

20.03.01 - Техносферная безопасность

Профиль: Охрана природной среды и ресурсосбережение

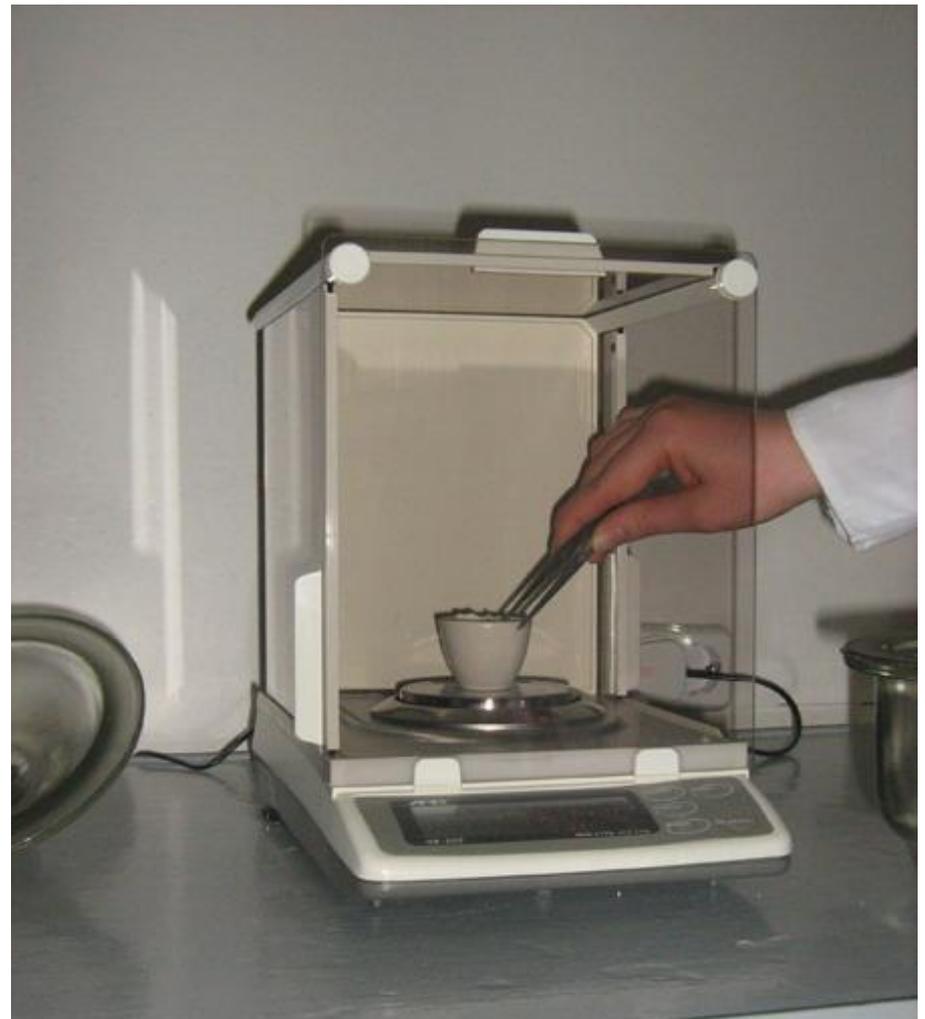
Предмет: Аналитические методы контроля в
техносферной безопасности

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

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

Химические методы анализа

Химический метод анализа имеет важное значение в аналитическом контроле объектов окружающей среды и позволяет определять широкий спектр загрязняющих веществ. При этом данные методы анализа обладают **высокой точностью и минимальной погрешностью**, а также **не требуют дорогостоящего** оборудования.

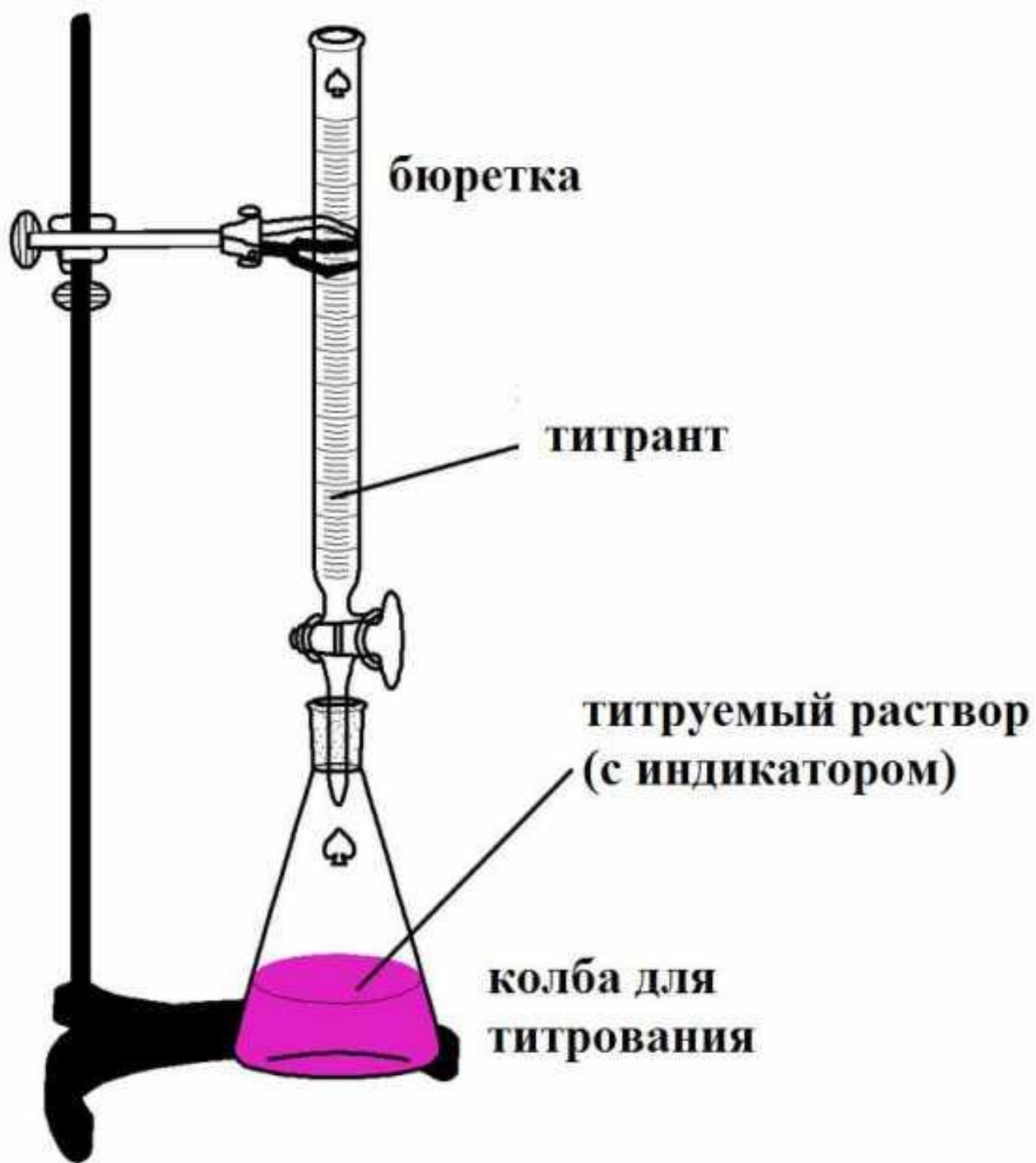


Титриметрический метод анализа

Титриметрический метод анализа является разделом **количественного химического анализа**, в котором содержание вещества определяется путем точного измерения **объема** раствора реагента (**титранта**), вступившего в химическую реакцию с **определяемым веществом**. Концентрация раствора титранта должна быть **точно известна**.

Процесс постепенного приливания раствора-титранта к раствору анализируемого вещества называют **титрованием**. Момент, когда титрант добавили в исследуемый раствор в количестве, химически эквивалентном определяемому веществу, называют **точкой эквивалентности**. Для определения этого момента в исследуемый раствор добавляют **индикатор**.

Титрование широко применяется в аналитическом контроле техносферной безопасности, при определении таких показателей, как **ХПК, БПК, анионы и катионы, жесткость** и т.д.



Для титриметрических определений можно использовать реакции различных типов, но все они должны удовлетворять **следующим требованиям:**

1) Реакция должна протекать по строго определенному **стехиометрическому уравнению**, побочные реакции должны быть исключены.

2) Так как при титровании нужно точно установить момент эквивалентности или фиксировать точку эквивалентности, конец реакции между растворами должен быть **хорошо заметен** по изменению окраски раствора или по появлению окрашенного осадка. Для установления точки эквивалентности при объемном анализе часто применяют индикатор.

4) Концентрация стандартного раствора должна быть **точно известна**.

5) Реакция между реагирующими веществами должна идти до конца и протекать **быстро и количественно**.

6) Основной реакции не должны **мешать побочные реакции** и посторонние вещества.

Способы титрования (Тт)

Прямое титрование

Тт основано на измерении объема титранта (R), затраченного на взаимодействие с определяемым веществом (X) по реакции



$$m(X) = C\left(\frac{1}{z_1} R\right) \cdot V(R) \cdot M\left(\frac{1}{z_2} X\right) \cdot 10^{-3}$$

Титрование по остатку (обратное титрование)

Тт проводят, когда прямое титрование невозможно. В этом случае выбирают вспомогательный реагент (вещество B), который способен взаимодействовать и с определяемым веществом X , и с титрантом R .

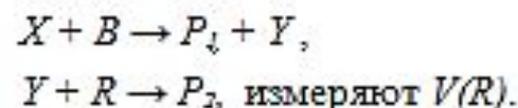
1 стадия.
 $X + B(\text{избыток}) \rightarrow P + B(\text{остаток})$,
 $B(\text{остаток}) + R \rightarrow P$, измеряют $V_1(R)$.

2 стадия.
 $B(\text{избыток}) + R \rightarrow P$, измеряют $V_2(R)$.

$$m(X) = C\left(\frac{1}{z_1} R\right) [V_2(R) - V_1(R)] \cdot M\left(\frac{1}{z_2} X\right) \cdot 10^{-3}$$

Титрование по заместителю

Тт применяют, когда нет подходящей реакции или индикатора для прямого титрования. К определяемому веществу X добавляют вспомогательный реагент B , с которым определяемое вещество образует эквивалентное количество нового соединения, называемого заместителем Y , образовавшийся заместитель оттитровывают раствором титранта



$$m(X) = C\left(\frac{1}{z_1} R\right) \cdot V(R) \cdot M\left(\frac{1}{z_2} X\right) \cdot 10^{-3}, \text{ т.к.}$$

$$n\left(\frac{1}{z} X\right) = n\left(\frac{1}{z} Y\right) = n\left(\frac{1}{z} R\right)$$

Массу анализируемого вещества находят по формуле

Типы химических реакций

Методы титриметрии

кисотно-основные (нейтрализации)

кисотно-основного титрования

окислительно-восстановительные

окислительно-восстановительного титрования

комплексобразования

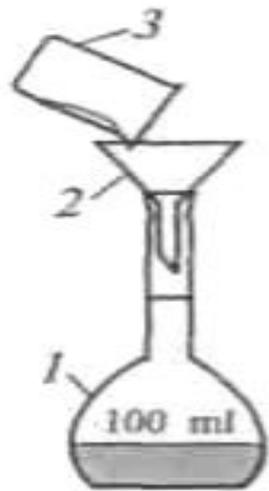
комплексиметрического титрования

осаждения

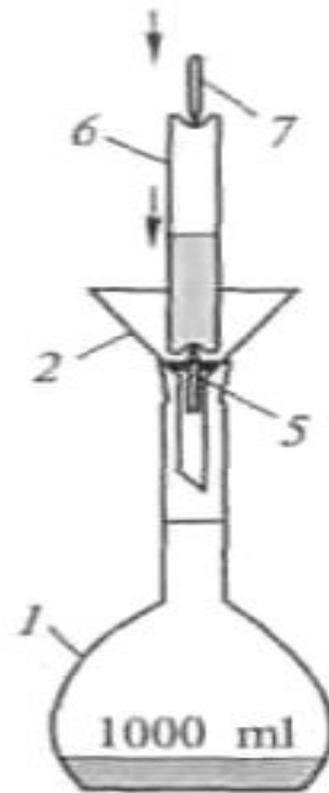
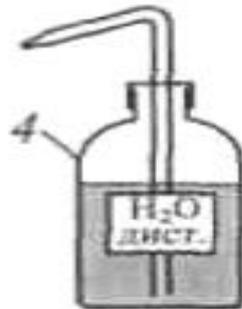
осадительного титрования

Виды реакций титриметрического анализа и методы титриметрического анализа

Метод нейтрализации или метод кислотно- основного титрования.	Метод окислительно- восстановительного титрования (редоксометрия).	Метод комплексометрического титрования.	Метод осаждения
Основной реакцией в этом методе служит реакция нейтрализации – <u>взаимодействие кислот с основанием</u> . $\text{H}^+ + (\text{OH})^- = \text{H}_2\text{O}$	Основной реакцией в этом методе является изменение степени окисления (обмена электронами). т. е. окислительно-восстановительная реакция	Основан на том, что вещество, содержащееся в стандартном растворе, образует с анализируемым катионом прочное комплексное соединение, растворимое в воде. Реакция комплексобразования, т.е. реакции образования малодиссоциирующих комплексных соединений.	Основан на том, что вещество, содержащееся в стандартном растворе, образует с анализируемым осадок.



a



б

Приготовление растворов точной концентрации:

а) – по точной

навеске вещества;

б) – из **фиксана**ла;

1 – мерная колба; 2 – воронка; 3 – стаканчик для взвешивания; 4 – промывалка с дистиллированной водой; 5 – нижний боек;

6 – ампула с фиксана

Индикаторы – это вещества, **изменяющие свою окраску**, в зависимости от **pH** раствора. Согласно индикаторной теории Освальда, - это **слабые кислоты или основания**, цвет молекул которых отличается от цвета ионов.

Например лакмус:



Индикаторы характеризуются интервалом перехода и показателем титрования.

Интервал перехода – это интервал значения pH, при котором происходит заметное изменение окраски индикатора.

Показатель титрования (pT) – это то значение pH, в интервале перехода при котором окраска индикатора **меняется** наиболее резко.

При выборе индикатора необходимо, чтобы его показатель титрования находился как можно ближе к точке эквивалентности.

Примеры индикаторов

<i>Типы реакций, лежащие в основе титрования</i>	<i>Тип индикатора (примеры)</i>	x
Кисотно-основные	Кислотно-основные индикаторы (метилоранжевый, фенолфталеин)	H⁺
Окислительно-восстановительные	Редокс-индикаторы (дифениламин, ферроин)	e⁻
Комплексообразования (комплексометрии)	Металл-индикаторы (эриохром черный Т, мурексид)	M⁺

Индикатор	Цвет раствора		Интервал перехода окраски индикатора соответствует рН раствора	Показатель титрования
	в кислой среде	в щелочной среде		
Метилоранжевый	розовый	желтый	3,1 – 4,4	4
Метилоранжевый красный	красный	желтый	4,2 – 6,2	5
Лакмус	красный	синий	5,0 – 8,0	7
Фенолфталеин	бесцветный	красно-фиолетовый	8,2 – 10,0	9

Гравиметрический метод анализа

Гравиметрический анализ (гравиметрия, весовой анализ) — метод количественного **химического анализа**, основанный на точном измерении **массы вещества**.

В гравиметрическом анализе используют **прямое измерение массы** при помощи **взвешивания**. Определяемую составную часть выделяют либо в **чистом виде**, либо в виде **определенного соединения**. Определение массы является не только **начальной**, но и конечной стадией анализа.

Основным измерительным прибором являются **аналитические весы**.

Гравиметрический анализ основан на законе **сохранения массы веществ** при химических превращениях, законе постоянства состава и законе эквивалентов.

Гравиметрический анализ является наиболее **точным** видом химического анализа, но вместе с тем и наиболее **трудоемким**. Этот метод обычно применяют, когда нужно получить наиболее точные и достоверные результаты.

С помощью гравиметрического анализа а аналитическом контроле объектов окружающей среды можно определять такие показатели, как **взвешенные вещества, сухой остаток, влажность, нефтепродукты и др.**

Все многочисленные гравиметрические определения можно разделить на три большие **группы**:

1. Методы выделения.

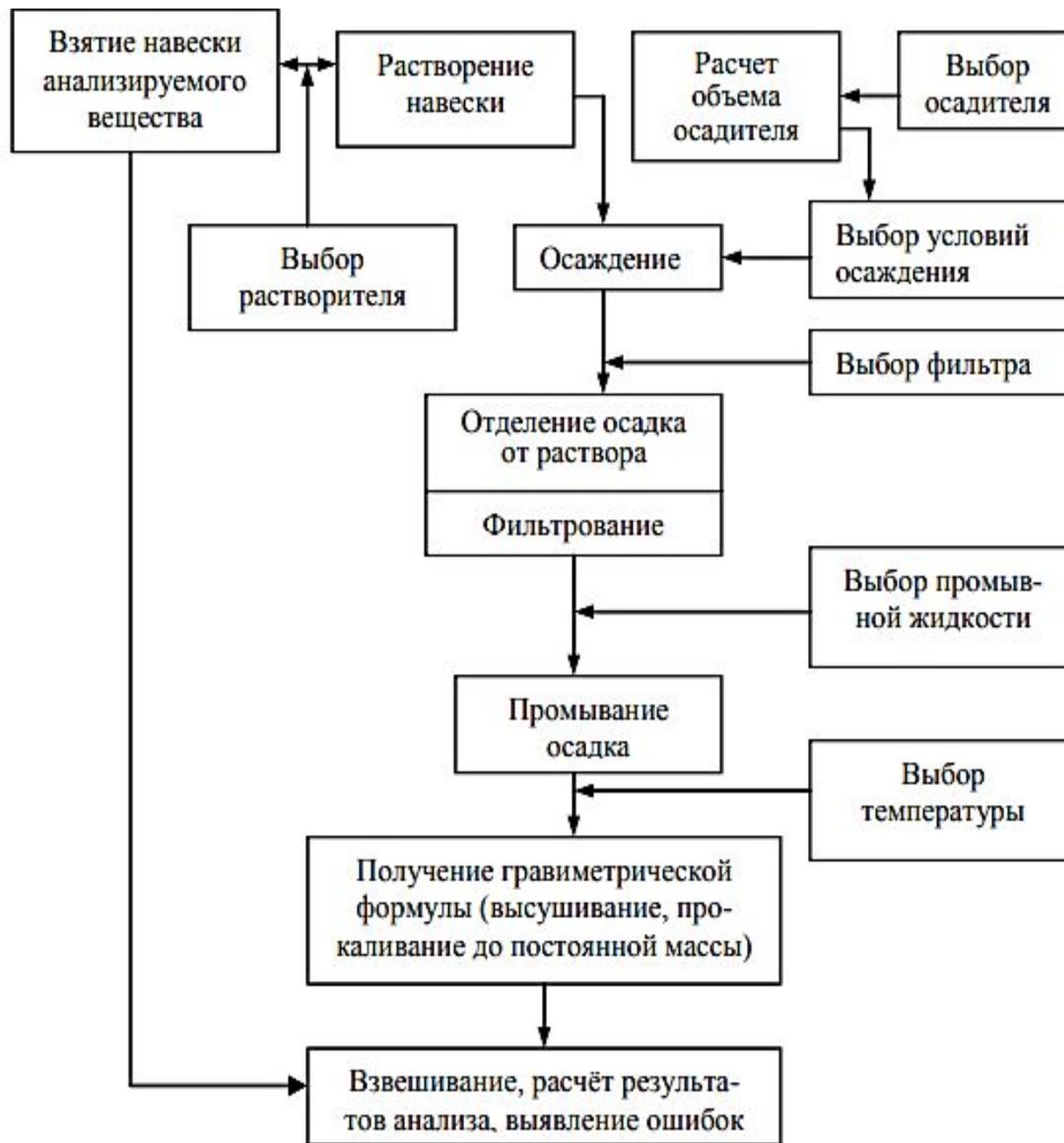
2. Методы отгонки.

3. Методы осаждения.

В **методах выделения** определяемый компонент выделяют в свободном состоянии из анализируемого образца и взвешивают на аналитических весах. Так, например, определяют массовую долю золы в продуктах или массовую долю сухих веществ (сухого остатка).

В **методах отгонки** определяемый компонент количественно отгоняют в виде летучего соединения путем нагревания анализируемого образца или действием соответствующих реагентов.

Наиболее разнообразное применение из гравиметрических методов получили **методы осаждения**. Они основаны на том, что определяемый компонент количественно осаждают химическими способами (т.е. при взаимодействии с подходящим реактивом-осадителем) в виде малорастворимого соединения. Выделившийся осадок отделяют, промывают, высушивают, прокаливают (если нужно) и взвешивают.



Основные операции в гравиметрии

Осадки **отфильтровывают**:

а) через **стеклянные фильтры** (фильтры Шотта, стеклянные фильтрующие тигли); они представляют собой небольшие стеклянные сосуды с впаянной внутри пористой стеклянной пластинкой; применяются для отфильтровывания крупнокристаллических осадков;

б) **тигли Гуча** (в них фильтром является слой волокнистого асбеста, помещаемый на сетчатое дно тигля);

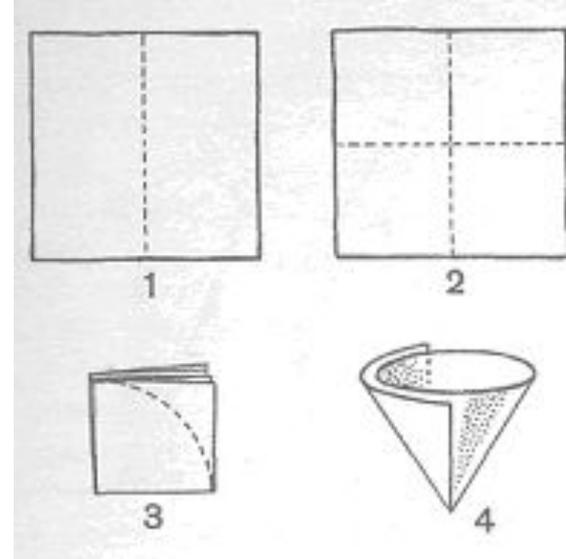
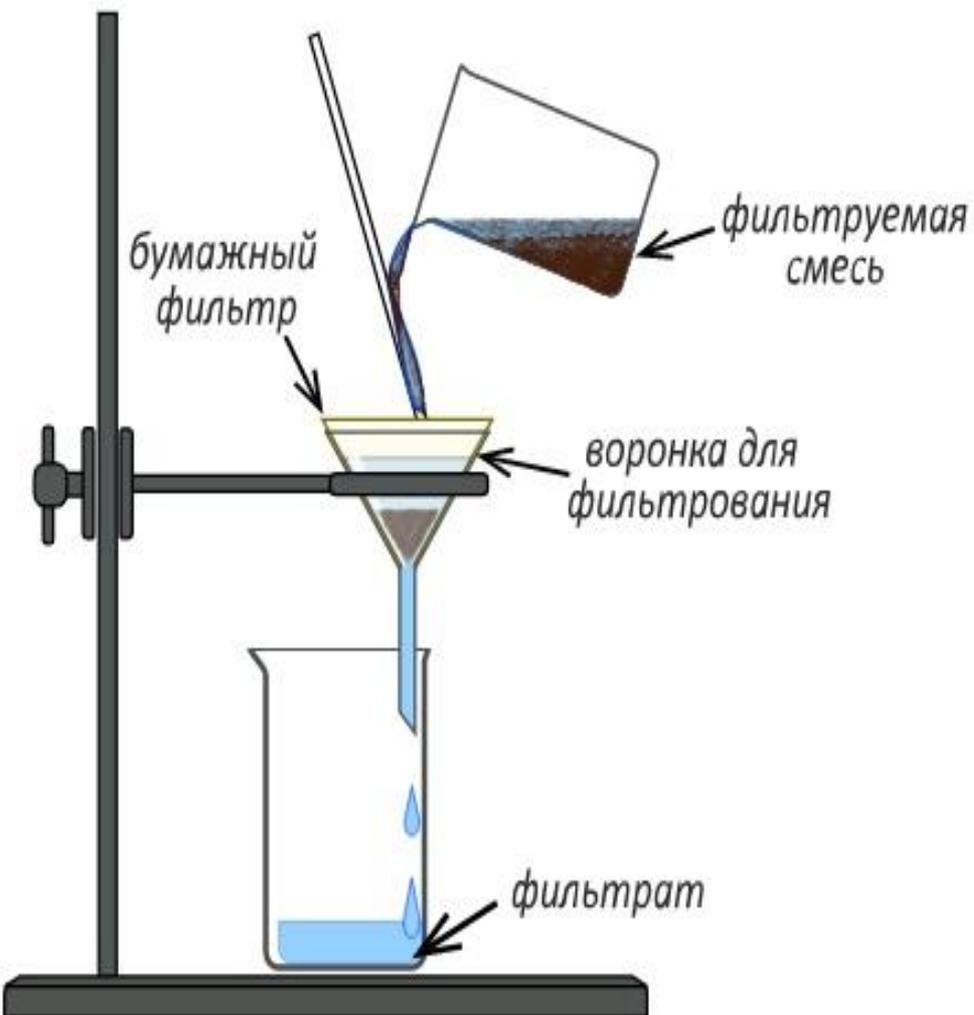
в) **фарфоровые тигли с пористым дном** (в отличие от стеклянных тиглей они выдерживают нагревание до очень высокой температуры);

г) **бумажные беззольные фильтры** (эти фильтры применяют при фильтровании мелкокристаллических и аморфных осадков). Бумажные фильтры являются беззольными, т.к. они сгорают почти полностью.

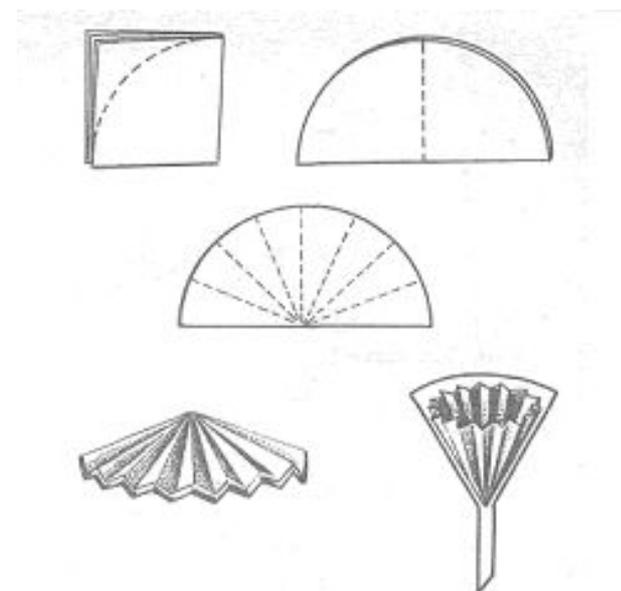
Сорт	Уд. вес г/м ²	Время фильтр., сек	Свойства	Основные применения
Черная лента	80	10	Крупнопористая, мягкая бумага с рыхлой структурой, очень высокая скорость фильтрации	Хлопьеподобные и грубые осадки, коллоиды: гидроксиды железа, алюминия, хрома, сульфиды меди, висмута, кобальта, железа, различные металлорганические осадки; определение кремния при анализе сталей. Сорт, наиболее широко используемый для аналитических работ.
Белая лента	80	20	Средний размер пор, высокая скорость фильтрации	Крупнодисперсные осадки: сульфиды серебра, мышьяка, аммония, кадмия, свинца, железа и марганца, хромат свинца, карбонаты щелочноземельных металлов и т.д.
Желтая лента	80	20	Средний размер пор, высокая скорость фильтрации, низкое содержание жира	Крупнодисперсные осадки. Особенно подходит для определения жира в природном сырье
Зеленая лента	80	100	Узкие поры, плотная, низкая скорость фильтрации	Фильтрация тонких осадков: сульфат бария, молибдат свинца, диоксид свинца, гидроксид кальция, фторид кальция, сульфид никеля, сульфид олова и т.д.
Синяя лента	80	180	Мелкопористая, очень плотная, очень низкая скорость фильтрации	Мелкозернистые осадки: холодно-осажденный сульфат бария, оксид меди и т.д.
Красная лента	80	50	Средняя плотность, умеренная скорость фильтрации	Быстрая фильтрация тонких осадков: магний-аммония фосфат, магний-аммония арсенат и т.д.
Фиолетовая лента	100	250	Самая низкая скорость фильтрации, особо мелкие поры и высокая плотность, наиболее эффективная фильтрация наиболее мелких осадков	Особенно трудные условия фильтрации, мелкозернистые осадки: сульфат бария, оксид меди и т.д.

Классификация бумажных фильтров

Процесс фильтрования



Приготовление гладкого фильтра

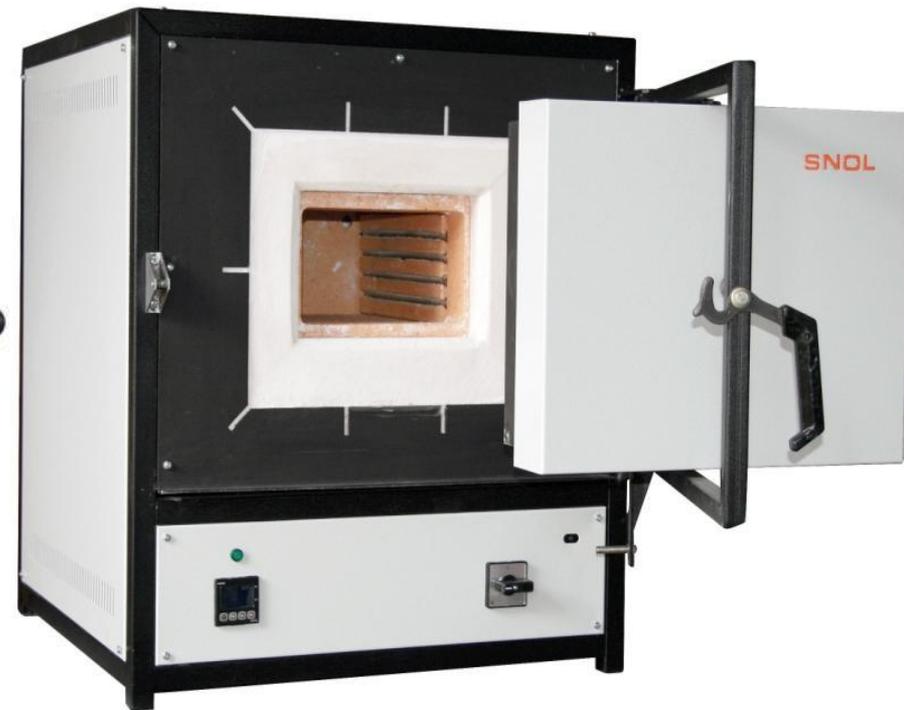


Приготовление складчатого фильтра

Оборудование для высушивания образцов при гравиметрическом анализе



**Электрошкаф сушильный
СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5-И4М.**



Муфельная печь СНОЛ

Оборудование для проведения гравиметрического анализа



Аналитические весы SHIMADZU AUX-120



Эксикатор 2 - 240

Биологический контроль окружающей среды

О **качестве** окружающей среды, степени ее **загрязнения** судят по видовому составу, соотношению видов или состоянию отдельных видов в экосистеме (**методы биоиндикации**) либо по реакциям лабораторных подопытных организмов, помещенных в исследуемую среду (**методы биотестирования**).

Эти организмы должны иметь **известные и поддающиеся учету характеристики, легко культивироваться** в лабораторных условиях. Биологические методы основаны на том, что **для жизнедеятельности** – роста, размножения и функционирования живых организмов – необходима **среда строго определенного химического состава**. При изменении химического состава среды обитания организм через какое-то время, иногда практически сразу подаст соответствующий ответный сигнал.

Все вещества по отношению к живым организмам можно условно разделить:

- 1) на жизненно **необходимые**;
- 2) **токсичные**;
- 3) физиологически **неактивные**.

Компоненты современной системы оценки антропогенного влияния на окружающую среду

Физико-химический анализ
(количественная и качественная оценка стресс-фактора)

Биодиагностика
(ответы биосистем на разных уровнях биологической организации)

Биотестирование
(уровень целого организма)

Биоиндикация
(надорганизменный уровень)

Аналитические физико-химические методы используются для качественной и количественной оценки антропогенных факторов окружающей среды методами физико-химического анализа, а биодиагностика – для оценки степени их воздействия на биоту по её реакциям на разных уровнях биологической организации.

Использование биологических методов позволяет:

- **регистривать** одновременно **загрязнение среды** различными веществами от низкого уровня (ниже санитарно-гигиенических ПДК) до критически опасных уровней на больших территориях;
- проводить **экологическое зонирование** обширных территорий (мегаполиса, района, области) по уровням загрязнения и состоянию растительности;
- **оценивать экологическую опасность** разных уровней загрязнения воздуха для биоты вообще и растительности в частности;
- **определять критические уровни нагрузки** химических загрязнителей для наземных экосистем.

Важные **преимущества** биологических методов – их **простота**, отсутствие дорогостоящего и сложного оборудования, необходимого для использования традиционных физико-химических и физических методов. С их помощью оценивают **степень общего загрязнения** и общей токсичности объекта окружающей среды для живых организмов и целесообразность его дальнейшего детального анализа другими, более сложными и дорогостоящими, методами.

Биотестирование является методом **оценки качества и загрязненности** объектов окружающей среды по **ответным реакциям различных организмов**, являющихся **тест-объектами**. Биотестирование представляет собой токсикологический эксперимент, принятый в токсикологии.

Методы биотестирования, будучи биологическими по сути, близки по назначению к методам химического анализа: как и химические методы, они отражают свойства проб объектов окружающей среды.

Эти методы **отличаются от методов биоиндикации** (традиционных гидробиологических методов биологического анализа), которые позволяют получать информацию о качестве объектов окружающей среды по наличию организмов -индикаторов загрязнения.

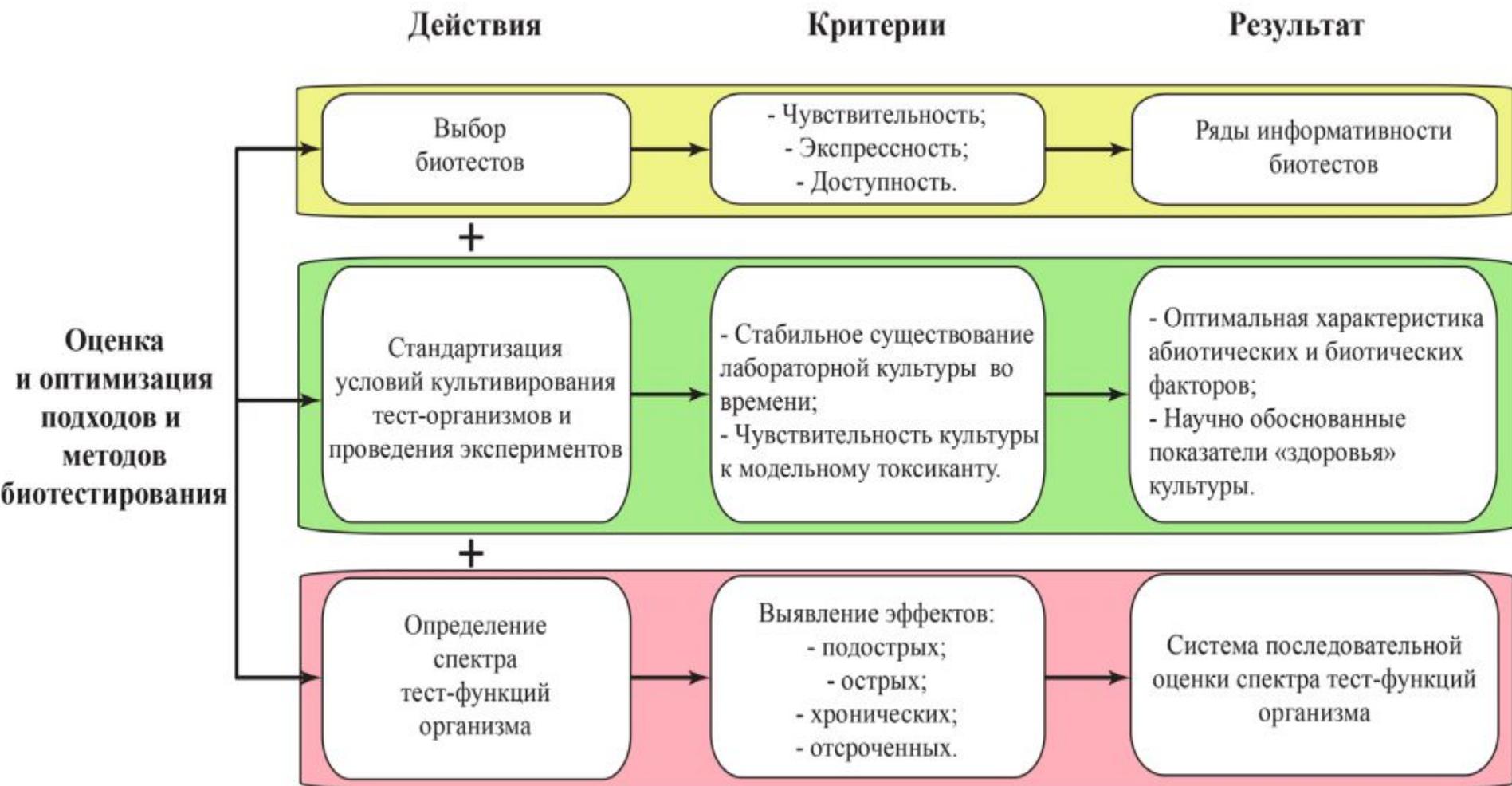
О наличии токсичности судят главным образом по проявлениям **патологических изменений** у тест-объектов под влиянием анализируемых объектов при биотестировании, вплоть до их **гибели**.

Показателем токсичности является **тест-реакция**, изменения которой регистрируют в ходе токсикологического эксперимента в течение определенного времени (экспозиции), а критерием токсичности -**количественная характеристика** этой тест-реакции.

Перечень тест-функций, используемых для комплексной оценки токсичности водных сред

№ п/п	Тест-функция	Способ учёта	Необходимость специальных приборов	Необходимая экспозиция для учёта тест-функции
1	Смертность	Визуальный	Нет	96 ч
2	Двигательная активность	Визуальный	Нет	3–96 ч
3	Трофическая активность	Приборный	ИПС-03* или спектрофотометр	5 сут.
4	Задержка или стимуляция созревания особей (по выводковым камерам)	Визуальный + микроскопирование	Микроскоп	5–10 сут.
5	Уменьшение линейных размеров	Микроскопирование	Микроскоп с микрометром	10 и 25 сут.
6	Пигментация тела	Визуальный	Нет	25 сут.
7	Задержка появления первого потомства	Визуальный	Нет	7–12 сут.
8	Качество «молоди»	Визуальный + микроскопирование	Микроскоп с микрометром	25 сут.
9	Плодовитость	Визуальный	Нет	25 сут.
10	Доля абортивных яиц от общего количества молоди	Визуальный	Нет	Весь жизненный цикл
11	Средняя продолжительность жизни	Визуальный	Нет	Весь жизненный цикл
12	Смертность особей в поколениях F2 и F3	Визуальный	Нет	25 сут. жизни особей F2 и F3
13	Плодовитость в поколениях F2 и F3	Визуальный	Нет	25 сут. жизни особей F2 и F3
14	Доля абортивных яиц от числа молоди в поколениях F2 и F3	Визуальный	Нет	25 сут. жизни особей F2 и F3

* Измеритель плотности суспензии.



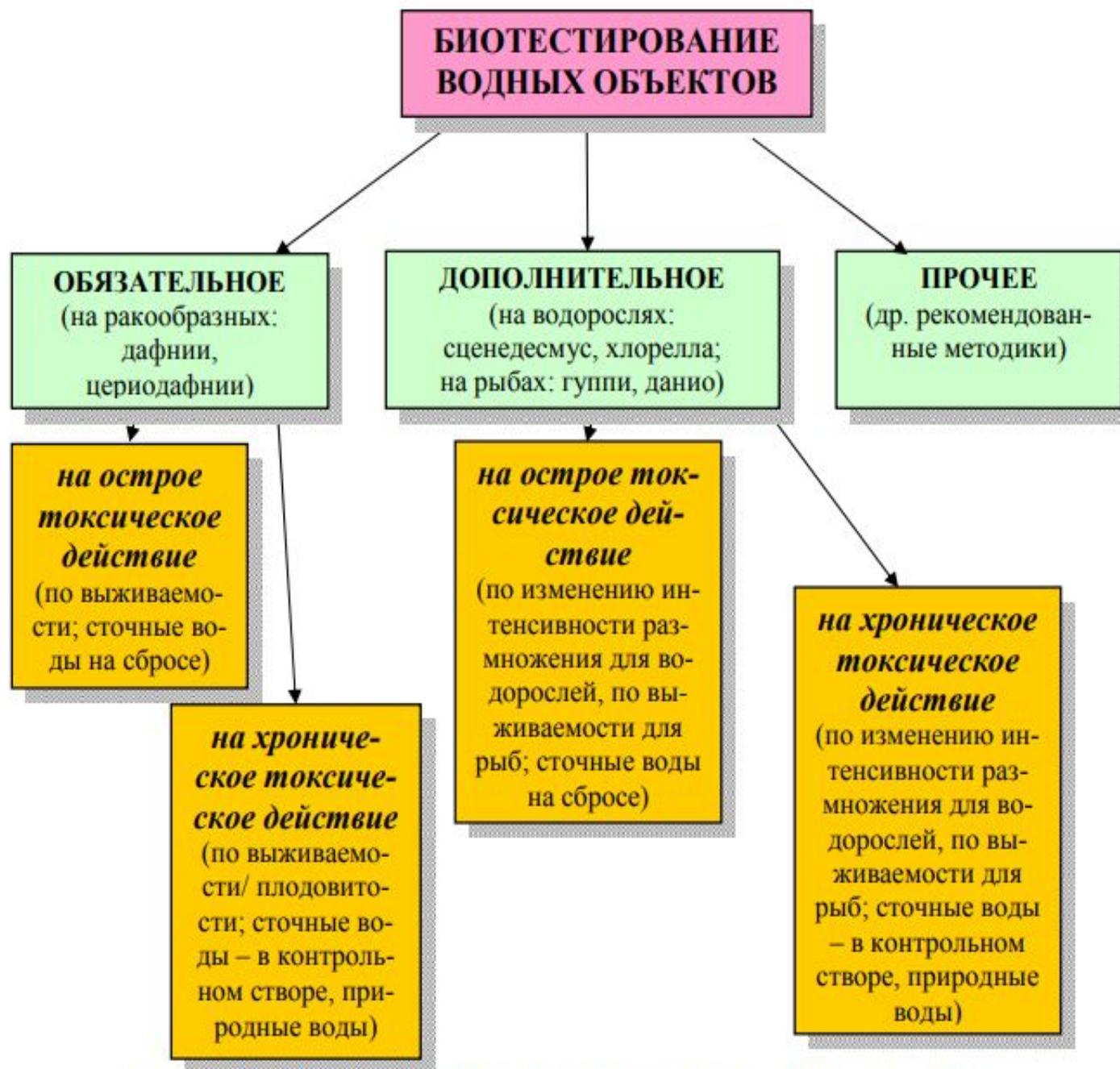
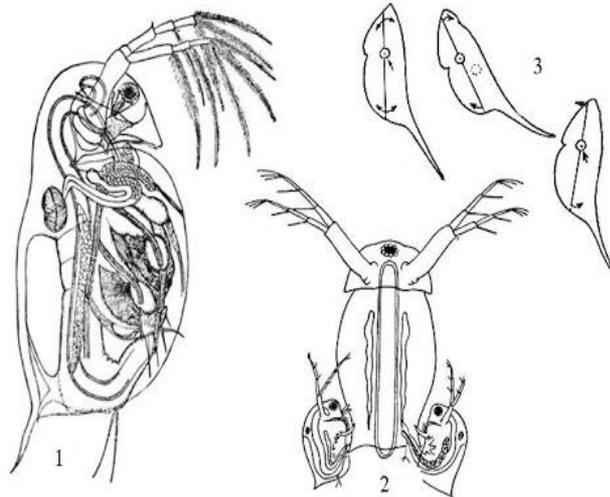


Рис.1. Схема методов биотестирования водных объектов

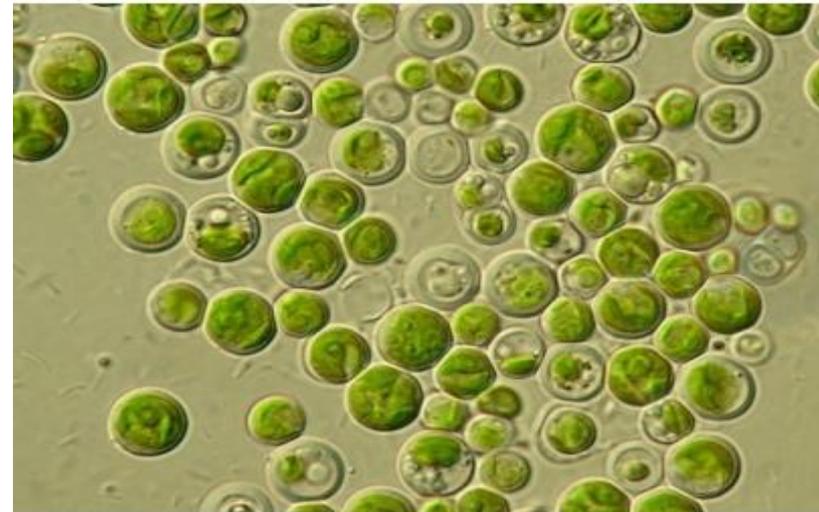
Оборудование для проведения биотестирования



Лаборатория для биотестирования вод



Тест объект - Дафния_магна (Daphnia magna Straus)



Тест объект - Водоросли хлорелла

Биоиндикация – это **оценка состояния среды** с помощью живых объектов. С их помощью может проводиться оценка как **абиотических факторов** (температура, влажность, кислотность, соленость, содержание поллютантов и т.д.), так и **биотических** (благополучие организмов, их популяций и сообществ).

Основная **задача биоиндикации** – разработка методов и критериев, которые могли бы адекватно **отражать уровень антропогенных воздействий** с учетом комплексного характера загрязнения и диагностировать ранние нарушения в наиболее чувствительных компонентах биотических сообществ.

Биоиндикация не дает ответа на вопрос о характере загрязняющего вещества или их смеси. Обычно методы биоиндикации используют до химического анализа, что позволяет провести экспресс-оценку природной среды и выявить «горячие» точки, указывающие на наиболее загрязненные участки территории.

На участках, где методами биоиндикации выявлены какие-либо отклонения, и исследуемая среда характеризуется как токсичная, аналитическим путем необходимо установить **причины этого явления.**

Уровни биоиндикации

- **внутриклеточные** реакции (биохимические, физиологические);
- **реакции организма** (анатомические, морфологические, биоритмические, этологические);
- **популяционно-динамические изменения** (колебания структуры, численности, плотности популяции);
- **изменения в природных сообществах** (состояние продуцентов, консументов, редуцентов);
- **биогеоценотический уровень** (стрессовое влияние на биогеоценозы);
- **изменения ландшафтов.**

В зависимости от реакции, проявляемой системой на действие того или иного фактора, различают **2 вида биоиндикации:**

- **регистрирующая:** позволяет судить о воздействии факторов среды по состоянию особей вида или популяции
- **биоиндикация по аккумуляции:** использует свойство живых организмов накапливать те или иные химические вещества.

Пример биоиндикации

БИОИНДИКАЦИЯ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД



В водоёмах **спирогира** образует плавающие на поверхности воды скопления, напоминающие внешним видом жёлто-зелёные мочалки.



Азотные удобрения рекомендуется вносить поздней осенью или ранней весной, так как талые воды смывают половину удобрений. Один из признаков загрязнения водоёма, цветение воды, вызванное буйным размножением водорослей.

СПИРОГИРА - индикатор поступления в водоём биогенов, особенно азота

Примеры фитобиоиндикаторов присутствия в воздухе и почве различных видов загрязняющих веществ

Компоненты	Важнейшие древесные породы – индикаторы загрязнения	Культурные растения - индикаторы загрязняющих веществ
Диоксид серы	Ель европейская Пихта сибирская Сосна обыкновенная Ясень американский	Пшеница, ячмень, гречиха, люцерна, горох, клевер, хлопчатник, фиалка
Фтористый водород	Ель европейская Пихта сибирская Сосна обыкновенная	Абрикос, петрушка, гладиолус, тюльпан, нарцисс, рододендрон
Аммиак	Липа сердцелистная	Сельдерей, табак
Хлористый водород	Ель европейская Пихта кавказская Лиственница европейская Ольха клейкая Лещина обыкновенная	Фасоль обыкновенная, шпинат, редис, смородина, клубника
Озон	Сосна веймутова	Картофель, томаты, citrusовые
Тяжелые металлы	Вяз гладкий Боярышник обыкновенный	Овсяница, орхидеи

Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 4 декабря 2014 г. N 536 "Об утверждении Критериев отнесения отходов к I-V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду"

Критериями отнесения отходов к I-V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду являются:

- степень опасности отхода для окружающей среды;**
- кратность разведения водной вытяжки из отхода, при которой вредное воздействие на гидробионты отсутствует (биотестирование).**

Значения кратности разведения водной вытяжки из отхода

Класс опасности отхода	Кратность (K_p) разведения водной вытяжки из отхода*
I	$K_p > 10000$
II	$1000 < K_p \leq 10000$
III	$100 < K_p \leq 1000$
IV	$1 < K_p \leq 100$
V	$K_p = 1$

* Для определения V класса опасности отхода используется сама водная вытяжка, без её разведения.