



---

***ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ  
НОРМИРОВАНИЕ***

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

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

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

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

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

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

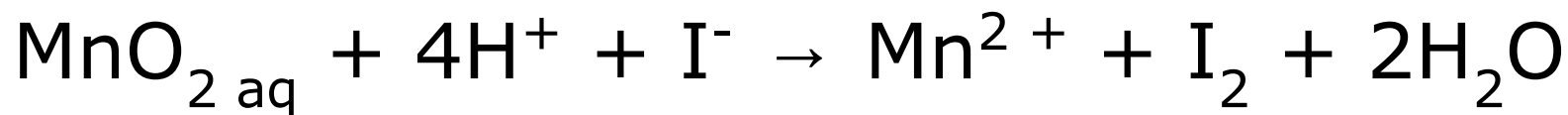
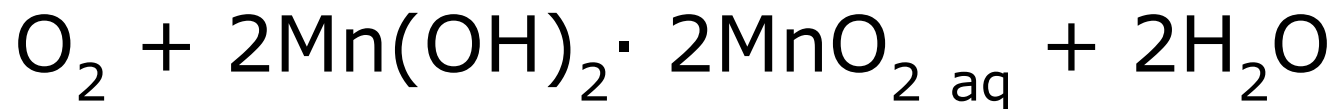
В водоемах рыбохозяйственного значения в воде не допускается наличие еще и ДДТ и других пестицидов.

# ХПК и БПК

---

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

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



# ПРОБООТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА В АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

---

## Отбор проб воды

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

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

# Отбор проб воды

---

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

# Отбор проб воздуха

---

В воздухе загрязняющие компоненты могут находиться в виде:

- газов ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ )
- паров (преимущественно органических веществ с температурой кипения до  $230\text{-}250^\circ\text{C}$ )
- аэрозолей (туман, дым, пыль)
- одновременно в виде паров и аэрозолей (преимущественно жидкости с высокой температурой кипения - дибутилфталат, капролактамы и др.)

## *Летучесть (мг/л)*

---

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

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

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

M – молекулярная масса вещества

t – температура, °С.



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

---

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

$a$  – нижний предел обнаружения в  
анализируемом объеме пробы, мкг

$V_0$  – общий объем пробы, мл

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

$C$  – предельно допустимая концентрация, мг/м<sup>3</sup>

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

---


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

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

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

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

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



---

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

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

# Группы твердых адсорбентов

---

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

# Криогенное концентрирование

---

Хладогенты:

- лед – вода ( $0^{\circ}\text{C}$ );
- лед – хлорид натрия ( $-16^{\circ}\text{C}$ );
- твердая углекислота – ацетон ( $-80^{\circ}\text{C}$ );
- жидкий азот ( $-185^{\circ}\text{C}$ ).

# Отбор проб в контейнеры

---

Ограничения этого метода отбора:

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

# Отбор проб почвы

---

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

# Отбор проб почвы

---

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



# Отбор проб почвы для радиологических исследований

---

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

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

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

## Отбор проб с твердых, гладких и не сорбирующих поверхностей

---

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



## Отбор проб донных отложений

---

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

# Отбор проб растительности

---

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

# Отбор проб животного происхождения

---

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

## СТАБИЛИЗАЦИЯ, ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА ПРОБ ДЛЯ АНАЛИЗА

---

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

# Общие правила консервации и других способов предварительной обработки проб

---

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

# ПОДГОТОВКА ПРОБ К АНАЛИЗУ В ЛАБОРАТОРИИ

## МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

---

### Задачи пробоподготовки:

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



# Распространенность методов концентрирования при анализе объектов окружающей среды

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

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



## Концентрирование микропримесей

---

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

# Выпаривание

---

## Недостатки:

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

# Экстрагент должен удовлетворять следующим требованиям:

---

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

---

Степень экстракционного извлечения  
(фактор извлечения R) :

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

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

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

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

## Преимущества метода вымораживания:

---

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

## Основные факторы, определяющие эффективность процесса вымораживания:

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

## Преимущества мембранного метода:

---

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

# Химическую модификацию можно осуществлять на различных стадиях:

---

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



# Некоторые характерные реакции для различных классов веществ

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

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

---

Реагент, адсорбент	«Вычитаемые» соединения
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> концентрированная	Ацетиленовые, этиленовые и ароматические углеводороды
Малеиновый ангидрид	Диеновые углеводороды
Хроматон, модифицированный H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Азотсодержащие соединения
Хромосорб, модифицированный ацетатом свинца	Серосодержащие органические соединений
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Н-спирты, альдегиды

## *Интерпретация результатов: типичные ошибки и пути их преодоления*

---

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

# Требования, предъявляемые к аналитической информации

---

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

# Контроль качества результатов химического анализа должен обеспечивать:

---

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