

20.03.01 - Техносферная безопасность

Профиль: Охрана природной среды и ресурсосбережение

Предмет: Аналитические методы контроля в
техносферной безопасности

Кафедра: Обогащение полезных ископаемых и
охрана окружающей среды – И-122.

Преподаватель: д.т.н., проф. Богданов Андрей
Викторович

Аналитические методы контроля в техносферной безопасности необходимы для **оценки и прогнозирования состояния** объектов окружающей среды (проектирование, строительство, эксплуатация, мониторинг и т.д.).

Основными задачами **экологического мониторинга** являются:

- **наблюдение за** происходящими в окружающей природной среде физическими, химическими и биологическими **процессами**;
- **наблюдение за уровнем загрязнения** атмосферного воздуха, почв, водных объектов и последствиями его влияния на растительный и животный мир;
- **обеспечение** текущей и экстренной **информацией** об изменениях в окружающей природной среде.

Важно, чтобы **предел обнаружения** методов аналитического контроля был **не ниже 0,5ПДК** определяемого вещества.

Лишь современные методы инструментального анализа позволяет достигать необходимых низких пределов обнаружения, высокой чувствительности.

По степени удаленности от объекта анализа различают **дистанционные** (аэрокосмические, лидарные) и **контактные** (химические, физические и т.д.) методы экологического контроля.

Приборы бывают **стационарные** и **переносные**. Метода анализа бывают качественные и количественные.

Объектами аналитического контроля могут быть все **объекты окружающей природной и техногенной среды**.

Имеются четыре пути определения состава веществ: с помощью **химического** анализа, **физического** и **физико-химического**, **биологического** анализа.

Химические методы анализа – это методы, при реализации которых основным средством получения аналитического сигнала являются химические реакции, а разновидностями такого сигнала являются значения величин массы продуктов реакции или объёма раствора реагента израсходованного на реакцию с определяемым компонентом.

Физико-химические методы – это методы, при реализации которых основным средством получения аналитического сигнала также являются химические реакции, а разновидностями такого сигнала являются физические величины: равновесный потенциал, электропроводность раствора, величина поглощения электромагнитного излучения, величина диффузионного тока и др.

Физические методы - основаны на измерении эффекта, вызванного взаимодействием с веществом излучения - потока квантов или частиц. Излучение играет примерно ту же роль, что играет реактив в химических методах анализа. Измеряемый физ. эффект представляет собой сигнал. В результате измерений величины сигнала и их обработки получают аналитический сигнал. Он связан с концентрацией или массой определяемых компонентов.

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|--|---------------------------|--|---------------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------|--------------------------------|--------------|----------------------------------|----------------|--|--|
| Химические методы | | Физико-химические методы | | | | Физические методы | | | | | | | | | |
| Гравиметрический анализ | Титриметрический анализ | Фотометрические (оптические) | | Электрохимические | | Кинетические | Спектроскопические | | | | | | | | |
| | | Спектрофотометрия (ЭСФ) | | Нефело- и турбидиметрия | | | Потенциометрия | | Полярография | | Кулонометрия | | Кондуктометрия | | |
| | | Рентгено-флюоресцентный анализ | | Хемилюминесцентный анализ | | Электронная спектроскопия (ЭСР) | | ИК-колебательная спектроскопия | | КР-колебательная спектроскопия | | ЯМР-магнитная радиоспектроскопия | | ЭПР-электронный парамагнитный резонанс | |
| | | Атомно-абсорбционный анализ | | Атомно-эмиссионный анализ | | Радиохимические | | | | | | | | | |

| Измеряемая величина (свойство) | Название метода | Масса вещества, доступная измерению |
|---|---|--|
| Масса | Гравиметрический | От макро- до ультра-микроколичеств |
| Объем | Масс-спектрометрический Титриметрический Газоволюметрический | Микроколичества От макро- до ультра-микроколичеств То же |
| Плотность | Денсиметрический | Макро- и микроколичества |
| Поглощение или испускание инфракрасных лучей Колебания молекул | Инфракрасная спектроскопия Комбинационное рассеяние | То же То же |
| Поглощение или испускание видимых ультра-фиолетовых и рентгеновских лучей Колебания атомов | Спектральный и рентгено-спектральный Фотометрический (колориметрия, спектрофотометрия и другие) | Полумикро- и микроколичества То же Микроколичества |
| Рассеяние света | Атомно-адсорбционная спектроскопия Люминесцентный | То же Полумикро- и микроколичества |
| Диффузионный ток на электроде Электродный потенциал | Полярография и вольтамперометрия Потенциометрический | Макро- и микроколичества Микро- и ультра-микроколичества |
| Количество электричества | Кулонометрический | Макро- и микроколичества |
| Электрическая проводимость | Кондуктометрический | От макро- до ультра-микроколичеств |
| Радиоактивность | Радиоактивных инди- | Макро- и микро- |

| | | |
|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Скорость реакции | каторов Кинетический | количества Макроколичества |
| Тепловой эффект реакции | Термометрия и калориметрия | То же |
| Вязкость | Вискозиметрический | То же |
| Поверхностное натяжение | Тензометрический | |
| Понижение темпера- туры замерзания | Криоскопический | То же |
| Повышение темпера- туры кипения | Эбулиоскопический | То же |

Основные методы количественного анализа

Классические химические методы анализа

| Методы | Принцип метода или тип химической реакции | Определяемые в почве компоненты |
|---|--|--|
| <i>Гравиметрические</i> | <i>Измерение массы компонента, выделенного осаждением или отгонкой</i> | Si, R ₂ O ₃ , Ca, Mg, P, SO ₄ ²⁻ , CaCO ₃ , по CO ₂ , C по CO ₂ , N, гигроскопическая влага, потеря от прокаливания |
| <i>Титриметрические</i> | <i>Измерение объема или массы реагента, взаимодействующего с определяемым компонентом</i> | |
| Кислотно-основное титрование | $H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$ [ацидиметрия (H ₃ O ⁺) и алкалиметрия (OH ⁻)] | Гидролитическая и обменная кислотность, общая и др. виды щелочности, обменный алюминий и водород, сумма обменных оснований, CaCO ₃ , N |
| Окислительно-восстановительное титрование | $aOx_1 + bRed_2 = aRed_1 + bOx_2$ | Окисляемость, углерод органических соединений, Fe |
| Комплексометрическое титрование | $M + L = ML$ 1. Меркуриметрия [титрант — Hg(NO ₃) ₂] 2. Комплексометрия [титрант — ЭДТА] | Cl ⁻ Al, Fe, Ca, Mg, SO ₄ ²⁻ |
| Осадительное титрование | 1. Аргентометрия [титрант — AgNO ₃] 2. Меркурометрия [титрант — Hg ₂ (NO ₃) ₂] 3. Титрант — BaCl ₂ | Cl ⁻ Cl ⁻ SO ₄ ²⁻ |

Важнейшие методы физико-химического анализа

| Название метода | Измеряемая величина | Определяемые загрязнения, чувствительность |
|--|---|--|
| 1. Спектральные: фотометрия пламени; рентгено-спектральные; фотометрические; атомно-абсорбционные; люминесцентные и флуоресцентные | Поглощение или испускание видимых, ультрафиолетовых и рентгеновских лучей. Колебание атомов. Рассеяние света. | Различные химические элементы, в том числе тяжелые металлы (воздух, вода, почва, растения). Органические вещества, в том числе нефть и нефтепродукты (полумикро-, микроколичества) |
| 2. Рефрактометрические | Показатель преломления | Ароматические, неароматические углеводороды, соли (вода) (макроколичества) |
| 3. Поляриметрические | Вращение плоскости поляризации | |
| 4. Полярографические (вольт-амперные) | Сила диффузного тока при восстановлении или окислении на электроде | Ионы тяжелых металлов (воздух, вода, почва) (полумикро-, микроколичества) |
| 5. Кулонометрические | Количество электричества для электродной реакции | Различные химические элементы, в т.ч. тяжелые металлы, канцерогены, газообразные загрязнители атмосферы (SO_2 , O_3 , NO_x и др.) (микро-, субмикроколичества) |
| 6. Потенциометрические | Электродный потенциал | pH среды; окс-ред-потенциал почв, природной воды; присутствие различных ионов (макро- и микроколичества) |
| 7. Кондуктометрические (включая высококачественное титрование) | Электрическая проводимость | СПАВ в сточных водах; пестициды (почва, растения); SO_2 , H_2SO_4 в атмосфере; агрессивные среды (макро- и микроколичества) |
| 8. Метод радиоактивных индикаторов, радиоактивационный | Радиоактивность | Радиоактивное загрязнение атмосферы, воды, почвы, растений (макро-, микро- и субмикроколичества) |

Физические методы контроля



В отдельную группу аналитического контроля можно вынести **биологические** методы.

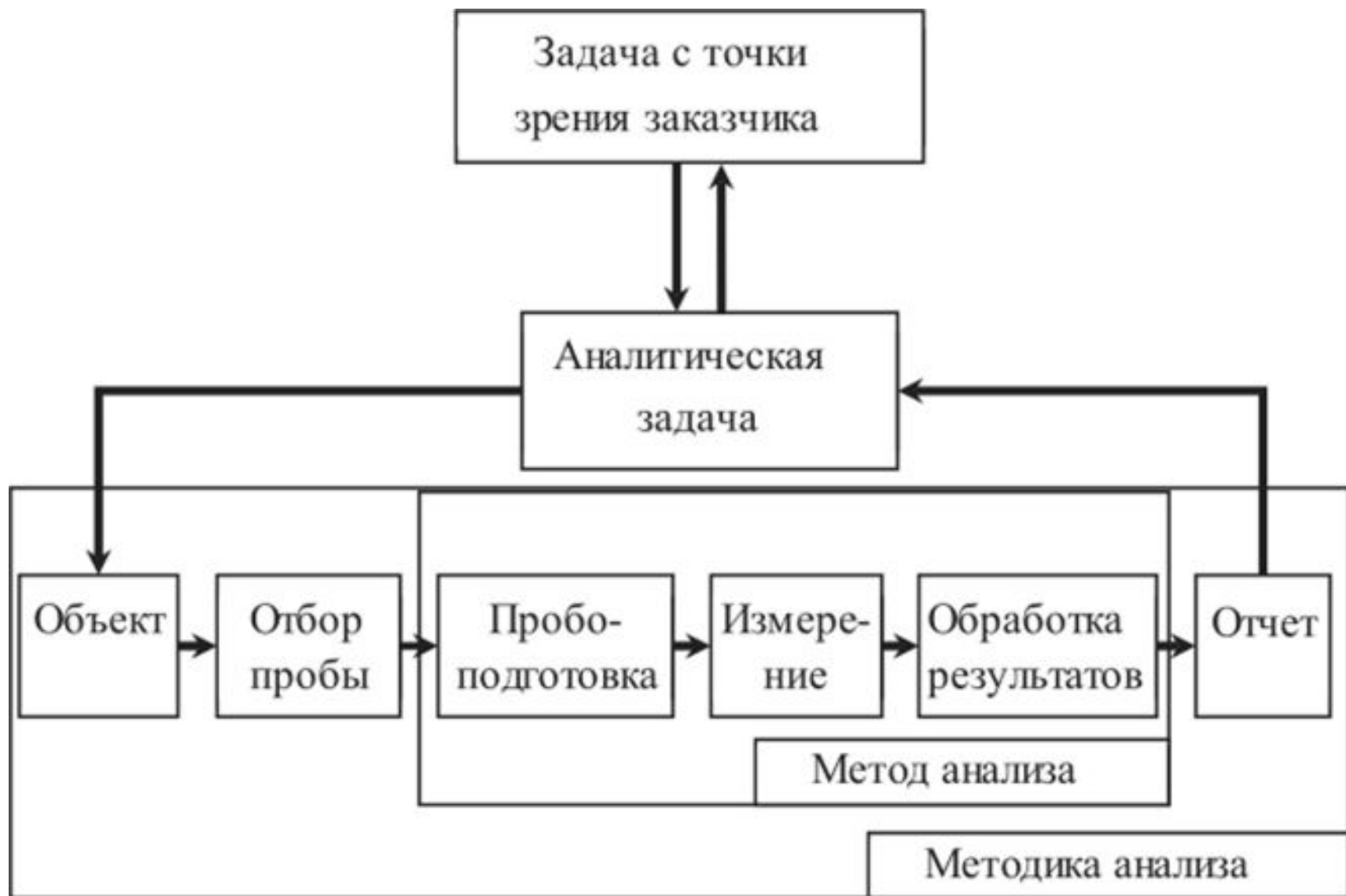
Ни один из вопросов контроля за состоянием окружающей среды не может быть объективно решён лишь на уровне рассмотрения ее **количественных показателей**, а требует проведения специальной разносторонней оценки **качества среды обитания**, т.е. необходима *интегральная характеристика* её состояния, биологическая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

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

Биоиндикация — оценка качества природной среды по состоянию её биоты. Биоиндикация основана на наблюдении за составом, качеством и численностью видов-индикаторов.

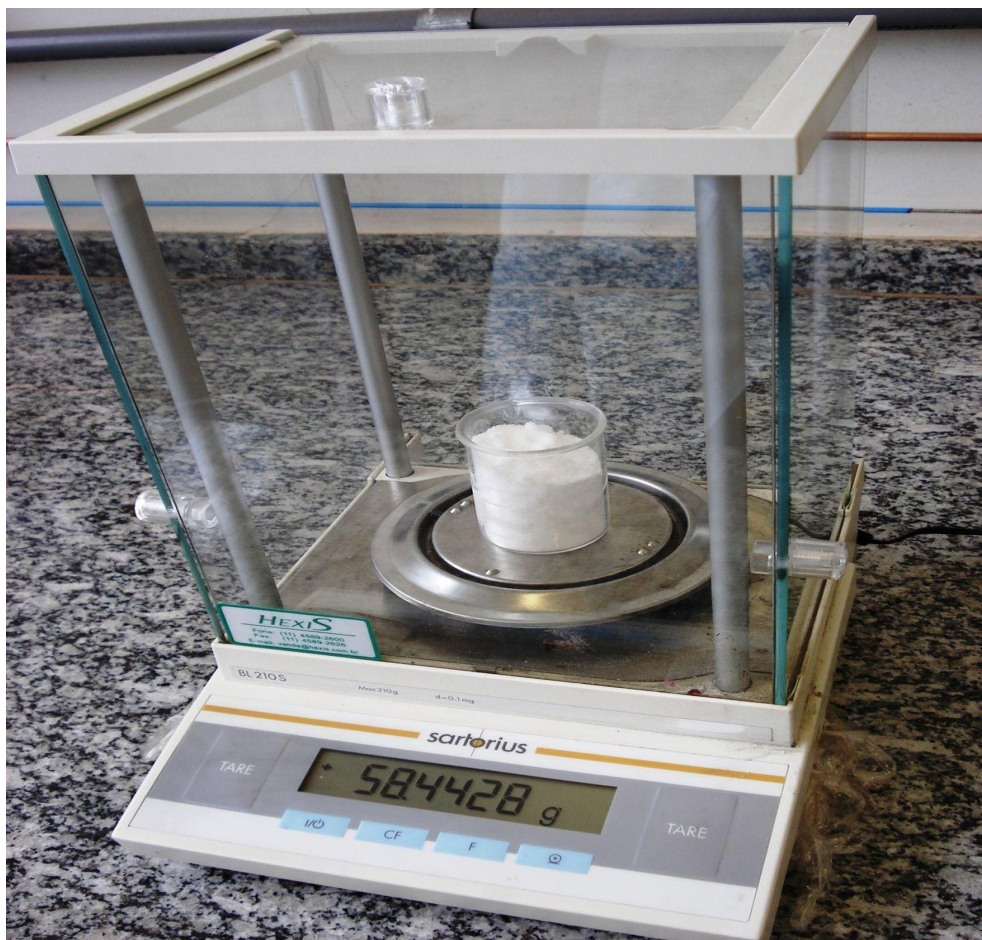
Биотестирование — процедура установления токсичности среды с помощью тест-объектов, сигнализирующих об опасности независимо от того, какие вещества и в каком сочетании вызывают изменения жизненно важных функций у тест-объектов.

Схема аналитического контроля объектов окружающей среды



Химические методы анализа

- **Методы гравиметрии** (выделения, отгонки, осаждения) основаны на точном измерении массы исходных веществ и образующихся продуктов реакции с помощью взвешивания.

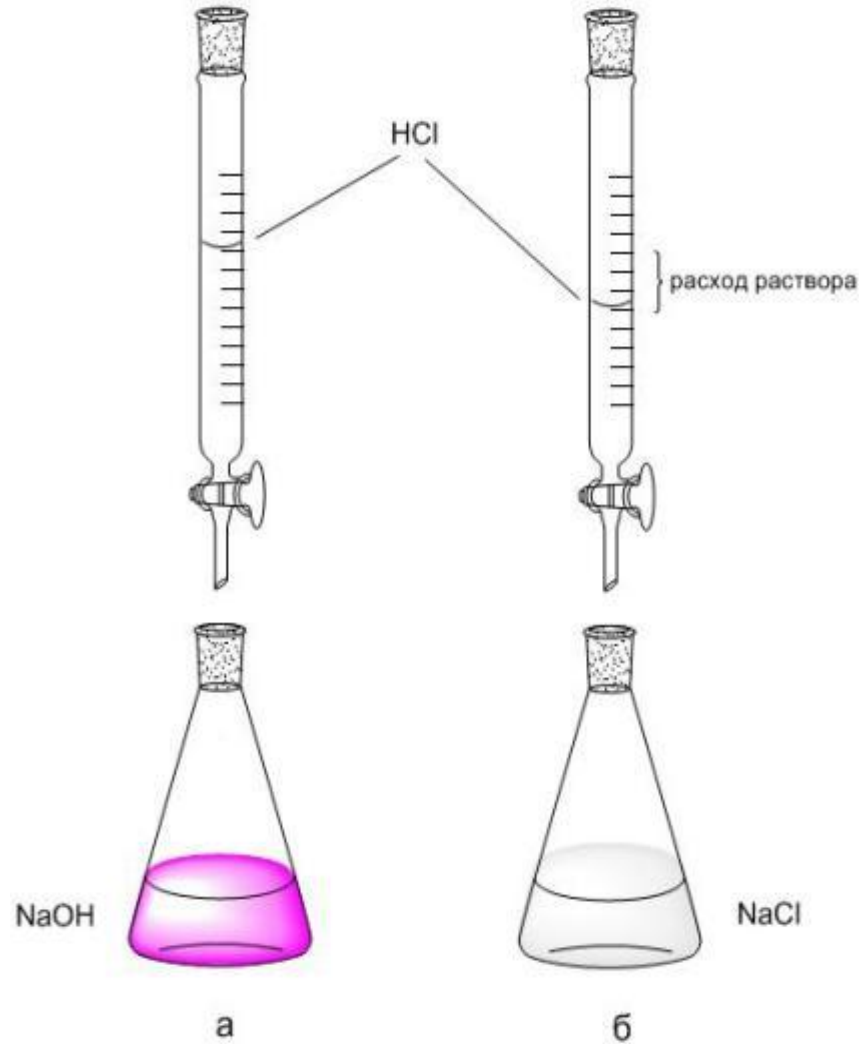


Титрометрия

Данные методы основаны на точном измерении **объема титранта**, затраченного на реакцию с определяемым веществом, и на строгом соблюдении закона эквивалентов, согласно которому вещества реагируют между собой в **эквивалентных** количествах.

Титрование — процесс постепенного приливания раствора титранта к раствору с определяемым веществом.

Титранты — стандартные растворы (растворы с точно известной концентрацией).



Титрование проводится с помощью бюретки – стеклянной трубки с краником в которую наливают раствор кислоты или щелочи точно известной концентрации. Для визуальной оценки протекания реакции в колбу добавляется индикатор .

Физико-химические методы анализа (**ФХМА**) основаны на использовании зависимости между измеряемыми **физическими** параметрами веществ и их **содержанием**.

Различают **прямые и косвенные** (методы титрования) ФХМА.

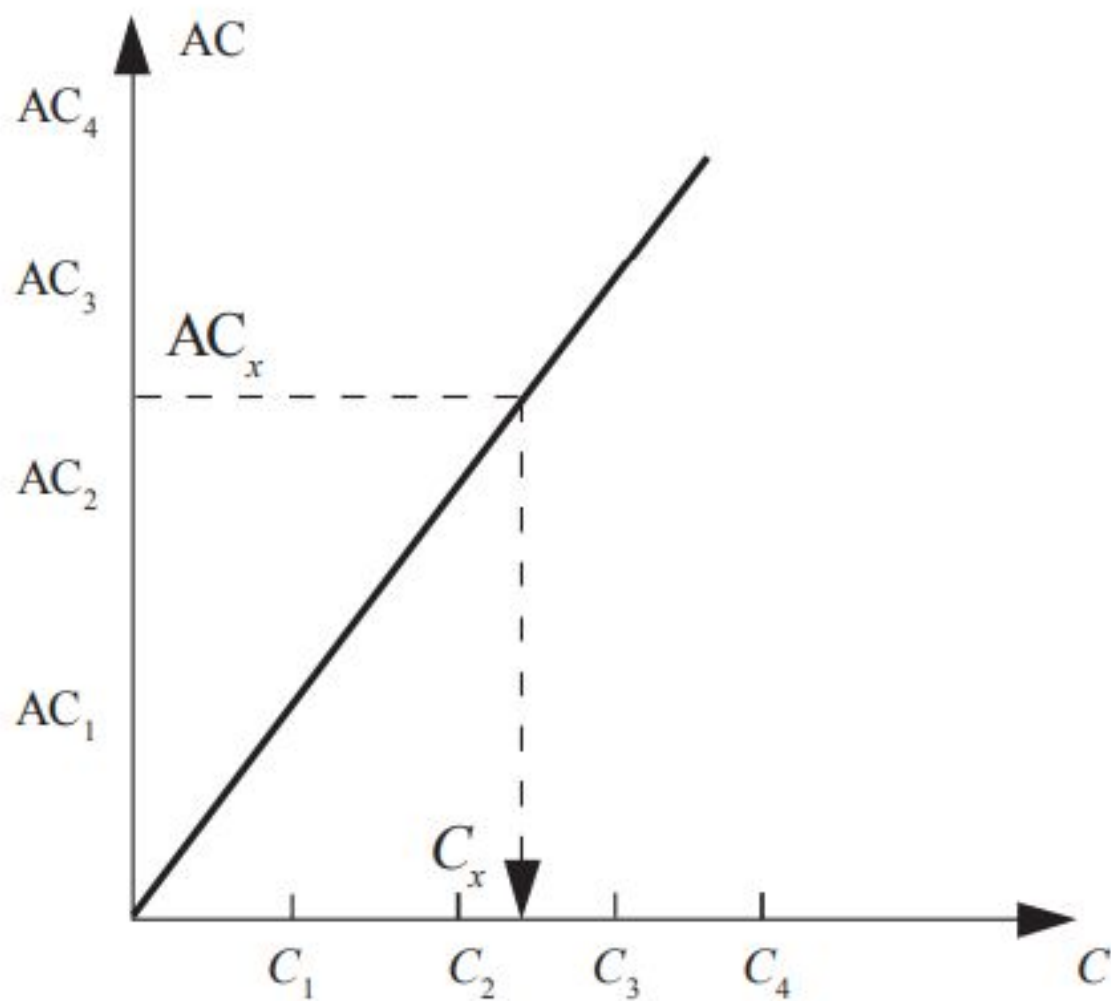
Практически во всех прямых ФХМА для определения содержания компонентов применяют метод **градуировочного графика**, метод **сравнения со стандартом** или метод **добавок**.

Преимущества ФХМА перед ХМА является их **экспрессность**, **чувствительность** и **универсальность**.

Недостатками является – **высокая стоимость** оборудования и более **высокая погрешность**

1. Метод градуировочного графика.

Для серии стандартных растворов в одинаковых условиях определяют **аналитический сигнал** (АС) — измеряемый физический параметр, функционально связанный с содержанием определяемого вещества, например: ток, потенциал, количество электричества, оптическая плотность, почернение линии и т. д. По этим данным строят график зависимости **АС от концентрации** (рис.). Затем измеряют АС в этих же условиях для анализируемого образца (АС_x) и с помощью градуировочного графика находят **концентрацию** определяемого вещества (С_x).



Определение концентрации вещества в исследуемом растворе методом градуировочного графика

2. *Метод сравнения со стандартом.* Регистрируют АС исследуемого и стандартного растворов в одинаковых условиях и из соотношения

$$\frac{AC_x}{AC_{ст}} = \frac{C_x}{C_{ст}}$$

определяют концентрацию исследуемого раствора:

$$C_x = C_{ст} \frac{AC_x}{AC_{ст}}$$

3 Метод добавок.

Регистрируют АС исследуемого раствора ($АС_x$) выбранным методом, затем вносят в этот раствор **порцию (добавку)** стандартного раствора и регистрируют опять АС ($АС_x + \text{доб}$). Методом добавок можно проводить определение $С_x$ с помощью графика (рис.), для построения которого измеряют АС анализируемого раствора ($АС_x$), после вводят добавки стандарта ($С_x + С_{ид}$, где $С_{ид}$ — концентрации i -х добавок) и измеряют АС полученных растворов. По данным измерений строят график, причем аналитический сигнал от анализируемого раствора ($АС_x$) откладывают на оси ординат (при $С = 0$). График экстраполируют до пересечения с осью абсцисс, расстояние от этой точки пересечения до оси ординат — искомое содержание $С_x$.

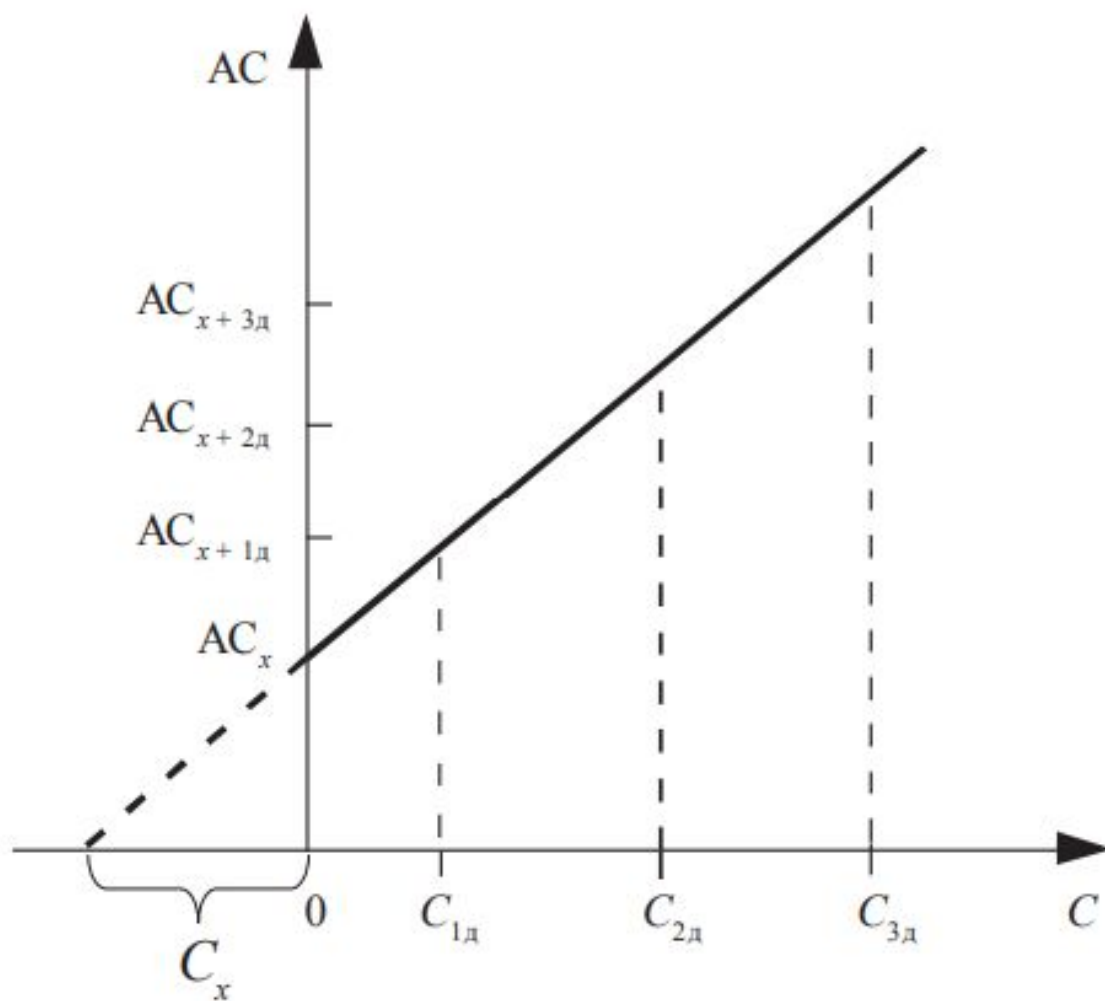


График для определения C_x методом добавок стандарта

Физические методы анализа

Методы физические

| | |
|--------------------------------------|--|
| Аналитические методы | Спектроскопия: (Эмиссионная, рентгено-флуоресцентная, пламенная, атомно-адсорбционная, спектрофотометрия) Нейтронно-активационный анализ |
| Разделение смесей | Хроматография (Газо-жидкостная, жидкостная, гель-проникающая, ионнообменная, на бумаге и др.) |
| Определение молекулярных масс | Диффузия, седиментация, светорассеяние, масс-спектрометрия, криоскопия, эбулиоскопия, упругость пара. |
| Микроскопия | Оптическая, электронная, атомно-силовая. |
| Электрохимия | Окислительно-восстановительные потенциалы |
| Термохимия | Теплоты сгорания, энергии связей. |
| Структурные методы | Теоретические (квантовая химия) Экспериментальные |

Физические методы

которые могут помочь для установления структурной формулы

- **ЯМР-спектроскопия**

- «+» Структурная формула или её фрагменты

- «-» Низкая чувствительность

- **Масс-спектрометрия**

- «+» Брутто-формула вещества и фрагментов

- «+» Высокая чувствительность

- «-» Не всё «летит», нет структурной информации

- **ИК-спектроскопия**

- «+» Наличие/отсутствие функциональных групп

- «-» Нет структурной информации

- **Рентгеноструктурный анализ**

- «+» Структурная формула и пространственная структура

- «-» Нужен кристалл

Биологические методы анализа

Биоиндикация - прикладное направление экологии, связанное с поиском и использованием **биоиндикаторов** – организмов, наличие, численность и особенности развития которых служат **показателями** естественно **протекающих процессов или изменений** среды обитания под влиянием антропогенных воздействий.

Отдельные виды организмов весьма чувствительны и избирательны по отношению к различным факторам среды обитания, характеризующим их экологическую нишу: к **концентрации** пищевых ресурсов, к **химическому и механическому** составу почвы, вод, атмосферы, к **климатическим и погодным** условиям - они могут существовать только в определённых, часто узких границах изменения этих факторов.

Самым распространённым и наиболее простым в исполнении является **морфологический подход**. Например, наиболее чувствительным к загрязнению атмосферы являются ассимиляционные органы растений, поэтому при оценке степени поражения деревьев выбросами характеризуют **продолжительность жизни и величина некрозов** листьев и хвои, густота охвоения побегов в верхней части кроны деревьев, жизненное состояние деревьев.

Примеры растений-биоиндикаторов

| Индицируемый фактор загрязнения среды обитания | Растение-биоиндикатор |
|---|---------------------------------------|
| Общее загрязнение | Лишайники и мхи |
| Тяжелые металлы | Слива, фасоль обыкновенная |
| Диоксид серы (SO ₂) | Ель, люцерна |
| Фтористый водород (HF) | Косточковые плоды, гладиолус |
| Хлористый водород (HCl) | Береза бородавчатая, земляника лесная |
| Аммиак (NH ₃) | Подсолнечник, конский каштан |
| Сероводород (H ₂ S) | Шпинат, горох |
| Фотосмог | Крапива, табак |
| Засоленность почв | Галофиты; например, лебеда |
| Застойная сырость почв | Мята, полевой хвощ |
| Повышенная сухость почв | Ромашка, полынь |
| Повышенная влажность почв | Мята, щавель, хвощи |
| Повышенная уплотненность почв | Пырей, лютик ползучий |
| Песчаность почв | Мокрица, коровяк |
| Глинистость почв | Лютик ползучий, одуванчик, дымянка |

Виды биоиндикации

регистрирующая биоиндикация

позволяет судить о воздействии факторов среды по состоянию особей вида/популяции



регистрирующие индикаторы

биоиндикация по аккумуляции

использует свойство растений и животных накапливать некоторые химические вещества



накапливающие индикаторы

- *Пример 1.* Хлороз и некроз лишайников и хвойных деревьев.
- *Пример 2.* Содержание свинца в печени рыб превышает ПДК в 100 раз.

Биотестирование

Под биотестированием обычно понимают процедуру **установления токсичности** среды с помощью **тест-объектов**, сигнализирующих об опасности независимо от того, какие вещества и в каком сочетании вызывают изменения жизненно важных функций у тест-объектов. Благодаря **простоте, оперативности и доступности** биотестирование получило широкую признанию во всем мире и его все чаще используют наряду с методами аналитической химии.

Биотестирование как метод оценки токсичности используется:

- при проведении **токсикологической оценки** промышленных, сточных бытовых, сельскохозяйственных, дренажных, загрязненных природных и пр. вод с целью выявления **потенциальных источников** загрязнения,
- в **контроле аварийных сбросов** высокотоксичных сточных вод,
- при проведении оценки степени **токсичности** почв, грунтов, отходов.
- в **контроле** токсичности сточных вод, подаваемых на очистные сооружения биологического типа с целью предупреждения проникновения опасных веществ для биоценозов активного ила,
- при определении уровня **безопасного разбавления** сточных вод для гидробионтов с целью учета результатов биотестирования при корректировке и установлении предельно допустимых сбросов (ПДС) веществ, поступающих в водоемы со сточными водами,
- при проведении **экологической экспертизы** новых материалов, технологий очистки, проектов очистных сооружений и пр.

