёмов и водотоков и сточных водах методом ионной хроматографии.

В обеих методиках ионохроматографическому определению в основном мешает присутствие в пробе значительных количеств органических соединений, в частности, нефтепродуктов. Эти вещества не участвуют в аналитических процессах. Однако, сорбируясь на активных центрах, снижают эффективность *разделительных колонок*. Для устранения их мешающего влияния в методиках предусмотрена *экстракция* этих соединений гексаном.

Измерения проводят хроматографом «Цвет-3006» с системой автоматизации анализа САА-06. При этом используют

- в разделительной колонке сорбент «Аниекс» или «Ока»,
- в подавительной колонке сорбент КРС-8П,
- в концентрирующей колонке сорбент «Аниекс» или «Ока».

При определении анионов **NO₂⁻**, **NO₃⁻**, **Cl**⁻, **F**⁻, **SO₄²⁻**, **PO₄³⁻** элюент для сорбента «Аниекс» – 2,5 ммоль/л раствор Na₂CO₃.

При определении анионов **I**, **Br**⁻, **SCN**⁻ элюент – 6,0 ммоль/л раствор Na₂CO₃ с рН = 11,22.

В табл. 28 приведены метрологические характеристики ионохроматографических методик.

Таблица 28

Метрологические характеристики методик [67, 68]

Анализируемый компонент	Диапазон массовой концентрации ионов, мг/л	Относительная погрешность результата измерений при P=0,95 и n=3, δ %
I, Br ⁻ , SCN ⁻	2–10 св. 10–1000	±25 ±20
NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , F ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	от 0,1 и выше без концентрирования	±13
NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , F ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	от 0,01 до 0,1 с концентрированием	±25

Пример 2. Анализ природной воды методом газовой хроматографии

В качестве неподвижной фазы используются твердые компоненты, цеолиты, активированный уголь, органическое вещество, нанесенное на Al_2O_3 .

Суть: в полевых условиях на месте отбора пробы газ, растворенный в воде, сначала выделяют под насыщенный раствор $NaCl$. В лаборатории газ-носитель (аргон, гелий, азот, инертный газ) пропускают через колонку с неподвижной фазой. В какой-то определенный момент времени вводят пробу. Газ-носитель продолжает нести пробу через колонку. За счет различных сил удерживания компоненты распределяются по зонам. Газ-носитель эти зоны выносит в детектор. Прибор фиксирует в координатах «время удерживания (выхода) компонента – величина тока компонента» процесс выноса компонента из зоны в виде пика, площадь которого измеряется. Время выхода характеризует компонент качественно, а величина тока компонента – количественно. Оценка содержания компонента в пробе ($g_{пр., обь. \%}$) проводится по газовым эталонам *методом нормировки прибора в постоянных условиях* [30, С. 354; 50] и рассчитывается из пропорции сравнения площадей под пиками пробы ($S_{пр}$) и эталона ($S_{эт}$) от его добавки ($g_{эт., обь. \%}$):

$$\frac{S_{эт}}{S_{пр}} = \frac{g_{эт., обь. \%}}{g_{пр., обь. \%}}$$

по формуле:

$$g_{пр., обь. \%} = (g_{эт., обь. \%} \cdot S_{пр}) / S_{эт}$$

В табл. 29 приведены средние содержания газов, растворенных в воде, и условия их определения.

Таблица 29

Среднее содержание в воде растворенных газов

Компонент	Содержание, обь. %	Неподвижная фаза	Прибор
He, H ₂	(0,001–0,01)	Цеолит	ЛХМ-8мд
N ₂ , O ₂	(n · 10)	Цеолит	ЛХМ-8мд
CO ₂ , CH ₄	n · 0,1	Активированный уголь	ЛХМ
C _{2n+2}	n · 0,00001	Орг. в-во на Al ₂ O ₃	Вырухром

На рис. 42, 43 представлены хроматограммы анализа газа природной воды при использовании прибора «Кристалл-2000». Компоненты разделяются на разных колонках:

- 1) суммарный пик (неуглеводородные компоненты, CO₂) и углеводороды на колонке с носителем HYSER, (рис. 42);

2) кислород, азот, метан – на колонке с цеолитом СаА, (рис. 43).

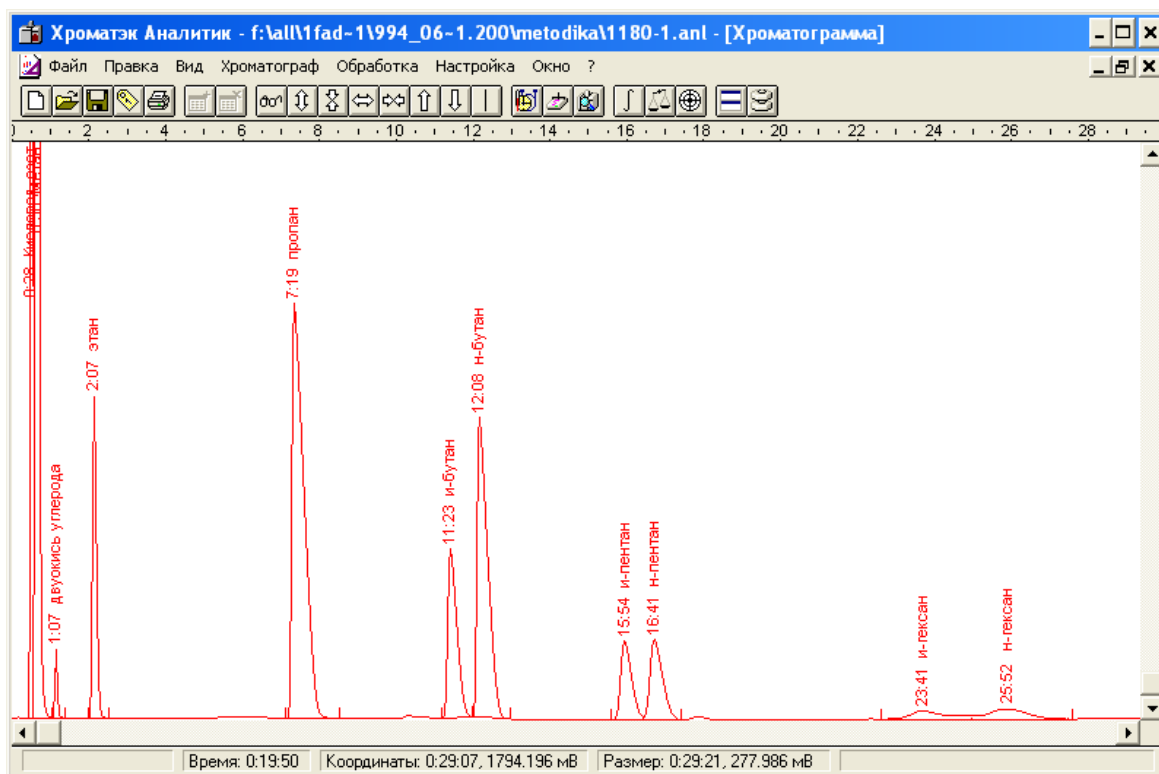


Рис. 42. Хроматограмма природного газа Самотлорское месторождение, скв. № 1180: колонка с наполнителем HYSER

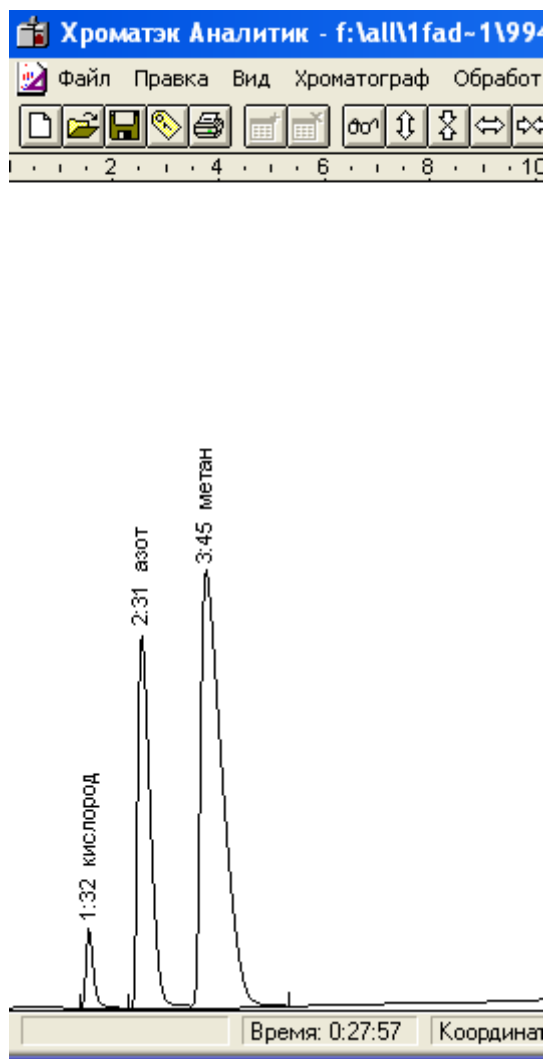


Рис. 43. Хроматограмма природного газа Самотлорское месторождение, скв. № 1180: колонка с наполнителем цеолит CaA

ВОПРОСЫ

1. Почему в количественном хроматографическом анализе предпочитают измерять высоту узких пиков и площадь широких пиков?
2. Почему асимметричные пики малопригодны для количественных измерений?
3. В чем преимущества элюентной хроматографии перед фронтальной?
4. Почему колонки в газовых хроматограммах имеют вид спирали?
5. Почему скорость подвижной фазы в жидкостной хроматографии должна быть меньше, чем в газожидкостной хроматографии?

2.5. Масс-спектрометрические методы анализа

[53, С. 21–42; 46, С. 364–375]

Методы масс-спектрометрии являются методами получения спектров масс ионов. Схема масс-спектрометров относительно проста и включает три главных элемента – ионный источник, анализатор и детектор. При использовании разных методов ионизации веществ в ионном источнике создаются пучки ионов как положительных, так и отрицательных в зависимости от поставленной задачи, а иногда те и другие одновременно. Эти пучки ионов, содержащие ионы разных масс, направляются далее в анализатор, где под влиянием полей разной природы формируются пучки ионов определенной массы. Регистрация пучка ионов в коллекторе ионов позволяет получить спектр масс ионов. К ионизации вещества в масс-спектрометрии прибегают потому, что существуют эффективные методы управления пучками заряженных частиц с помощью магнитных и электрических полей.

Теоретические и экспериментальные основы масс-спектрометрии были заложены Д. Д. Томсоном, который впервые в 1912 г. создал прибор для получения спектра масс положительных ионов. Однако его прибор характеризовался низким разрешением, т.е. не очень хорошим разделением ионов по массе. Его ученик Ф. Астон в 1918 г. существенно повысил разрешение за счет лучшей фокусировки ионного пучка и на своем масс-спектрографе впервые открыл изотопы элементов. Масс-спектрографы используют для точного определения атомных масс.

Практически одновременно с Ф. Астоном в Чикаго А. Демпстер сконструировал первый масс-спектрометр, в котором анализатором служило поперечное магнитное поле, а ионные токи измерялись электрическими методами. Именно этого типа масс-спектрометры широко применяются в химии, так как они сочетают возможность достаточно точного определения масс ионов и их количества, т. е. ионного тока. Существенное улучшение разрешения масс-спектра было получено в 50-х годах в приборах с двойной фокусировкой, т. е. с использованием в анализаторе электрического и магнитного статических полей.

Наряду со статическими полями для получения масс-спектров используют переменные электрические поля в динамических масс-спектрометрах. Это позволяет исключить из их конструкции громоздкие магниты. Наряду с чисто техническими задачами решаются также проблемы новых приложений масс-спектрометрии при исследовании разных процессов, в том числе быстрых.

Методы масс-спектрометрии используются для идентификации веществ, определения брутто-формул веществ и их химического строения.

Важными для химии являются такие физические характеристики, как потенциал ионизации и энергия разрыва химических связей. Измерения количества ионов того или другого типа могут быть связаны с термодинамическими свойствами веществ – парциальным давлением, теплотой сублимации и т. д. Исключительное значение приобрели методы масс-спектрометрии в изучении механизмов химических реакций.

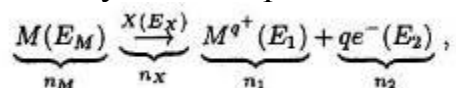
Процессы ионизации

1. Ионизация атомов и молекул

В методах масс-спектрометрии используют *ионизацию вещества*, так как существуют эффективные методы управления пучками заряженных частиц с помощью магнитных и электрических полей. Большая часть исследований ведется с пучками положительных ионов.

Образование *положительных ионов* является результатом взаимодействия молекулы, атома или радикала в газовой фазе (M) с электроном, фотоном, ионом или быстрой молекулой (X), а также с макроскопическим телом, обладающим электрическим полем с высоким градиентом.

Схематически процесс *ионизации* с образованием положительных ионов можно представить следующим образом:



где n_M , n_X , n_1 и n_2 – число частиц в единице объема; E_M , E_X , E_1 , E_2 – энергии соответствующих частиц; q – степень ионизации, в большинстве случаев равная единице, и поэтому $n_1 = n_2$. Частица M обычно находится в термическом равновесии с ее окружением. Однако частица X должна иметь энергию выше некоторого минимального значения, соответствующего энергии связи электрона на самой низкоэнергетической орбитали частицы M , т. е. E_X должна быть больше *потенциала ионизации* M . Избыток энергии частицы X над потенциалом ионизации после ионизации распределяется между ионом M^{q+} с энергией E_1 и эмиттированным электроном с энергией E_2 .

Ионизацию в основном ведут как непрерывный процесс, так что n_M и n_X сохраняются постоянными.

Наиболее прост процесс ионизации *атомов*, хотя он может идти разными путями. В большинстве случаев однозарядные ионы образуются при выбивании электрона из наружной валентной оболочки атома. Образую-

щийся ион может находиться как в основном, так и в возбужденном состоянии:



Особенности поведения молекул при ионизации обусловлены наличием у них внутренних степеней свободы. При удалении одного электрона образуется молекулярный ион M^+ . Знак (·) перед знаком «+» означает, что образовался катион-радикал. Молекулярный ион устойчив. Молекулярные ионы – это такие ионы, масса которых равна массе ионизируемой молекулы. До настоящего времени нет прямых методов определения структуры ионов. Поэтому в масс-спектральном анализе часто используют предположение о тождественности структуры иона M^+ и молекулы M . Вероятность образования молекулярного иона больше для простых, малых молекул. С увеличением числа атомов в молекуле увеличивается вероятность фрагментации молекулярного иона. Так, углеводороды с малой относительной молекулярной массой образуют с большей вероятностью молекулярный ион, чем углеводороды с большой молекулярной массой. Такие устойчивые группировки, как бензольное кольцо, способствуют образованию молекулярного иона. В связи с этим, вероятность образования молекулярного иона для ароматических углеводородов выше, чем для неароматических углеводородов. Ионизация молекулы и фрагментация образовавшегося молекулярного иона, как установлено в довольно большом числе случаев, сопровождается разрывом одних и образованием других связей. Фрагментация иона – процесс, когда при перераспределении энергии происходит разрыв какой-либо связи, получается фрагмент иона, получают ионы нескольких типов.

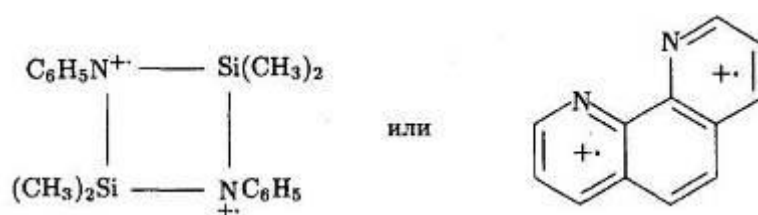
Отрицательные ионы. Они образуются в результате:

- резонансного захвата электрона $AB + e^- \rightarrow AB^{\cdot-}$;
- диссоциативного резонансного захвата $AB + e^- \rightarrow A^- + B^{\cdot}$;
- ион-молекулярной реакции $AB + C^- \rightarrow ABC^-$;
- распада молекулы на пару ионов $AB \rightarrow A^- + B^+$.

Резонансный захват электрона можно определить как присоединение к молекуле электрона, обладающего энергией в узком интервале значений, соответствующих устойчивости отрицательного иона (до нескольких электрон-вольт). Вероятность образования отрицательных ионов при электронном ударе очень мала ($\sim 10^{-7}$ на одно столкновение). Вероятность образования положительных ионов значительно выше ($\sim 10^{-4}$ на одно столкновение). Вероятность образования положительных ионов на три порядка выше вероятности образования отрицательных

ионов. Масс-спектр отрицательных ионов много беднее, чем положительных, но может дать важную информацию о молекулах. Так, масс-спектр отрицательных ионов значительно более чувствителен к строению молекулы.

Многочарядные ионы. В экспериментальных условиях вероятность получения многочарядных ионов невелика. Но для соединений некоторых классов, таких как ароматические соединения, образование двухзарядных ионов представляет довольно частое явление. Условием стабилизации двухзарядного иона является максимальное разделение зарядов, которое происходит, например, в молекулах конденсированных ароматических соединений и т. п. Разделение зарядов показывают следующим образом:



Двухзарядные ионы также могут претерпевать фрагментацию.

2. Методы ионизации

Ионизация молекул должна проводиться в условиях, при которых образовавшийся ион вне зависимости от метода ионизации не претерпевал бы никаких столкновений с другими молекулами или ионами. Это необходимо для установления взаимосвязи между свойствами иона и молекулы. Экспериментально поток молекул без столкновений можно получить при молекулярном течении газа и в молекулярном пучке.

Одним из основных условий молекулярного течения является истечение газа (или пара) через отверстие, диаметр d которого значительно меньше длины свободного пробега молекул λ_M , т. е. $d \ll \lambda_M$ или $30 d \approx \lambda_M$. Поскольку длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению, для оптимальных условий работы, при которых диаметр отверстия изменяется в пределах от нескольких микрометров до десятых долей миллиметра, давление газа составляет не более 10 Па.

Ионизация электронным ударом. Это наиболее распространенный способ получения ионов в связи с простотой и доступностью источников электронов и их высокой эффективностью. Энергия ионизирующих электронов должна превышать энергию ионизации молекулы (~ 10 эВ). Обычно используют электроны с энергией 50–100 эВ, так как для этого интервала

энергий вероятность ионизации многих молекул разных классов соединений имеет максимальное значение.

Число ионов, образующихся в единицу времени при ионизации электронным ударом, определяет ионный ток, уравнение для которого имеет вид

$$I_j = I_e \cdot n_j \cdot \sigma_j \cdot l,$$

где I_j – ионный ток ионов типа j ; I_e – электронный ток; n_j – число ионизируемых атомов или молекул типа j в единице объема; l – длина пути электронов в ионизируемом газе; σ_j – сечение ионизации молекулы, зависящее от энергии электронов в ионизирующем пучке.

Вероятность ионизации молекулы одним электроном на пути l :

$$I_j / I_e = n_j \cdot \sigma_j \cdot l.$$

Отсюда следует, что размерность σ_j равна площади, т. е. l^2 . Следовательно, упрощенно, чем больше размеры атомов и молекул, тем больше σ_j . Упрощенным для расчета молекулярных сечений ионизации является аддитивный метод:

$$\sigma_{\text{мол}} = \sum_k \sigma_k,$$

где σ_k – сечение ионизации атома k .

Однако ошибки такого расчета могут оказаться значительными: иногда рассчитанные значения отличаются от экспериментальных значений в два-три раза.

Сечение ионизации характеризует вероятность ионизации молекул и зависит от типа молекул и используемых энергий ионизирующих электронов. Кривые зависимости сечений ионизации от энергии электронов (*кривые эффективности ионизации*) имеют сходный вид для разных молекул (рис. 44). Эта функция близка к нулю в области энергии ионизации, затем достигает максимума и снова уменьшается. Увеличение сечения ионизации с ростом энергии электронов обусловлено увеличением вероятности неупругого рассеяния, но дальнейшее повышение энергии электронов уменьшает время взаимодействия их с электронами молекулы и, как следствие, снижает вероятность ионизации. *Минимальная энергия электронов, при которой появляется ион, называется потенциалом появления иона* и обозначается ПП. Она соответствует точке пересечения кривой $\sigma(V)$ с осью абсцисс. Максимум $\sigma(V)$ для многих молекул находится в области 70 В.

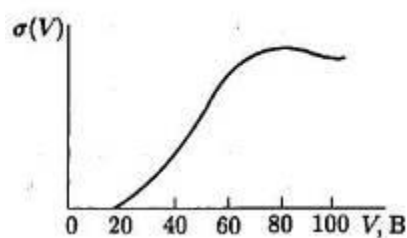


Рис. 44. Зависимость сечения ионизации от ускоряющего потенциала для ионизирующих электронов

Для ионизации используют ускоряющие напряжения 50–100 В. При низких энергиях электронов, близких к потенциалу ионизации молекулы, масс-спектр содержит в основном молекулярный ион. Увеличение энергии электронов приводит к диссоциативной ионизации и к относительному уменьшению выхода молекулярных ионов.

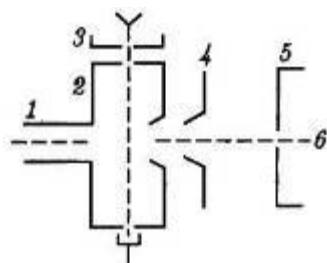


Рис. 45. Принципиальная схема ионного источника: 1 – напускной канал; 2 – ионизационная камера; 3 – электронная пушка; 4 – вытягивающая, 5 – фокусирующая линзы; 6 – ионный пучок

Схема ионного источника дана на рис. 45. Газообразные и легколетучие вещества поступают в источник из системы напуска. Труднолетучие и термически неустойчивые вещества испаряют непосредственно в источнике и в виде молекулярного пучка направляют в ионизационную камеру. Положительные ионы, образовавшиеся в ионизационной камере, вытягиваются и ускоряются электрическим полем электродов, находящихся под напряжением 1–3 кВ. Давление в камере $\sim 10^{-3}$ Па. Основной недостаток метода – неполная монохроматичность ионизирующих электронов, обуславливающая смещение и отклонение от линейной кривой $\sigma(V)$ в области потенциала ионизации или появления иона.

Метод электронного удара позволяет получать и отрицательные ионы. В ионизационном источнике изменяют полярность ускоряющего, вытягивающего и фокусирующего потенциалов. Интенсивность отрицательных ионов на три-четыре порядка ниже, чем положительных.

Фотоионизация. Энергия ионизирующего излучения составляет 7–15 эВ, длина волны заключена в интервале 80–120 нм. Зависимость

эффективности ионизации от энергии фотонов в области энергии ионизации носит ступенчатый характер, что, обеспечивает большую точность в оценке потенциала появления иона (рис. 46). Кривая интенсивности ионного тока может иметь несколько ступеней, связанных с переходами на разные колебательные уровни иона, например, переходами 0–0, 0–1, 0–2 и т. д. Принципиальная схема ионизационной камеры такая же, как и при электронном ударе. Для получения монохроматического ионизирующего светового потока используют ультрафиолетовое излучение разряда в благородных газах и дифракционную решетку как монохроматор.

Фотоионизационные источники ионов обладают более высокой монохроматичностью излучения (до $\sim 0,01$ эВ), чем в методике электронного удара. Масс-спектры с использованием фотоионизации имеют значительно меньшее число линий. Преимущества этого метода реализуются при преодолении больших технических трудностей. Поэтому фотоионизация ещё не столь широко применяется, как ионизация электронным ударом.

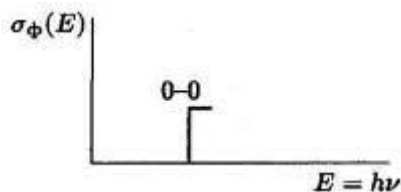


Рис. 46. Зависимость сечения ионизации $\sigma_{\phi}(E)$ от энергии фотонов E (очень схематично)

Ионизация электрическим полем. Она достигается на электродах в виде острия или тонкой проволоки при градиенте поля $\sim 10^7$ – 10^8 В/см. Под влиянием такого сильного неоднородного поля происходит туннельный переход электрона от молекулы к аноду за 10^{-12} с и образуется положительный ион-радикал, который выталкивается этим полем. Обычно при ионизации электрическим полем не происходит значительной фрагментации и наблюдают в основном молекулярные ионы. Увеличение напряжения приводит к диссоциативной ионизации. Недостатками метода являются низкое значение ионного тока и плохая воспроизводимость масс-спектра.

Химическая ионизация. Этот вид ионизации осуществляется при столкновении иона газа-реагента с исследуемой молекулой. Ионы газа-реагента получают в ионизационной камере электронным ударом. При химической ионизации также понижена фрагментация молекулярного иона. В качестве газов-реагентов используют CH_4 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$. Из метана получают реактивные ионы CH_5^+ и C_2H_5^+ , из пропана – C_2H_5^+ и C_3H_7^+ , а из изобутана – C_3H_7^+ и C_4H_9^+ . Эти ионы являются сильными кислотами

Льюиса. В ион-молекулярных реакциях они либо присоединяют протон к молекуле с образованием иона $(M + H)^+$, либо отщепляют гидрид-ион с образованием иона $(M - H)^+$. Имеются технические трудности при создании значительного перепада давлений в ионизационной камере и вне камеры.

Поверхностная ионизация. Ионный поток можно получить эмиссией положительных ионов с поверхности, нагретой до высоких температур. В качестве «рабочего» металла (материала для нагрева) обычно используют вольфрам или оксидированный вольфрам. Температурная зависимость ионных токов в этом методе позволяет определять потенциалы ионизации атомов, молекул и радикалов.

Комбинированные методы ионизации. Для увеличения эффективности исследования разных молекулярных систем конструируют источники, сочетающие два вида ионизации: электронным ударом и электрическим полем или электронным ударом и химическую ионизацию. Спектры, полученные двумя разными методами, могут оказаться более информативными в структурных исследованиях.

В случае мало летучих (например, сложных органических) соединений, которые невозможно перевести в пар при нагревании из-за разложения, используют *дополнительные методы ионизации*, например, электрическим полем с высоким градиентом около поверхности исследуемого вещества (полевая десорбция), или вторичную ионизацию. В последнем методе потоки первичных ионов, например Ag^+ , направляются на вещество, нанесенное на чистую поверхность серебряной пластинки. Эта поверхность является источником вторичных ионов изучаемого вещества.

3. Принципиальная схема магнитного масс-спектрометра

Разделение и регистрация ионов осуществляются несколькими путями. Использование для регистрации фотопластинок отличает масс-спектрограф от масс-спектрометра, в котором ионные токи измеряются электрическими методами. Масс-спектрографы применяют для точного определения относительных атомных масс (Астон, 1919). Широко используются в химии масс-спектрометры, так как позволяют с большей точностью определять отношение ионных токов. Различают два класса масс-спектрометров: статические и динамические. В первом для разделения и фокусировки ионов применяют статические электрические или магнитные поля, а во втором – переменные электрические.

Принципы разделения ионов. Первый магнитный масс-спектрометр был сконструирован в 1918 г. Демпстером. Схема его используется и в современных приборах (рис. 47). В ионном источнике формируется пу-

чок моноэнергетических ионов в поле ускоряющего напряжения V с энергией:

$$m \cdot v^2 / 2 = e \cdot V,$$

где v – скорость иона; m – его масса; e – единичный заряд иона.

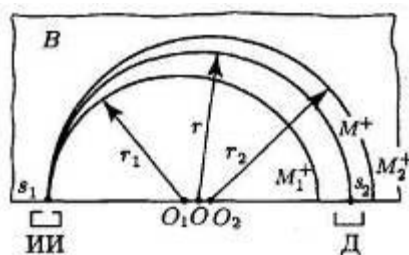


Рис. 47. Принципиальная схема масс-спектрометра: ИИ – ионный источник; Д – детектор ионов; s_1 – выходная и s_2 – входная щели; B – магнитное поле, перпендикулярное плоскости рисунка; O_1, O, O_2 – центры и r_1, r, r_2 – радиусы окружностей, по которым движутся ионы M_1^+, M^+ и M_2^+

В магнитном поле ионы движутся по окружностям разных радиусов.

В постоянном магнитном поле B радиус r не изменяется и, следовательно, траектория движения иона является окружностью. Для однозарядных ионов справедливо выражение

$$m/e = r^2 \cdot B^2 / (2V).$$

Для заданных величин r, B и V можно измерить ток ионов массой m . Изменяя ускоряющий потенциал V (электростатическая развертка) или индукцию магнитного поля B (магнитная развертка), получают ионный масс-спектр. Более широко применяют магнитную развертку.

Кроме магнитного масс-спектрометра имеются динамические масс-спектрометры (времяпролётный масс-спектрометр и квадрупольный масс-спектрометр) и спектрометр ион-циклотронного резонанса.

Новые возможности перед масс-спектрометрией открылись при совместном использовании масс-спектрометра и хроматографа (хромато-масс-спектрометрии), индуктивно связанной плазмы и масс-спектрометра (ИСП-MS). Примеры использования хромато-масс-спектрометрии и ИСП-MS в анализе природных вод приведены ниже.

Пример 1. Хромато-масс-спектрометрия в анализе природных вод

Методом хромато-масс-спектрометрии определяют органические компоненты, которые в начале разделяются на классы методом

хроматографии, а затем в магнитном поле из классов выделяют компоненты. Этим методом можно определить до 34000 компонентов.

Методика определения состава и содержаний органических загрязняющих веществ в воде методом спектрометрии (Method 625 EPA USA).

Методика анализа включает отбор проб, консервацию, экстракционное выделение органических компонентов из водной среды, очистку экстракта, концентрирование, качественное и полуколичественное определение индивидуальных веществ методом хромато-масс-спектрометрии.

Анализ осуществляется по схеме, рекомендованной Агентством по охране окружающей среды США (Shackelford W.M., McGuire J.M., 1986). Основные этапы анализа приведены на рис. 48.



Рис. 48. Блок-схема основных этапов анализа органических примесей в образцах воды

В работе используется квадрупольный хромато-масс-спектрометр фирмы НЕРМАГ R-10-10С (Франция). В приборе использован принцип непосредственного присоединения капиллярной хроматографической колонки к масс-анализатору без применения сепаратора.

Режимы работы прибора:

1) хроматограф.

Кварцевая капиллярная хроматографическая колонка фирмы ХРОМПАК внутренним диаметром 0,22 мм, длиной 26 м, покрытая 0,13

мкм фазы CPSil-5; газ-носитель – гелий, давление на входе 0,5 атм., температура испарителя 220 °С, температура интерфейса 230 °С; программа нагрева термостата хроматографа: $T_{нач}^{\circ} = 80^{\circ}C$, изотерма в течение 2 минут, затем нагрев со скоростью 4 град/мин до $T_{макс}^{\circ} = 270^{\circ}C$ с последующей выдержкой в изотермических условиях до полной очистки колонки.

2) масс-спектрометр.

Метод ионизации – электронный удар; энергия ионизирующих электронов – 70 эВ; температура ионизационной камеры – 230 °С; диапазон регистрируемых масс – 33–500 а.е.м.; длительность развертки спектра – 0,5 сек.

Для идентификации компонентов по их масс-спектрам используются эмпирически установленные спектро-структурные корреляции, имеющиеся в литературе, а также машинная библиотека масс-спектров EPA-NIH (США), насчитывающая около 34000 наименований.

Количественные расчеты проводятся с использованием внутренних стандартов. Для количественных расчетов применяются площади соответствующих хроматографических пиков.

В случае присутствия нескольких различающихся по масс-спектрам изомеров, для их идентификации привлекаются хроматографические характеристики (время удержания, индексы удерживания по Ковачу и т.п.), которые берутся из литературы, либо определяются экспериментально. В табл. 30 представлены граничные содержания органических компонентов в водах бассейна Верхней и Средней р. Оби, включая бассейн её крупного притока р. Томи [51], УВ – углеводороды, ОВ – органические вещества.

Таблица 30

Содержание органических компонентов в природных водах, мг/л [51]

Тип воды	Фталаты	Парафины C ₁₀ –C ₂₀	Изопара фины	Нафтенy	Аро- матич. УВ	Насыщ. карбонов. к-ты	Ненас. кар- бонов. к-ты	Хлор содерж. ОВ
Подземн.	0,7–11,4	0,18–1,9	0,05–0,85	0–0,7	0	0,05–1,27	0–0,04	0–0,20
Поверхн.	1,0–5,5	0,2–0,5	0–0,42	0–3,1	0–0,13	0–3,92	0–0,52	0–73,76

Пример 2. Масс-спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) в анализе природных вод

Масс-спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой основан на ионизации раствора пробы, распыляемого в индуктивно связанную плазму, измерении интенсивностей распределенных в последовательности возрастания масс ионов определяемых элементов и

последующем определении содержания элементов-примесей по градуировочным характеристикам.

В природных водах определение 73 химических элементов выполняется с использованием масс-спектрометрического метода с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборах фирмы Perkin-Elmer ELAN-DRC-e. Анализ проводится в соответствии с отраслевой методикой № 480-Х МПР РФ «Методика определения элементного состава природных и питьевых вод методом ICP-MS» /2000/, разработанной институтом проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН и аттестованной в соответствии с ГОСТ 8.563-96 и ОСТ 41-08-205-99. Используются стандартные многоэлементные растворы для масс-спектрометрического анализа с содержанием массовой доли каждого элемента 10 мг/мл, сертифицированные по ISO 9001 с гарантированной погрешностью не более 0,5 % относительных.

Анализ проб воды проводится по программе общего количественного анализа (Total Quant), отражающего как макро-содержания, так и микросодержания элементов в пробе, и по программе количественного анализа на выборочное количество элементов с более точным определением содержаний (ICP-MS DRC) с использованием метода добавок. Определяются элементы: C, S, Cl, Na, Mg, K, Ca, Si, Li, Be, B, Al, P, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U. При этом калибровка шкалы масс от легких до тяжелых производится одним внешним стандартом. Правильность анализа контролируется путем введения добавки в анализируемую пробу, содержащей практически все контролируемые элементы и определения коэффициента «введено-найдено».

Вопросы

1. Сущность масс-спектрометрического метода.
2. Какие существуют способы ионизации атомов и молекул?
3. Методика хромато-масс-спектрометрического анализа органических соединений в воде. Методика анализа вод методом ICP MS.

ГЛАВА 3. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД

В ГОСТ 27065–86 «Качество вод» приведен ряд характеристик, относящихся к качеству вод: качество вод, контроль качества воды, нормы качества воды, критерий качества воды, экологический критерий, экономический критерий, гигиенический критерий, рыбо-хозяйственный критерий, класс качества воды, индекс качества воды.

Качество вод – характеристика состава и свойств воды, определяющая пригодность её для конкретного вида водопользования. Оценку качества вод проводят по результатам сокращенного или полного анализа. В сокращенный анализ входит определение части компонентов вод (рН, CO_2 , CO_3^- , HCO_3^- , О.Ж., Ca^{2+} , Mg^{2+}). Полный анализ воды включает определение всех компонентов и показателей качества воды.

Контроль качества воды – проверка соответствия показателей качества воды для конкретного вида водопользования. Контроль проводится сравнением показателей качества воды с нормами качества воды для различных целей водопотребления.

3.1. Нормы качества вод различного назначения

Нормы качества воды – установленные значения показателей качества воды для конкретного вида водопользования. Нормы качества вод различного назначения устанавливаются и утверждают государственные организации. Например, к нормам качества воды относятся значения предельно допустимых концентраций компонентов в питьевых водах (ПДК_n), табл. 31–36 [1], в водах рыбо-хозяйственных водоемов (ПДК_p), табл. 37 [2], ОБУВ, ОДУ.

Вода питьевая – вода, в которой бактериологические, органолептические показатели и показатели токсичных химических веществ находятся в пределах норм питьевого водоснабжения.

ПДК_n – (предельно допустимые концентрации вредных веществ в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования) это максимальные концентрации, при которых вещество не оказывает прямого или опосредованного воздействия на состояние здоровья населения при воздействии на организм в течение всей жизни и не ухудшает гигиенические условия водопользования.

$ПДК_p$ – максимальная концентрация, при которой вещества не оказывают прямо или косвенно вредного воздействия на рыб или водные организмы, служащих кормовой базой для рыб.

Для отдельных веществ допускается использование величин ориентировочных безопасных уровней воздействия (*ОБУВ*), сроки действия которых устанавливаются постановлением главного государственного санитарного врача Российской Федерации .

ОБУВ – временный рыбохозяйственный норматив, необходимый для решения вопроса о допустимости использования того или иного препарата в народном хозяйстве и установления допустимого уровня содержания его в воде рыбохозяйственного водоема.

ОДУ – ориентировочные допустимые уровни веществ в воде, разработанные на основе расчетных и экспресс экспериментальных методов прогноза токсичности и применимые только на стадии предупредительного надзора за проектируемыми или строящимися предприятиями, очистными сооружениями.

Таблица 31

Нормативы по микробиологическим и паразитологическим показателям [1]

Показатели	Единицы измерения	Нормативы
Термотолитарные колиформные бактерии	Число бактерий в 100 мл ¹⁾	Отсутствие
Общие колиформные бактерии ²⁾	Число бактерий в 100 мл ¹⁾	Отсутствие
Общее микробное число ²⁾	Число образующих колонии бактерий в 1 мл	Не более 50
Колифаги ³⁾	Число бляшкообразующих единиц (БОЕ) в 100 мл	Отсутствие
Споры сульфитредуцирующих клостридий ⁴⁾	Число спор в 20 мл	Отсутствие
Цисты лямблий ³⁾	Число цист в 50 мл	Отсутствие

Примечания:

1) При определении проводится трех кратное исследование по 100 мл отобранной пробы воды.

2) Превышение норматива не допускается в 95 % проб, отбираемых в точках водозабора наружной и внутренней водопроводной сети в течение 12 месяцев, при количестве исследуемых проб не менее 100 за год.

3) Определение проводится только в системах водоснабжения из поверхностных источников перед подачей в распределительную сеть.

4) Определение проводится при оценке эффективности технологии обработки воды.

Таблица 32

Обобщенные показатели и содержание вредных химических веществ [1]

Показатели	Единицы измерения	Нормативы (предельно допустимые концентрации) (ПДК), не более	Показатель вредности ¹⁾	Класс опасности
<i>Обобщенные показатели</i>				
Водородный показатель	Единицы рН	В пределах 6–9		
Общая минерализация (сухой остаток)	мг/л	1000 (1500) ²⁾		
Жесткость общая	мг–экв/л	7,0 (10) ²⁾		
Окисляемость перманганатная	мг/л	5		
Нефтепродукты, суммарно	мг/л	0,1		
Поверхностно-активные вещества (ПАВ), анионоактивные	мг/л	0,5		
Фенольный индекс	мг/л	0,25		
<i>Неорганические вещества</i>				
Алюминий (Al ³⁺)	мг/л	0,5	с.-т.	2
Барий (Ba ²⁺)	мг/л	0,1	с.-т.	2
Бериллий (Be ²⁺)	мг/л	0,0002	с.-т.	1
Бор (В, суммарно)	мг/л	0,5	с.-т.	2
Железо (Fe, суммарно)	мг/л	0,3 (1,0) ²⁾	орг.	3
Кадмий (Cd, суммарно)	мг/л	0,001	с.-т.	2
Марганец (Mn, суммарно)	мг/л	0,1 (0,5) ²⁾	орг.	3
Медь (Cu, суммарно)	мг/л	1	орг.	3
Молибден (Mo, суммарно)	мг/л	0,25	с.-т.	2
Мышьяк (As, суммарно)	мг/л	0,05	с.-т.	2
Никель (Ni, суммарно)	мг/л	0,1	с.-т.	3
Нитраты (по NO ₃ ⁻)	мг/л	45	с.-т.	3
Ртуть (Hg, суммарно)	мг/л	0,0005	с.-т.	1
Свинец (Pb, суммарно)	мг/л	0,03	с.-т.	2
Селен (Se, суммарно)	мг/л	0,01	с.-т.	2
Стронций (Sr ²⁺)	мг/л	7	с.-т.	2
Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	мг/л	500	орг.	4
Фториды (F ⁻)	мг/л			
<i>Для климатических районов</i>				
I и II	мг/л	1,5	с.-т.	2
III	мг/л	1,2	с.-т.	2
Хлориды (Cl ⁻)	мг/л	350	орг.	4
Хром (Cr ⁶⁺)	мг/л	0,05	с.-т.	3
Цианиды (CN ⁻)	мг/л	0,035	с.-т.	2
Цинк (Zn ²⁺)	мг/л	5	орг.	3
<i>Органические вещества</i>				
у – ГХЦГ (линдан)	мг/л	0,002 ³⁾	с.-т.	1
ДДТ (сумма изомеров)	мг/л	0,002 ³⁾	с.-т.	2
2,4 – Д	мг/л	0,03 ³⁾	с.-т.	2

Примечания:

1) Лимитирующий признак вредности вещества, по которому устанавливается норматив: «с.-т.» – санитарно-токсикологический, «орг.» – органолептический.

2) Величина, указанная в скобках, может быть установлена по постановлению Главного государственного санитарного врача по соответствующей территории для конкретной системы водоснабжения на основании оценки санитарно-эпидемиологической обстановки в населенном пункте и применяемой технологии водоподготовки.

3) Нормативы приняты в соответствии с рекомендациями ВОЗ.

Таблица 33

Нормативы по содержанию вредных химических веществ (мг/л), поступающих и образующихся в воде в процессе её обработки в системе водоснабжения [1]

Показатели	Нормативы (ПДК), не более	Показатель вредности ¹⁾	Класс опасности
Хлор ¹⁾			
остаточный свободный	В пределах 0,3–0,5	орг.	3
остаточный связанный	В пределах 0,8–1,2	орг.	3
Хлороформ (при хлорировании воды)	0,2 ²⁾	с.-т.	2
Озон остаточный ³⁾	0,3	орг.	
Формальдегид (при озонировании воды)	0,05	с.-т.	2
Полиакриламид	2	с.-т.	2
Активированная кремнекислота (по Si)	10	с.-т.	2
Полифосфаты (по PO ₄ ³⁻)	3,5	орг.	3
Остаточные количества алюминий – и железосодержащих коагулянтов	См. показатели «Алюминий», «Железо» табл.2		

Примечания:

1) при обеззараживании воды свободным хлором время контакта с водой должно составлять не менее 30 минут, связанным хлором - не менее 60 минут.

Контроль содержания остаточного хлора производится перед подачей воды в распределительную сеть.

При одновременном присутствии в воде свободного и связанного хлора их общая концентрация не должна превышать 1,2 мг/л.

В отдельных случаях по согласованию с центром госсанэпиднадзора может быть допущена повышенная концентрация хлора в питьевой воде;

2) норматив принят в соответствии с рекомендациями ВОЗ;

3) контроль содержания остаточного озона производится после камеры смешения при обеспечении времени контакта не менее 12 минут.

Таблица 34

Гигиенические нормативы содержания вредных веществ
в питьевой воде [1]

Наименование вещества	Единицы измерения	Величина Норматива	Показатель вредности	Класс опасности
Неорганические вещества				
1. Элементы, катионы				
Галлий	мг/л	0,0001	с.-т.	2
Фосфор элементарный	мг/л	0,0001	с.-т.	1
Ниобий	мг/л	0,01	с.-т.	2
Теллур	мг/л	0,01	с.-т.	2
Самарий	мг/л	0,024*	с.-т.	2
Литий	мг/л	0,03	с.-т.	2
Вольфрам	мг/л	0,05	с.-т.	2
Серебро	мг/л	0,05	с.-т.	2
Ванадий	мг/л	0,1	с.-т.	3
Сурьма	мг/л	0,05	с.-т.	2
Висмут	мг/л	0,1	с.-т.	2
Кобальт	мг/л	0,1	с.-т.	2
Рубидий	мг/л	0,1	с.-т.	2
Европий	мг/л	0,3*	орг., привк.	4
Аммиак (по азоту)	мг/л	2	с.-т.	3
Хром (Сг 3+)	мг/л	0,5	с.-т.	3
Кремний	мг/л	10	с.-т.	2
Натрий	мг/л	200	с.-т.	2
2. Анионы				
Роданид-ион	мг/л	0,1	с.-т.	2
Хлорит-ион	мг/л	0,2	с.-т.	3
Бромид-ион	мг/л	0,2	с.-т.	2
Персульфат-ион	мг/л	0,5	с.-т.	2
Гексанитрокобальтиат-ион	мг/л	1	с.-т.	2
Ферроцианид-ион	мг/л	1,25	с.-т.	2
Гидросульфид-ион	мг/л	3	с.-т.	2
Нитрит-ион	мг/л	3	Орг.	2
Перхлорат-ион	мг/л	5	с.-т.	2
Хлорат-ион	мг/л	20	орг., привк.	3
Сероводород	мг/л	0,003	орг., зап.	4
Перекись водорода	мг/л	0,1	с.-т.	2

Таблица 35

Нормативы на органолептические свойства воды [1]

Показатели	Единицы измерения	Нормативы, не более
Запах	Баллы	2
Привкус	Баллы	2
Цветность	Градусы	20 (35) ¹⁾
Мутность	ЕМФ (единицы мутности по формазину) или мг/л (по каолину)	2,6 (3,5) ¹⁾ 1,5 (2) ¹⁾

Примечание. Величина, указанная в скобках, может быть установлена по постановлению Главного государственного санитарного врача по соответствующей территории для конкретной системы водоснабжения на основании оценки санитарно-эпидемиологической обстановки в населенном пункте и применяемой технологии водоподготовки.

Радиационная безопасность питьевой воды определяется её соответствием нормативам, представленным табл. 36.

Таблица 36

Нормативы радиационной безопасности питьевой воды [1]

Показатели	Единицы Измерения	Нормативы	Показатель вредности
Общая α -радиоактивность	Бк/л	0,1	Радиац.
Общая γ -радиоактивность	Бк/л	1	Радиац.

В табл. 37 приведены нормативы компонентов в воде для рыбо-разведения в сравнении с мировыми данными средних концентраций компонентов в водах зоны гипергенеза, по С.Л. Шварцеву (1998) (К), в речных водах, по Livingston (1963), Turekian (1969) и Martin (1979), Meybeck (1979,1982) и в морской воде [3].

Таблица 37

Нормативы компонентов вод для рыбо-разведения по «Перечню» [2]
в сравнении с мировыми данными [3]

Компонент	ПДК _р , мг/л [4]	Подземные воды зоны гипергенеза, мг/л [5]	Речные воды 1963,1969, мг/л [5]	Речные воды 1979,1982, мг/л [5]	Морская вода, 1969, мг/л [5]
NH ₃ *nH ₂ O	0,05				
Al	0,04	0,226	0,4	0,05	0,001
NH ₄ ⁺	0,5	0,59	нет данных	0,02	нет данных
Ba ²⁺	0,74; 2,0**	0.0183	0.01	нет данных	0,021
Бензол C ₆ H ₆	0,5	нет данных	нет данных	нет данных	нет данных
Be	0,0003	0,00019	нет данных	нет данных	0,0000006
B-ионы	0,5	0.0779	0.01	нет данных	4,450
H ₃ BO ₃	0,5 в пересчете на B	нет данных	нет данных	нет данных	нет данных
Bг-ионы	1,35; 12** дополн. к естественному содерж. бромидов	0,0852	0,02	нет данных	67,300
V	0,001	0,00134	0.0009	нет данных	0,0019
Гексан C ₆ H ₁₄	0,5	нет данных	нет данных	нет данных	Нет данных
Fe	0,1; 0,05**	0,481	0,67	0,04	0,0034
I-ионы	0,08; 0,2** дополн. естественному содерж. иодидов	0.00802	0.007	нет данных	0,064
Cd	0,005	0.00024	нет данных	нет данных	0,00011

Продолжение табл. 7

1	2	3	4	5	6
K	50 10 для водоемов с минер. до 100 мг/л; 390** при 13–18 ‰	5,15	2,3	1,3	392
Ca	180; 610** при 13–18 ‰	39,2	15	13,4	411
Co	0,01	0,00039	0,0002	нет данных	0,00039
Li	0,0007, уточн.	0,013	0,003	нет данных	0,170
Mg	40; 940** при 13–18 ‰	18,2	4,1	3,35	1290
Mn ²⁺	0,01; 0,05**	0,0545	0,007	0,0082	0,0004
Na	120; 7100** при 13–18 ‰	67,6	6,3	5,15	10800
Нефть и неф- тепродукты	0,05; 0,05**	нет данных	нет данных	нет данных	нет данных
Ni	0,01	0,00358	0,0003	нет данных	0,0066
NO ₃ ⁻	40	2,4	1	0,44	нет данных
NO ₂ ⁻	0,08	0,19	нет данных	0,03	нет данных
Hg	Отсутствие (менее 0,00001)	0,0000411	0,00007	нет данных	0,000150
Rb	0,1	0,00186	0,001	нет данных	0,120
Se	0,0016	0,00072	0,0002	нет данных	0,00009
Sr	Ведутся дополн. исследования, 10**	0,183	0,05	0,06	8,100
Sr(NO ₂) ₂	0,001 в пересче- те на Sr				
(SO ₄) ²⁻	100; 3500** при 13–18 ‰	76,7	11,2	8,25	2712
(SO ₃) ²⁻	1,9	нет данных	нет данных	нет данных	нет данных
Te	0,0028	нет данных	нет данных	нет данных	нет данных
Ti	0,06	0,0174	0,003	0,01	0,001
Горфяная крошка	57 в пересчете на сухое в-во	нет данных	нет данных	нет данных	нет данных
Фосфаты по P	2 по P реки 0,05 олигот. водоемы 0,15 озера, мезотрофные 0,2 болота, эвтотрофные	0,058	0,02	0,01	0,088
F-ионы	0,05 в дополн. к фону, но не выше 0,75	0,48	0,1	0,1	Токс

Окончание табл. 7

1	2	3	4	5	6
Cl ₂	Отсутствие (менее 0,00001)	нет данных	нет данных	нет данных	нет данных
Cl ⁻	300; 11900** при 13 – 18 ‰	59,7	7,8	5,75	19400
Cr ³⁺	0,07	Cr 0,00303	Cr 0,001	нет данных	Cr 0,0002
Cr ⁶⁺	0,02				
Cs	1	0,00026	0,00002	нет данных	0,0003
CN ⁻	0,05	нет данных	нет данных	нет данных	Нет данных
Zn	0,01; 0,05**	0,0414	0,02	нет данных	0,005
Zr	0,07	0,0012	нет данных	нет данных	0,000026
Cu	0,001	0,00558	0,007	нет данных	0,0009
Pb		0,00297	0,003	нет данных	0,00003

** – для морских рыб

Современные ученые совершенствуют нормативы качества вод с учетом экологии. Например, в экологической системе вода-человек с медико-биологической позиции ученые Барвиш М.В., Шварц А.А. [4] установили величины нижних пределов биологически значимых концентраций (*НПБЗК*) компонентов в питьевой воде (табл. 38).

НПБЗК с медико-биологической точки зрения – такая концентрация, при которой поступление элемента в организм с водой может сказаться на общем микроэлементном балансе человека.

Таблица 38

Среднесуточное потребление человеком элементов
и *НПБЗК* для воды в сравнении с *ПДК_п* [4]

Элемент	Максимальная концентрация, мг/л	<i>ПДК_п</i> , мг/л	Среднее по- требление, мг/сут	<i>НПБЗК</i> , мг/л
1	2	3	4	5
Алюминий, Al	0,п; п	0,5	15	0,375
Барий, Ba	0,п*	0,1	0,8	0,02
Бериллий, Be	0,00п	0,0002	0,01	0,00025
Бор, B	N	0,5	1,3	0,0325
Бром, Br	0,п	0,2	7,5	0,1875
Ваданий, V	0,00п	0,1	1	0,025
Висмут, Bi	< 0,00п	0,1	0,01	0,00025
Вольфрам, W	0,0п	0,05	0,01	0,00025
Германий, Ge	0,00п		1	0,025
Железо, Fe	10п	0,3	15	0,375
Йод, I	0,п		0,15	0,00375
Иттрий, Y	0,0п		0,016	0,0004
Кадмий, Cd	0,0п	0,001	0,1	0,0025
Калий, K	10п		3000	75
Кальций, Ca	100п		1100	27,5
Кобальт, Co	0,0п	0,1	0,3	0,0075

1	2	3	4	5
Кремний, Si	10n	10	10	0,25
Литий, Li	0,n	0,03	1	0,025
Магний, Mg	100n		300	7,5
Марганец, Mn	0,n	0,1	3,7	0,0925
Медь, Cu	0,0n	1	3,5	0,0875
Молибден, Mo	0,0n	0,25	0,25	0,00625
Мышьяк, As	0,0n	0,05	0,05	0,00125
Натрий, Na	100n	200	4500	112,5
Никель, Ni	0,0n	0,1	0,3	0,0075
Ниобий, Nb	0,0n	0,01	0,25	0,0065
Олово, Sn	0,0n		3	0,075
Радий, ²²⁶ Ra	$N \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$
Ртуть, Hg	0,00n	0,0005	0,015	0,00037
Рубидий, Rb	0,0n	0,1	2,2	0,055
Свинец, Pb	0,0n	0,03	0,4	0,01
Селен, Se	0,0n	0,01	0,15	0,00375

Сера, S	100n		850	21,25
Серебро, Ag	0,0n	0,05	0,05	0,00125
Скандий, Sc	0,00n		0,00005	0,000001
Стронций, Sr	10n	7	2	0,05
Сурьма, Sb	0,0n	0,05	0,05	0,00125
Тантал, Ta	0,00n		0,001	0,000025
Титан, Ti	0,n		0,8	0,02
Торий, Th	0,0n		0,0003	0,000007
Углерод, C	100n		300000	7500
Уран, U	0,0n	0,322	0,0015	0,000037
Фтор, F	10n	1,5	2	0,05
Хлор, Cl	100n	350	4000	100
Хром, Cr	0,0n	0,05	0,15	0,00375
Цезий, Cs	0,0n		0,01	0,00025
Цинк, Zn	0,n	5	13	0,325
Цирконий, Zr	0,00n		2	0,05
Полоний			$7 \cdot 10^{-12}$	$1,75 \cdot 10^{-13}$

В экологической системе вода-человек-природа при историко-гидрогеологическом подходе к питьевой воде Шварцев С.Л. [3] установил *рекомендуемые пределы (РП)* содержания компонентов в питьевой воде (табл. 39).

Таблица 39

Рекомендуемые пределы (РП) содержания компонентов
в питьевой воде, мг/л [5]

Компоненты	Рекомендуемые пределы
pH	6,8–7,2
HCO_3^-	50–160
SO_4^{2-}	3–12
Cl^-	2–10

NO ₃ ⁻	0,3–3
F ⁻	0,1–0,5
PO ₄ ³⁻	0,05–0,20
NO ₂ ⁻	0,01–0,1
Na ⁺	5–20
Ca ²⁺	15–30
Mg ²⁺	3–12
K ⁺	0,5–3
NH ₄ ⁺	0,02–0,2
SiO ₂	10–25
Сумма	100–300
Сорг	3–8
Fe	0,05–0,5

3.2. Критерии качества природных вод

Критерий качества воды – признак или комплекс признаков, по которым производится оценка качества воды.

Экологический критерий – критерий, учитывающий условия нормального функционирования водоекологической системы.

Например, для оценки эколого-геохимического состояния поверхностных вод используется критерий $K_{ПДК}$ [61]. $K_{ПДК}$ – коэффициент концентрации по ПДК – это отношение содержания элемента в исследуемом объекте (в воде) к величине его ПДК в соответствующем компоненте окружающей среды (в воде) [62], т.е. для i -того элемента

$$K_{ПДК_i} = \frac{C_i}{ПДК_i}.$$

Ю.Е. Саэт и др. [63] для оценки загрязнения поверхностных вод используют показатель Kc . Kc – коэффициент концентрации – отношение содержания элемента в исследуемом объекте к его фоновому содержанию в соответствующем компоненте окружающей среды [64],

$$т.е. Kc_i = \frac{C_i}{C\phi_i}.$$

Использование $K_{ПДК}$ при проведении эколого-геохимических исследований не предусматривает использование пламенного атомно-эмиссионного метода анализа вод. В таком случае для оценки уровня загрязнения вод рекомендуется использовать наряду с ПДК и ОДУ величины коэффициентов концентрации (Kc) [65, С. 43].

В работе Н.Г. Гуляевой [65] обобщены критерии загрязнения поверхностных вод $K_{ПДК}$ и Kc по уровням загрязнения.

В таблицах 40, 41 критерии загрязнения поверхностных вод $K_{ПДК}$ и K_c связаны с уровнями загрязнения [65] и экологической обстановкой территории [61].

Таблица 40

Критерии оценки загрязнения поверхностных вод
питьевого назначения

Экологическая обстановка	Уровень загрязнения природных сред	Уровень загрязнения	Токсичные элементы			
			K_c	$K_{ПДК}$		
				Класс опасности		
				1	2	3, 4
Источник информации						
			[63]	[61]		
Относительно удовлетворительная	Допустимый	Минимальный	< 4	< 1	< 1	< 1
Напряженная	Умеренно опасный	Низкий (слабый)	4–8	1–1,5	1–2,5	1–5
Критическая	Опасный	Средний	8–16	1,5–2	2,5–5	5–10
Чрезвычайная	Высоко опасный	Высокий (сильный)	16–32	2–3	5–10	10–15
Экологического бедствия	Чрезвычайно опасный	Очень высокий (очень сильный)	> 32	> 3	> 10	> 15

Таблица 41

Критерии оценки загрязнения поверхностных вод
хозяйственно-бытового назначения

Экологическая обстановка	Уровень загрязнения природных сред	Уровень загрязнения	Токсичные элементы			Нитриты, соли аммония $K_{ПДК}$	Нитраты $K_{ПДК}$	Фосфаты, мг/л
			K_c	$K_{ПДК}$				
				Класс опасности				
			1, 2	3, 4				
Источник информации								
			[63]	[61]		[65]	[65]	[65]
Относительно удовлетворительная	Допустимый	Минимальный	< 4	< 1	< 1	< 1	< 1	< 0,05
Напряженная	Умеренно опасный	Низкий (слабый)	4–8	1–2,5	1–25	1–2,5	1–5	0,05–0,15
Критическая	Опасный	Средний	8–16	2,5–5	25–50	2,5–5	5–10	0,15–0,3
Чрезвычайная	Высоко опасный	Высокий (сильный)	16–32	5–10	50–100	5–10	10–20	0,3–0,6
Экологического бедствия	Чрезвычайно опасный	Очень высокий (очень сильный)	> 32	> 10	> 100	> 10	> 20	> 0,6

Загрязнения конкретного компонента природно-геологической среды имеют свои особенности и могут быть охарактеризованы дополнительными коэффициентами и показателями [65, С. 35].

Так, в качестве экологического критерия [6] может быть использована величина показателя $Z, \%$.

$Z, \%$ – процент загрязнения водной среды компонентом при его концентрации (C) относительно кларка компонента в водах зоны гипергенеза ($K_{гг}$) или относительно кларка компонента в речных водах (K_p).

$$Z, \% = 100, \% - 100 \cdot \left(\frac{ПДК - C}{ПДК - K} \right), \% = \left(1 - \frac{ПДК - C}{ПДК - K} \right) \cdot 100, \%$$

$Z \%$ – процент загрязнения – разность между исходным мировым экологическим резервом исследуемого водного объекта ($ПДК_i - K_i$), принятым за 100 %, и процентом оставшегося экологического резерва после имеющегося загрязнения воды i -компонентом $\left(100 \cdot \frac{ПДК_i - C_i}{ПДК_i - K_i} \right)$.

Причем, для вод питьевого назначения используют $ПДК_n$, для вод рыбохозяйственного назначения $ПДК_p$.

Для содержаний компонента i в воде меньше его кларка ($C_i < K_i$) величина его процента загрязнения будет отрицательной. При содержаниях i -того компонента в исследуемом водном объекте больше его кларка ($C_i > K_i$) величина его процента загрязнения будет положительной.

Характеристика вод величиной загрязнения компонентом в процентах относительно его $ПДК$ и мирового кларка в водах зоны гипергенеза или речных водах *позволяет выявить вклад* водного объекта в водную экологическую обстановку Земли.

Экономический критерий – критерий, учитывающий рентабельность использования водного объекта.

Например. *Рентабельность* (P) характеризует относительную величину прибыли, т.е. отношение абсолютной суммы прибыли (Π) к затратам (Z) [7]:

$$P = \frac{\Pi}{Z}.$$

Затраты формируются из экономических показателей, идущих:

- на создание зоны санитарной охраны;
- на обустройство;
- на обслуживание скважины (подземный водный объект) или насосной станции (поверхностный водный объект);
- на водоподготовку, в которой затраты изменяются в зависимости от качественных показателей воды;
- на транспортировку воды к потребителю и т.д.

Гигиенический критерий – учитывает токсикологическую, эпидемиологическую, радиоаквационную безопасность воды и наличие

благоприятных свойств для здоровья живущего и последующего поколений.

Например, при обнаружении в питьевой воде нескольких химических веществ, относящихся к 1 и 2 классам опасности и нормируемых по санитарно–токсикологическому признаку вредности, сумма отношений обнаруженных концентраций каждого из них в воде к величине его *ПДК* не должна быть больше 1. Расчет ведётся по формуле:

$$\frac{C_{1,\text{факт}}}{C_{1,\text{доп.}}} + \frac{C_{2,\text{факт}}}{C_{2,\text{доп.}}} + \dots + \frac{C_{n,\text{факт}}}{C_{n,\text{доп.}}} \leq 1,$$

где C_1, C_2, C_n – концентрация индивидуальных химических веществ 1 и 2 класса опасности: факт. (фактическая) и доп. (допустимая) [1].

Рыбохозяйственный критерий – критерии качества, учитывающие пригодность воды для обитания и развития промысловых рыб и промысловых водных организмов.

Например, растворенные и эмульгированные нефтепродукты в концентрациях выше 0,05 мг/л прежде всего воздействуют на товарные и вкусовые качества рыбы, т.е. лимитирующий показатель вредности является *рыбохозяйственный*. Поэтому *ПДК* нефтепродуктов и принята для рыбохозяйственных водоёмов равной 0,05 мг/л.

По другим показателям вредности (общесанитарному, органолептическому, токсикологическому) безвредная концентрация находится на данном уровне или выше его, но ни в коем случае не ниже. Этим создается запас надежности для предотвращения отрицательного воздействия на водоем и водные организмы по всем показателям вредности [8].

3.3. Индекс качества воды

Индекс качества воды – обобщенная числовая оценка по совокупности основных показателей.

Например, Сан П и Н № 2.1.5.980 [13] устанавливает индекс качества поверхностных вод (от 0 до 3) по совокупности величин показателей качества воды, приведенных в табл. 42. Причем, каждому индексу загрязнения дана словесная оценка степени загрязнения (допустимая, умеренная, высокая, чрезвычайно высокая).

Гигиеническая классификация водных объектов
по степени загрязнения [13]

Оценочные показатели для водных объектов I и II категории								
Степень за- грязнения	Органолептический		Токсикологи- ческий	Санитарный режим			Индекс загрязне- ния	
	запах, привкус (баллы)	ПДКорг. (степень превышения)	ПДК токс. (степень пре- вышения)	БПК ₂₀ мг/дм ³				число лакто- зоположи- тельных ки- шечных палочек в 1 дм ³ *
				I	II			
Допустимая	2	1	1	3	6	4	<10 ⁴	0
Умеренная	3	4	3	6	8	3	10 ⁴ – 10 ⁵	1
Высокая	4	8	10	8	10	2	>10 ⁵ – 10 ⁶	2
Чрезвычайно высокая	>4	>8	100	>8	>10	1	>10 ⁶	3

Примечания:

ПДК_{орг.} – предельно допустимые концентрации веществ, установленные по органолептическому признаку вредности;

ПДК_{токс.} – предельно допустимые концентрации веществ, установленные по токсикологическому признаку вредности;

БПК₂₀ – приведены уровни для водоёмов I и II категории водопользования;

** – для водных объектов, используемых для купания, допустимая степень загрязнения – число лактозоположительных кишечных палочек не более 1·10³, при благоприятной эпидемической ситуации в данном районе не более 1·10⁴ в 1 дм³ воды соответственно изменяется градация показателя).*

Допустимая степень загрязнения – определяет пригодность водного объекта для всех видов водопользования населения практически без каких-либо ограничений.

Умеренная степень загрязнения – свидетельствует об известной опасности для населения культурно-бытового водопользования на водном объекте. Его использование как источника хозяйственно-питьевого водоснабжения без снижения уровня химического загрязнения на очистных водопроводных сооружениях может привести к появлению начальных симптомов интоксикации у части населения, особенно при наличии в воде веществ 1 и 2 классов опасности.

Высокая степень загрязнения – указывает на безусловную опасность культурно-бытового водопользования на водном объекте. Недопустимо использование такого водного объекта как источника хозяйственно-питьевого водоснабжения из-за сложности удаления токсических веществ в процессе водоподготовки на водопроводных сооружениях. Употребление для питья воды, имеющей высокую степень загрязнения, может привести к появлению у населения симптомов интоксикации и

развитию отдаленных эффектов, особенно в случае присутствия в воде веществ 1 и 2 классов опасности.

Чрезвычайно высокая степень загрязнения водного объекта определяет его абсолютную непригодность для всех видов водопользования. С гигиенической точки зрения загрязнение является экстремально высоким и даже кратковременное использование водного объекта опасно для здоровья населения.

3.4. Класс качества воды

Класс качества воды – уровень качества воды, устанавливаемый в интервале числовых значений свойств и состава, характеризующий её пригодность для конкретного вида водопользования.

Например, для централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения ГОСТ 2761–84 [9] делит подземные и поверхностные воды на три класса, показатели которых приведены в табл. 43.

Таблица 43

Нормативы показателей классов качества вод [9]

№ п/п	Показатели	Классы		
		1	2	3
Подземные воды				
1	Мутность, мг/л (не более)	1,5	1,5	10
2	Цветность, градусы (не более)	20	20	50
3	РН, ед. рН	6,0–9,0	6,0–9,0	6,0–9,0
4	Fe _{общ.} , мг/л	0,3	10	20
5	Mn ²⁺ , мг/л	0,1	1	2
6	H ₂ S, мг/л	Отсутствие	3	10
7	F ⁻ , мг/л	1,5–0,7	1,5–0,7	5
8	Перманганатная окисляемость, мг O ₂ /л	2	5	15
9	Число бактерий группы кишечных палочек в литре (БГКП)	3	100	1000
Поверхностные воды				
1	Мутность, мг/л (не более)	20	1 500	10 000
2	Цветность, градусы (не более)	35	120	200
3	Запах, (балл)	2	3	4
4	РН, ед. рН	6,5–8,5	6,5–8,5	6,5–8,5
5	Fe _{общ.} , мг/л	1	3	5
6	Mn ²⁺ , мг/л	0,1	1	2
7	Фитопланктон, мг/л	1	5	50
8	Фитопланктон, кл/см ³	1 000	10 000	50 000
9	Перманганатная окисляемость, мг O ₂ /л	7	15	20
10	БПК, мг O ₂ /л	3	5	7
11	Число лактоположительных кишечных палочек в литре (ЛПКП)	1 000	10 000	50 000

Для каждого класса вод ГОСТ 2761–84 рекомендует нижеследующие методы обработки вод.

Подземные источники водоснабжения:

1-й класс – качество воды по всем показателям удовлетворяет требованиям ГОСТ 2874 [11].

2-й класс – качество воды имеет отклонения по отдельным показателям от требований ГОСТ 2874, которые могут быть устранены аэрированием, фильтрованием, обеззараживанием; или источники с непостоянным качеством воды, которое проявляется в сезонных колебаниях сухого остатка в пределах нормативов ГОСТ 2874, требующие профилактического обеззараживания;

3-й класс – доведение качества воды до требований ГОСТ 2874 методами обработки, предусмотренными во 2-ом классе, с применением дополнительных – фильтрование с предварительным отстаиванием, использование реагентов и т.д.

Поверхностные источники водоснабжения:

1-й класс – для получения воды, соответствующей ГОСТ 2874, требуется обеззараживание, фильтрование с коагулированием или без него;

2-й класс – для получения воды, соответствующей ГОСТ 2874, требуется коагулирование, отстаивание, фильтрование, обеззараживание; при наличии фитопланктона – микрофильтрование;

3-й класс – доведение качества воды до требований ГОСТ 2874 методами обработки, предусмотренными во 2-м классе с применением дополнительных – дополнительной ступени осветления, применение окислительных и сорбционных методов, а также более эффективных методов обеззараживания и т. д. (На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51232-98 [11]).

Более поздний документ «Нормативы качества питьевой воды в России и за рубежом» [12], разделяя качество воды по величинам параметров на 3 категории (табл. 44), указывает способы улучшения качества питьевой воды для каждой категории качества (табл. 45).

Таблица 44

Характеристика природных (поверхностных и подземных) вод, предназначенных для получения питьевой воды [12]

Параметры	Единица измерения	Категория А1	Категория А2	Категория А3
Температура	градус, С	25	25	25
Содержание нитратов	мг/л NO_3^-	50	50	50
Содержание фторидов	мг/л F^-			5
Содержание раств-го железа	мг/л Fe	0,3	2	Более 2
Содержание меди	мг/л Cu	0,05		
Содержание цинка	мг/л Zn	3	5	5

Содержание мышьяка	мг/л As	0,05	0,05	0,1
Содержание кадмия	мг/л Cd	0,005	0,005	0,005
Общее содержание хрома	мг/л Cr	0,05	0,05	0,05
Содержание свинца	мг/л Pb	0,05	0,05	0,05
Содержание селена	мг/л Se	0,01	0,01	0,01
Содержание ртути	мг/л Hg	0,001	0,001	0,001
Содержание бария	мг/л Ba	0,1	1	1
Содержание сульфатов	мг/л SO ₄ ²⁻	250,0	250,0	250,0
Содержание аммиака	мг/л NH ₄ ⁺	0,05	1,0	2,0

Таблица 45

Выбор стандартных методов очистки и преобразования природных вод категорий А1, А2, А3 в питьевую воду [12]

Категория А1	Категория А2	Категория А3
Простая физическая очистка и дезинфекция, например, быстрое фильтрование и дезинфекция	Стандартная физическая очистка, химическая очистка и дезинфекция. Например, предварительное хлорирование, коагуляция, флокуляция, декантация, фильтрование, дезинфекция (окончательное хлорирование)	Интенсивная физическая и химическая очистка, усиленная очистка и дезинфекция. Например, хлорирование до точки расслоения эмульсии, коагуляция, флокуляция, декантация, фильтрование, адсорбция (активный уголь), дезинфекция (озонирование, окончательное хлорирование)

Улучшение качества воды перечисленными и специальными методами зачастую необходимо не только для получения питьевой воды, но и вод различного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Санитарные правила и нормы. Сан П и Н 2.1.4.1074 – 01. «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества». — М.: Минздрав России, 2002.
2. Перечень предельно допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоёмов. — М.: ТОО «Мединор», 1995.
3. Шварцев С.Л. «Гидрогеохимия зоны гипергенеза». — М.: ОАО «Недра», 1998. — С. 197–198.
4. Барвиш М.В., Шварц А.А. Новый подход к оценке микрокомпонентного состава подземных вод, используемых для питьевого водоснабжения. //Геоэкология, 2000. — № 5. — С. 467–473.
5. Копылова Ю.Г., Шварцев С.Л. Отчёт о НИР. Оценка качества питьевой воды скважины «ТВС в процессе её водоподготовки, поиск новых источников высококачественной воды в районе г. Томска. — Томск, 2001.
6. Зарубина Р.Ф., Зарубин А.Г., Шинкаренко О.Ф. К вопросу об оценке экологического состояния природных вод. //Материалы региональной конференции геологов Сибири, Дальнего Востока и Северо-Востока России. — Том. 2. — Томск, 2000. — С. 208–209.
7. Экология и экономика природопользования. Учебник для вузов./Под ред. проф. Э.В. Гирусова, 2-е изд. — М.: ЮНИТИ – ДАНА, Единство, 2002. — 519 с.
8. Науменко Л.В., Яковенко Д.И., Коробка В.Г. Справочник инспектора рыбоохраны. — Киев.: Урожай, 1988. — С. 80.
9. ГОСТ 2761-84 «Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения». — М.: Изд-во стандартов, 1985. — 12 с.
10. Гост 2874-82 «Вода питьевая». — М.: Изд-во стандартов. — 29 с.
11. ГОСТ Р 51232-98. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 7 с.
12. Нормативы качества питьевой воды в России и за рубежом. — Екатеринбург.: Международный экологический фонд «Вода Евразии», 1996. — 19 с.
13. Санитарные правила и нормы. Сан П и Н № 2.1.5.980. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. — М.: Минздрав России, 2000. — 23 с.
14. ГОСТ Р ИСО 5725 – 2002.
15. Марьянов Б.М. Избранные главы хемометрики. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2004. — С. 15–33.

16. НСАМ. «Подземные воды. Внутри лабораторный контроль качества результатов анализа природных вод. — М.: Изд-во министерства геологии СССР, 1987. — 35 с.
17. ГОСТ 24902-81 «Общие требования к полевым методам анализа». — М.: Изд – во стандартов.
18. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. — Л.: Госгеотехиздат, 1963. — 404 с.
19. Нейман Е.Я., Каплан Б.Я. //Рекомендации по метрологической оценке результатов определений. //Ж. Аналит.химии. — 1978. — Т. 33. — С. 607–609.
20. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. — М.: Химия, 1973. — 376 с.
21. Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия. — М.: Дрофа, 2002. — С. 12–19.
22. Коровин Н.В. Общая химия. — М.: Высшая школа, 2005. — С. 15.
23. Краткая химическая энциклопедия. — ТНЦ: Советская энциклопедия, 1963. — Т. 2. — С.52.
24. ГОСТ «Вода питьевая. Определение общей жесткости». — М.: Изд – во стандартов, 1992. — С. 29–33.
25. ГОСТ «Вода питьевая. Определение кальция и магния». — М.: Изд – во стандартов, 1992.
26. ГОСТ «Вода питьевая. Определение хлорид-ионов». — М.: Изд – во стандартов, 1992. — С. 50–55.
27. ГОСТ 23268.12-78 «Воды минеральные питьевые лечебные и лечебно-столовые. Методы определения перманганатной окисляемости». — М.: Изд-во стандартов, 1992. — 7 с.
28. ПНД Ф 14.1:2:3:4. 123-97 (изд. 2004 г.). Методика выполнения измерений биохимической потребности в кислороде после n-дней инкубации (БПК_{полн}) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах.
29. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. — М.: Высшая школа, 1991. — 256 с.
30. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Байчинова Е.С. и др. Физико-химические методы анализа. — Л.: Химия, 1988. — 373 с.
31. ГОСТ 4011-72 «Вода питьевая. Определение массовой концентрации железа». — М.: Изд-во стандартов. — С. 20–27.
32. РД 52.24.432-2005. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде синей (восстановленной) формы молибдокремниевой кислоты. — Ростов-на-Дону: ГУ «Гидрохимический институт», 2005.

33. ГОСТ 4192-82. «Вода питьевая. Определение массовой концентрации азотсодержащих веществ». — М.: Изд-во стандартов. — С. 43–49.
34. ГОСТ 18826-73. «Вода питьевая. Определение массовой концентрации нитрат-ионов». — М.: Изд-во стандартов. — С.148–153.
35. ГОСТ 18165-89 «Вода питьевая. Определение массовой концентрации алюминия». — М.: Изд-во стандартов, 1992. — С. 88–93.
36. ГОСТ 18309-72 «Вода питьевая. Определение массовой концентрации фосфат-ионов». — М.: Изд-во стандартов, 1992.
37. ГОСТ 18294-89 «Вода питьевая. Определение массовой концентрации бериллия». — М.: Изд – во стандартов, 1992.
38. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1, Т. 2. — М.: секретариат СЭВ, 1983. — 127 с.
39. РД 52.24.112-91.
40. НСАМ 320-Г. Определение лития, рубидия и цезия эмиссионным пламенно-фотометрическим методом в воде. — М., 1990. — 8 с.
41. ГОСТ 23268.6-78. Воды минеральные питьевые лечебные и лечебно-столовые. Методы определения натрия. — М.: Изд-во стандартов, 1984. — С. 39–41.
42. ГОСТ 23268.7-78. Воды минеральные питьевые лечебные и лечебно-столовые. Методы определения калия. — М.: Изд-во стандартов, 1984. — С. 44–46.
43. ГОСТ 23950-88. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации стронция. — М.: Изд-во стандартов, 1988. — 6 с.
44. Удодов П.А., Онуфриёнок И.П., Парилов Ю.С. Опыт использования гидрогеохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых. — М.: Наука, 1962. — С. 92–98.
45. Зарубина Р.Ф., Зарубин А.Г., Сметанина И.В. Особенности пламенно-фотометрических методик определения стронция, лития и калия в соленоватых водах. //Изв. ТПУ. — Томск: Изд. ТПУ, 2004. — С. 99–102.
46. Основы аналитической химии. Кн. 2. Методы химического анализа. Под ред. академика Ю.А. Золотова. — М.: Высшая школа, 2002. — 494 с.
47. МУ 31-03/04; ФР.1.31.2004.00987. Количественный химический анализ проб природных, питьевых и сточных вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА. — Томск, 2004. — 17 с.
48. МУ 31-09/04; ФР.1.31.2004.01324. Количественный химический анализ проб природных, питьевых и сточных вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА. — Томск, 2004. — 20 с.

49. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. — М.: Высшая школа, 1990. — С. 254–258, 267–269.
50. Отбор проб и анализ природных газов нефтегазоносных бассейнов. /Под ред. д.г-м.н. Н.С.Старобинца и д.г-м.н. М.К.Калинко.- М.: Недра, 1985.– 239 с.
51. Шварцев С.Л., Савичев О.Г. Базовы пункты гидрогеохимических наблюдений – новая методологическая основа для решения вводно-экологических проблем //Обской вестник. – Новосибирск: Научно-издательский центр ОИГГМ СО РАН, 1999. – № 3-4. – С. 27-32.
52. Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. — М.,Л.: Химия, 1966. — С. 406 – 409.
53. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. — М.: Мир, 2003. — С. 21–42.
54. Свидетельство об аттестации методики количественного химического анализа № 480-Х «Методика определения элементного состава природных и питьевых вод методом ICP-MS», 2002. — М.: Изд-во ВИМС МПР РФ. — 5 с.
55. Зарубина Р.Ф., Савичев О.Г., Копылова Ю.Г. Беспламенный атомно-абсорбционный метод контроля ртути в природных водах бассейна р. Оби. //Международный симпозиум по методам контроля окружающей среды. – Томск, 1998. – С. 94–95.
56. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
57. Таблицы спектральных линий атомов и ионов. /Под ред. И.О. Зайдель. – М.: Энергоиздат, 1982. – 312 с.
58. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. – М.: Недра, 1970. – 488 с.
59. Определение нормируемых компонентов в природных и сточных водах. – М.: Наука, 1987. – С. 67–72.
60. Каплин А.А., Колпакова Н.А., Зарубина Р.Ф. Амальгамно-полярографические характеристики ряда элементов в индифферентных электролитах. //Заводская лаборатория, 1971. – № 1. – С. 11–12.
61. Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия. – М.: Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ, 1992.
62. Головин А.А., Морозова И.А., Трефилова Н.Я., Гуляева Н.Г. Учет и оценка природных ресурсов и экологического состояния территорий функционального использования. – М.: ИМГРЭ, 1996.
63. Саэт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990.

64. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами.- М.: ИМГРЭ, 1982.
65. Гуляева Н.Г. Методические рекомендации по эколого-геохимической оценке территорий при проведении многоцелевого геохимического картирования масштабов 1:1000000 и 1:200000. – М.: ИМГРЭ, 2002. – 70 с.
66. ГОСТ 23781-87. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентов состава. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам. – 19 с.
67. ПНД Ф 14.1:2:4.132-98. Методика выполнения измерений массовых концентраций ионов NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} в пробах природной, питьевой и сточной воды методом ионной хроматографии. – М.: Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 1998 г. – 18 с.
68. ПНД Ф 14.1:2:4.148-99. Методика выполнения измерений массовых концентраций анионов йода, брома и роданида в пробах питьевых, природных и сточных вод методом ионной хроматографии. – М.: Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 1999 г. – 17 с.
69. В.А.Рабинович, З.Я.Хавин. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – С. 305–306.
70. РД 52.24.419-2005. Массовая концентрация растворенного кислорода в водах. Методика выполнения измерений йодометрическим методом. – Ростов–на–Дону: Государственное учреждение «Гидрохимический институт», 2005.
71. РД 52.24.493-2006. Массовая концентрация гидрокарбонатов и величина щелочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Методика выполнения измерений титриметрическим методом. – Ростов–на–Дону: Государственное учреждение «Гидрохимический институт», 2006.
72. ПНД Ф 14.1:2:4.154-99. Методика выполнения измерений перманганатной окисляемости в пробах питьевых, природных и сточных вод титриметрическим методом. – М.: Аналитический центр контроля качества воды, ЗАО «РОСА», 1999.
73. ПНД Ф 14.1:2:4.210-05. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода (ХПК) в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом. – М.: Аналитический центр контроля качества воды, ЗАО «РОСА», 2005.
74. ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97. Методика выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом. – М.: Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 1997.

75. РД 52.24.495-2005. Водородный показатель и удельная электропроводность вод. Методика выполнения измерений электрометрическим методом. – Ростов–на–Дону: Государственное учреждение «Гидрохимический институт», 2005.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	4
ГЛАВА 1. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА АНАЛИЗА ВОД	6
1.1. Достоверность и сходимостъ результатов анализа	6
1.2. Отбор проб	12
1.3. Чувствительность метода анализа	13
1.4. Селективность и специфичность аналитического метода	19
1.5. Безопасность и стоимость метода анализа	20
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ВОД	21
2.1. Химический (объёмный) метод анализа	22
2.2. Физико-химические методы анализа	39
2.2.1. Оптические (спектрометрические) методы анализа	39
2.2.1.1. Молекулярный абсорбционный анализ ...	47
2.2.1.2. Атомно – абсорбционная спектрометрия .	61
2.2.1.3. Атомно – эмиссионная спектрометрия ...	67
2.2.1.4. Активационные методы анализа	78
2.3. Электрохимические методы анализа	87
2.3.1. Потенциометрия	90
2.3.2. Инверсионная вольтамперометрия	101
2.3.3. Кондуктометрия	107
2.4. Хроматографические методы анализа	114
2.4.1. Ионообменная хроматография	121
2.4.2. Газовая хроматография	125
2.5. Масс-спектрометрические методы анализа	132
ГЛАВА 3. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД ...	144
3.1. Нормы качества вод различного назначения	144
3.2. Критерии качества природных вод	153
3.3. Индекс качества вод	156

3.4. Класс качества вод	158
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	161

Раиса Федоровна Зарубина
Юлия Григорьевна Копылова

АНАЛИЗ И УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Часть 1 АНАЛИЗ И ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Учебное пособие

Научный редактор,
кандидат химических наук

А. Г. Зарубин

Редактор

С. П. Барей

Подписано к печати _____
Формат 60x84/16. Бумага "Классика".

Печать RISO. Усл. печ. л. . Уч.-изд. л. .
Тираж экз. Заказ . Цена свободная.
Издательство ТПУ. 634050, Томск, пр. Ленина, 30.