

# **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.



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 <sub>2</sub> O, Ca, Mg, P, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CaCO <sub>3</sub> , по CO <sub>2</sub> , C по CO <sub>2</sub> , 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 <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) и алкалиметрия (OH <sup>-</sup> )]	Гидролитическая и обменная кислотность, общая и др. виды щелочности, обменный алюминий и водород, сумма обменных оснований, CaCO <sub>3</sub> , 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 <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] 2. Комплексометрия [титрант — ЭДТА]	Cl <sup>-</sup> Al, Fe, Ca, Mg, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Осадительное титрование	1. Аргентометрия [титрант — AgNO <sub>3</sub> ] 2. Меркурометрия [титрант — Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] 3. Титрант — BaCl <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

## 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.

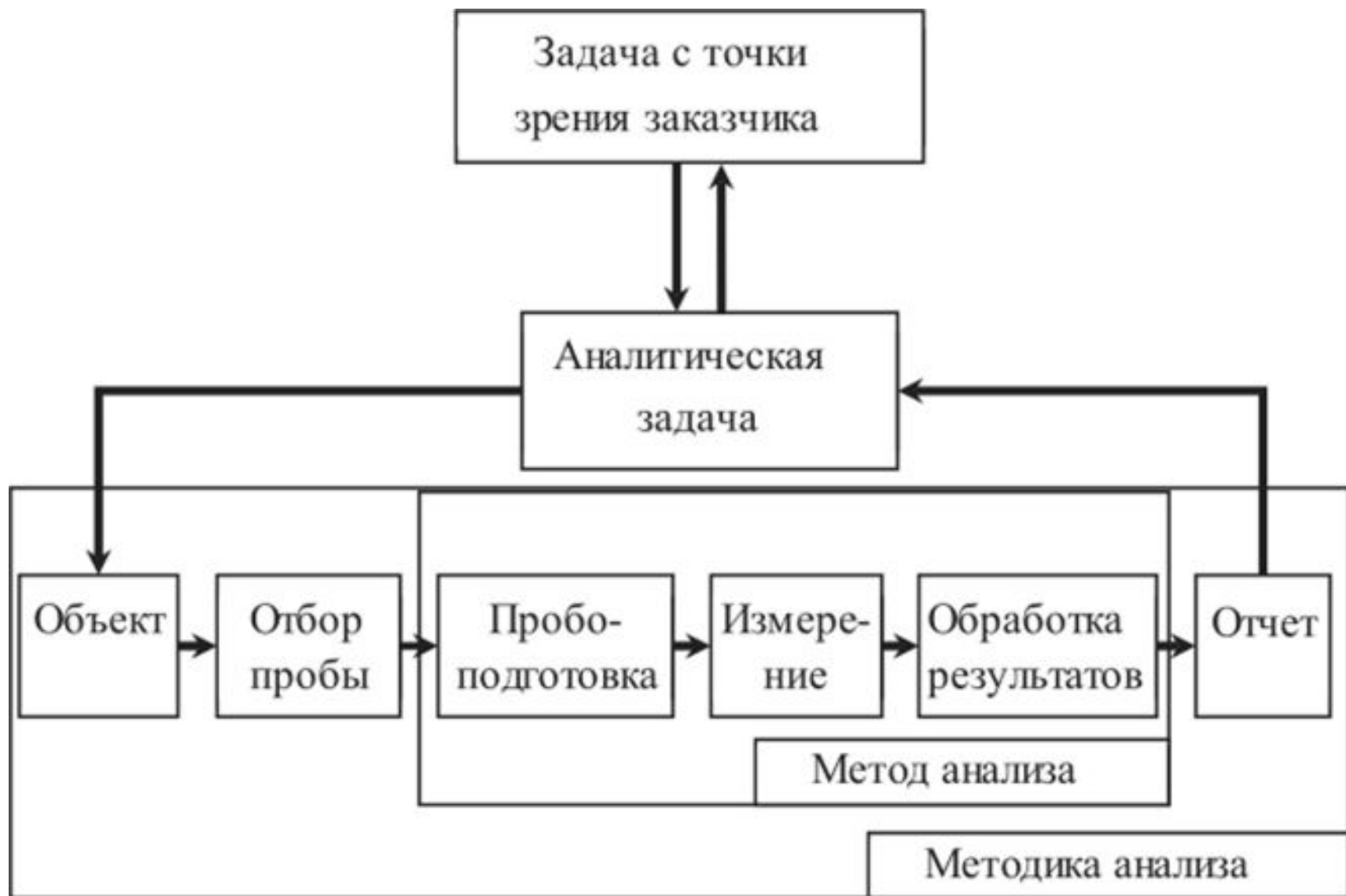
Ни один из вопросов контроля за состоянием окружающей среды не может быть объективно решён лишь на уровне рассмотрения ее **количественных показателей**, а требует проведения специальной разносторонней оценки **качества среды обитания**, т.е. необходима *интегральная характеристика* её состояния, биологическая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

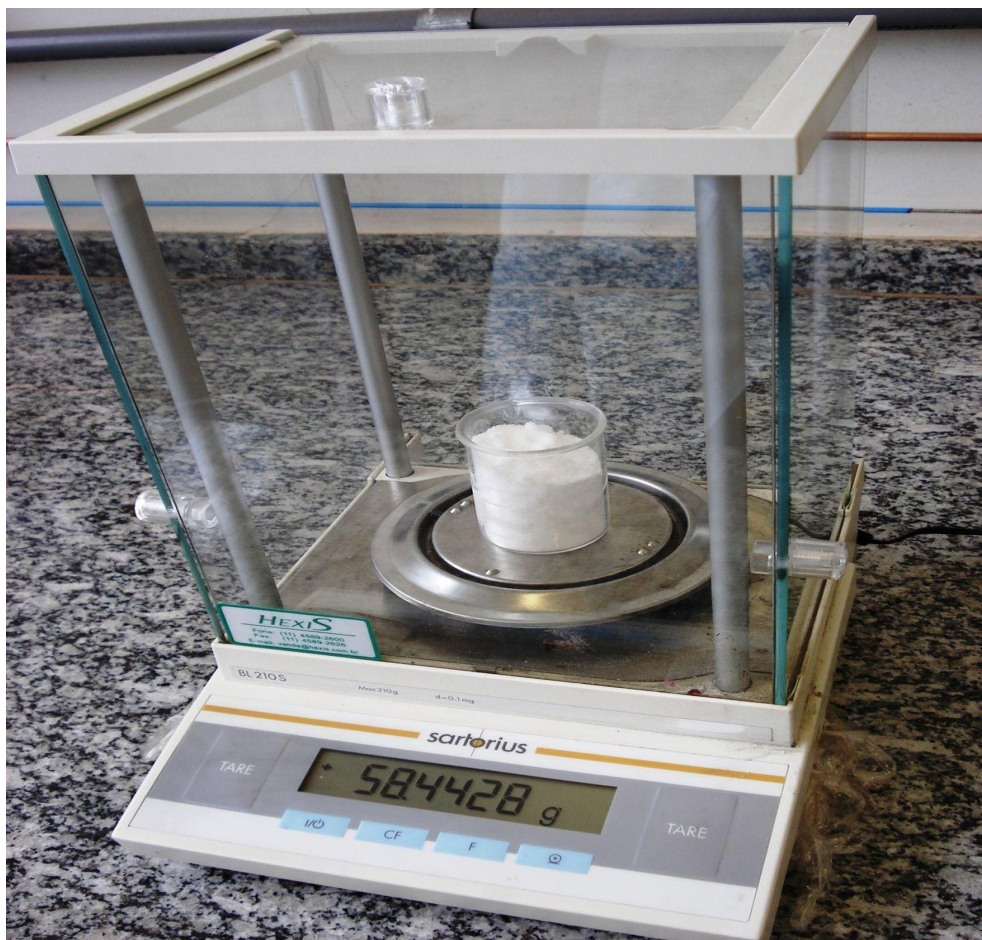
**Биотестирование** — процедура установления токсичности среды с помощью тест-объектов, сигнализирующих об опасности независимо от того, какие вещества и в каком сочетании вызывают изменения жизненно важных функций у тест-объектов.

# 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.

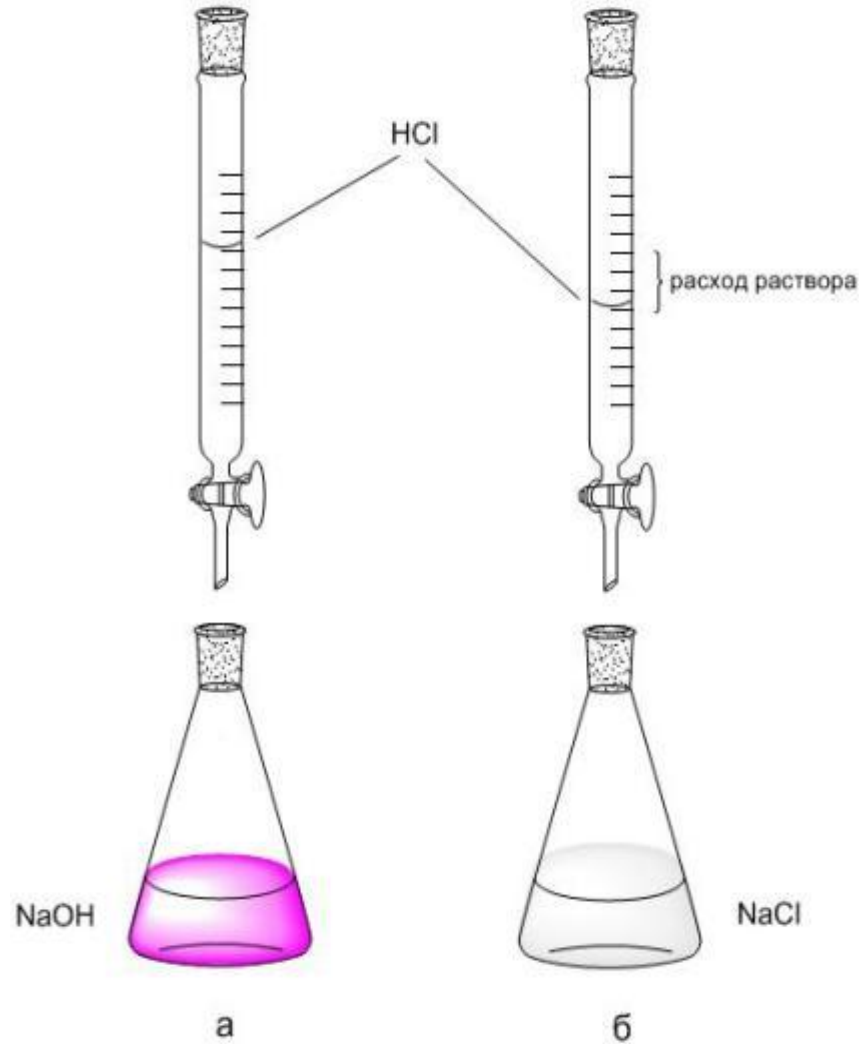


# Титрометрия

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**.

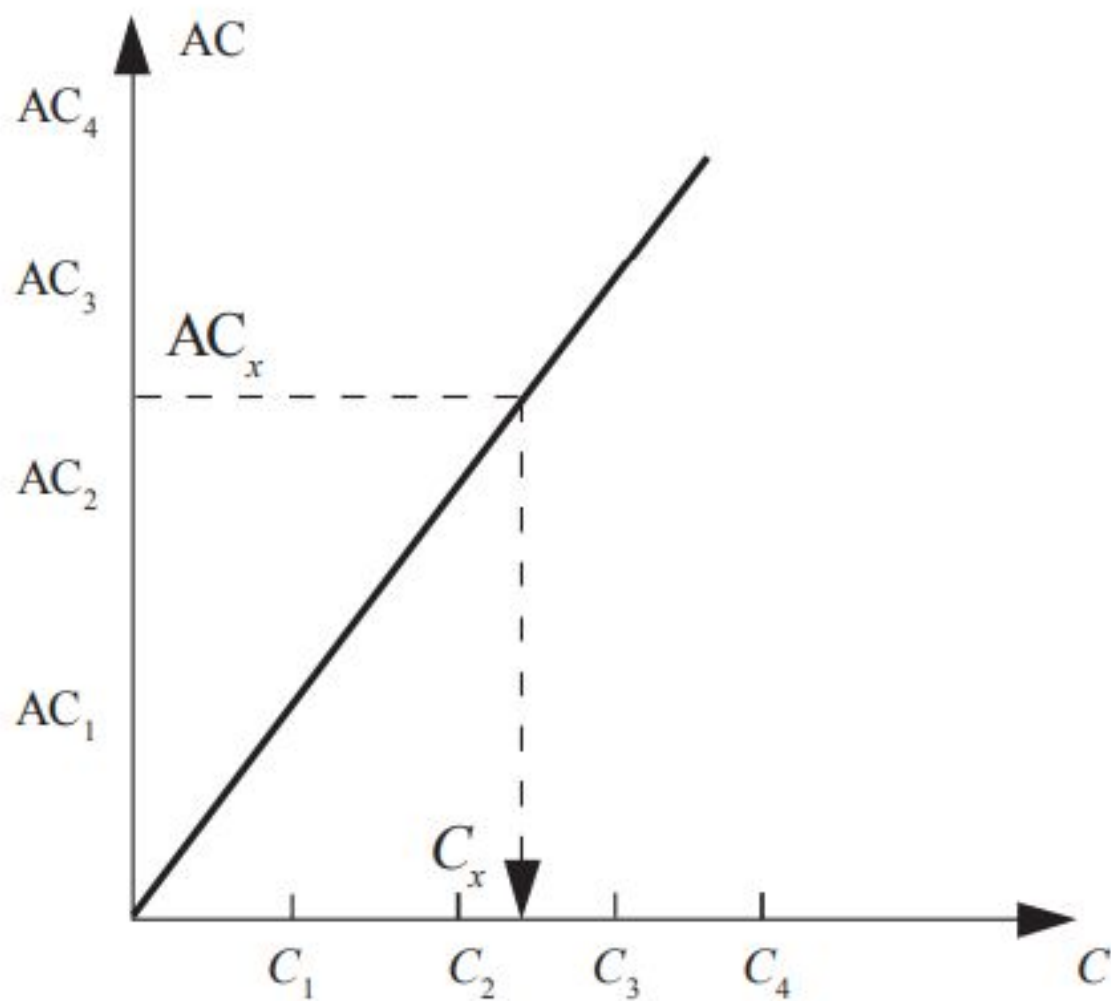
**Преимущества** ФХМА перед ХМА является их **экспрессность**, **чувствительность** и **универсальность**.

**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<sub>x</sub>) и с помощью градуировочного графика находят **концентрацию** определяемого вещества (С<sub>x</sub>).





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  $С_x$ .

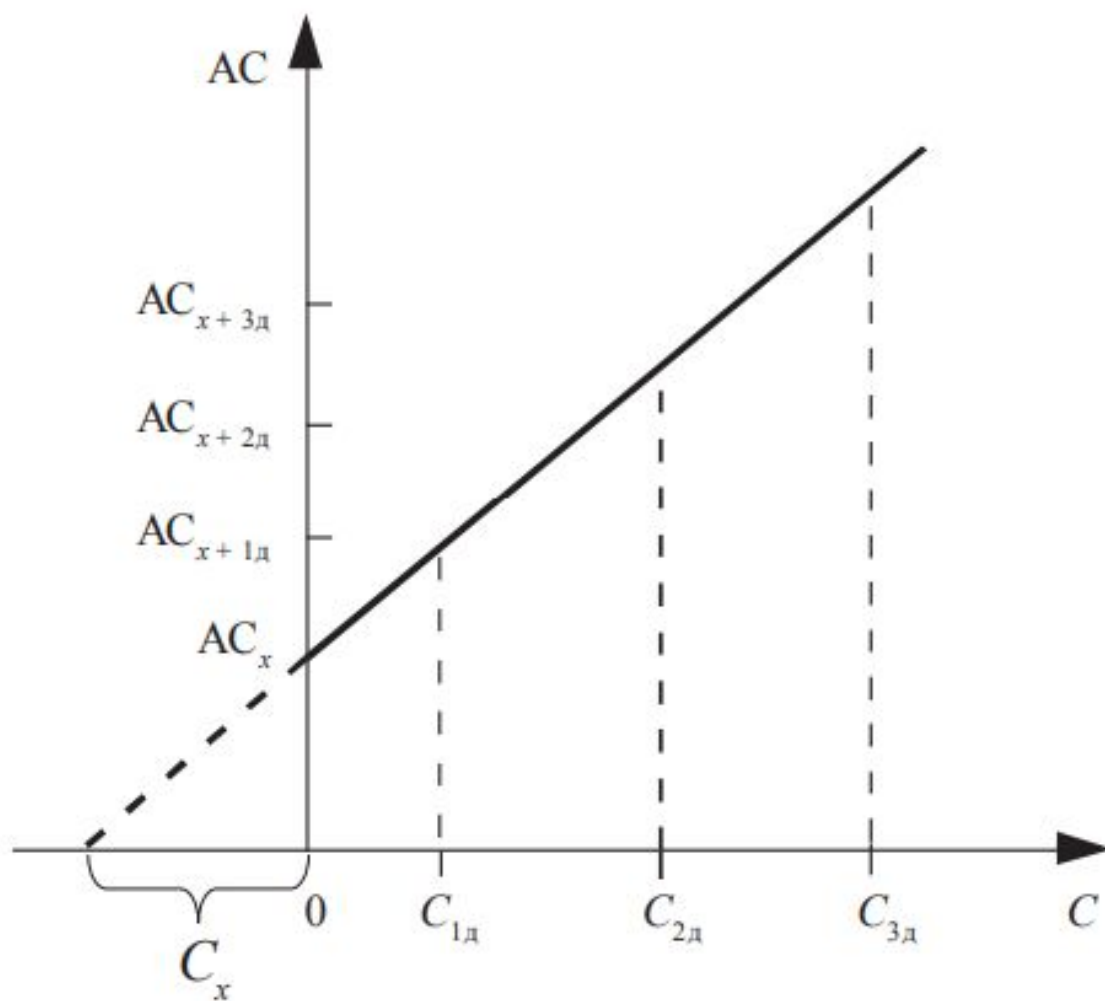


График для определения  $C_x$  методом добавок стандарта

# Физические методы анализа

## Методы физические

<b>Аналитические методы</b>	Спектроскопия: (Эмиссионная, рентгено-флуоресцентная, пламенная, атомно-адсорбционная, спектрофотометрия) Нейтронно-активационный анализ
<b>Разделение смесей</b>	Хроматография (Газо-жидкостная, жидкостная, гель-проникающая, ионнообменная, на бумаге и др.)
<b>Определение молекулярных масс</b>	Диффузия, седиментация, светорассеяние, масс-спектрометрия, криоскопия, эбулиоскопия, упругость пара.
<b>Микроскопия</b>	Оптическая, электронная, атомно-силовая.
<b>Электрохимия</b>	Окислительно-восстановительные потенциалы
<b>Термохимия</b>	Теплоты сгорания, энергии связей.
<b>Структурные методы</b>	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 <sub>2</sub> )	Ель, люцерна
Фтористый водород (HF)	Косточковые плоды, гладиолус
Хлористый водород (HCl)	Береза бородавчатая, земляника лесная
Аммиак (NH <sub>3</sub> )	Подсолнечник, конский каштан
Сероводород (H <sub>2</sub> 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.

