

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ КОНТРОЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ

*Методические указания к практическим работам
для студентов бакалавриата направления 05.03.06*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра геоэкологии

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ КОНТРОЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ

*Методические указания к практическим работам
для студентов бакалавриата направления 05.03.06*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019

УДК 504.064.3 (073)

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ КОНТРОЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ: Методические указания к практическим работам / Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *В.А. Матвеева, А.С. Данилов*. СПб, 2019. 50 с.

Практические работы по дисциплине «Методы и приборы контроля окружающей среды и экологический мониторинг» направлены на формирование у студентов навыков применения знаний, полученных на лекциях, для самостоятельного решения практических задач на производстве.

В результате выполнения практических работ студенты должны овладеть навыками подбора аналитических методов оценки содержания загрязняющих веществ в компонентах окружающей природной среды.

В методических указаниях представлен комплекс работ по оценке применимости различных методов анализа, выбору алгоритма анализа, оценке результатов лабораторного анализа образцов.

Предназначены для студентов бакалавриата направления 05.03.06 «Экология и природопользование» профиля «Природопользование».

Научный редактор проф. *М.А. Пашкевич*

Рецензент канд. техн. наук *Д.О. Акименко* (ООО «ТрансАналит»)

ВВЕДЕНИЕ

Контроль за состоянием природной среды – одно из важнейших звеньев в решении многих экологических проблем, в частности охраны водного бассейна, воздуха и т.д. Основной источник информации о состоянии объектов природной среды – анализ, поэтому особое значение приобретает правильность определения большого количества химических ингредиентов, существующих в этих объектах. Многие из них имеют природное происхождение, они всегда присутствуют в природных экосистемах и являются необходимыми для их нормального функционирования. В то же время очень большое количество неорганических и органических соединений входит в окружающую среду вследствие действия антропогенного фактора. Такие соединения в большинстве случаев имеют токсичные особенности, и их необходимо определить на уровне очень низких, предельно допустимых концентраций, часто с применением различных методов концентрирования. К тому же, многокомпонентный химический состав природных экосистем требует тщательного выбора наиболее эффективных методов анализа и высокого мастерства выполнения аналитических исследований. Их результаты являются основой для создания банка данных, без которых невозможно научное обоснование осуществления технических или биологических мероприятий, направленных на сохранение или восстановление нормального экологического состояния.

Для обеспечения надлежащего качества экологического контроля (мониторинга) необходима специальная подготовка по эколого-аналитическому профилю, необходимы глубокие знания не только по аналитической химии, но и знания по особенностям состава природной среды.

Химический состав объектов окружающей среды и наличие в водах, грунте и в воздухе веществ-загрязнителей, токсикантов характеризуется многими особенностями, в частности сменой их содержания во времени и пространстве, которая в свою очередь, зависит от физико-географических, биологических и в значительной степени, антропогенных факторов. Это обуславливает немало

трудностей на различных стадиях проведения эколого-аналитического контроля по содержанию разнообразных ингредиентов природного и антропогенного происхождения, включая отбор проб, их консервирование и пробоподготовка, концентрирование микропримесей, удаление веществ, которые мешают анализу и т.д.

Перечень элементов-загрязнителей и веществ в объектах природной среды может быть чрезвычайно разнообразным. К ним относятся как неорганические, так и органические вещества природного и техногенного происхождения. Учитывая это, вопросы эколого-аналитического контроля за состоянием объектов окружающей среды с целью проведения соответствующих (надлежащих) природоохранных мероприятий приобретает в наше время особенное значение и остроту.

ОБЩАЯ СХЕМА АНАЛИЗА И ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ

В состав почв, природных вод и воздуха входит много химических ингредиентов, содержание которых изменяется в чрезвычайно широких пределах. Поэтому для анализа этих объектов применяют разнообразные методы. Рациональный выбор методов для определения конкретного ингредиента или группы ингредиентов обусловлен, с одной стороны, агрегатным состоянием и качественным и количественным химическим составом исследуемых объектов, а с другой стороны – аналитическими возможностями самого метода анализа. При этом необходимо учитывать некоторые особенности, которые присущи аналитической химии объектов природной среды, в частности, способам отбора и подготовки проб для анализа, а также созданию надлежащих условий для обеспечения адекватности между измеряемым аналитическим сигналом и концентрацией (содержанием) определяемого ингредиента.

Анализ любого природного объекта проводится по определённой разработанной схеме, возможный вариант которой представлен на рис.1.

Основными этапами анализа являются – выбор метода (I), отбор пробы (II), подготовка пробы для анализа (III), выполнение

анализа и измерения аналитического сигнала (IV) и статистическая обработка результатов анализа (V). Однако чрезвычайно разнообразный химический состав объектов природной среды лишь в отдельных случаях позволяет провести анализ непосредственно по этим этапам, не применяя дополнительные операции, приведенные на схеме.

С приведенной схемы вытекает, что первым этапом анализа является выбор оптимального метода. Этот этап очень важный, потому что от выбранного метода анализа зависит величина пробы (для почв – навеска, г, для вод – объем, дм^3 , для воздуха – объем, м^3), сложность и продолжительность анализа.

Величина пробы зависит от ожидаемого содержания определяемого ингредиента и *чувствительности* измеряемого аналитического сигнала. Например, для определения Са в интервалах 20 – 100 мг/л в природной воде объемным комплексонометрическим методом необходимо отобрать не менее 50 – 100 мл. пробы, тогда как для его определения методом фотометрии – лишь 0,5 мл и менее пробы воды. Уменьшение величины пробы особенно важно в случае необходимости транспортировки большого количества отобранных проб к месту анализа. Такая необходимость возникает, в частности, при исследовании гидрохимического режима водохранилищ, озёр и речек, когда десятки проб воды отбираются во время экспедиций и практически нет возможности выполнить химический анализ непосредственно на месте отбора проб. Это касается в некоторой степени и анализа почв, донных отложений и воздуха.

Селективность избранного метода влияет на продолжительность и точность анализа. Чем более селективным является избранный метод, тем меньше времени расходуется на анализ, поскольку нет необходимости в исключении компонентов, которые мешают анализу или в отделении от них определяемого ингредиента. Избежание дополнительных операций положительно влияет также на точность анализа. Например, атомно-абсорбционное определение микроэлементов, в частности Cu, Zn, Co и др. является значительно селективнее, чем определение фотометрическим методом, а в некоторых случаях – также более точными.

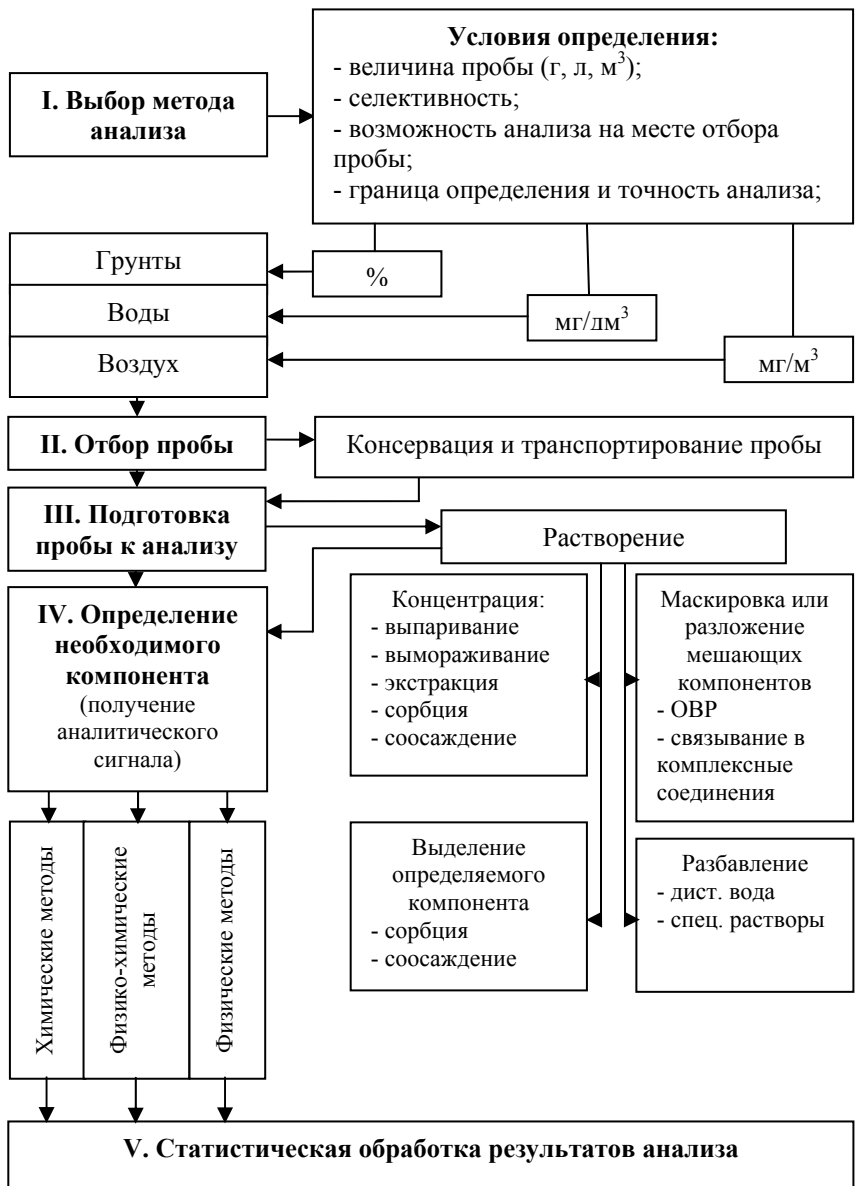


Рис. 1. Общий алгоритм анализа природных сред

Кроме этого, при необходимости экстракционного концентрирования микроэлементов можно вносить экстракт непосредственно в пламя анализатора и этим самым исключить процесс реэкстракции, что также сокращает продолжительность анализа.

Возможность выполнения анализа непосредственно на месте отбора пробы является важной характеристикой метода. Это в частности, касается анализа природных вод, химический состав которых может изменяться в процессе транспортировки и сохранения отобранных проб вследствие протекания в них разнообразных биологических и физико-химических процессов. Например, определить концентрацию растворённого O_2 и компонентов карбонатной системы, а также рН и E_h воды обязательно необходимо на месте отбора пробы с учётом её температуры, потому что эти показатели являются достаточно лабильными и их практически невозможно стабилизировать путём консервации пробы.

Анализ любого объекта включает измерения аналитического сигнала с использованием химических, физико-химических и физических методов (этап 4). Очевидно, что учёт их аналитических возможностей является существенным при выборе оптимального метода определения определённого ингредиента или группы ингредиентов.

Завершающая стадия анализа – статистическая обработка полученных результатов.

ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Аналитический сигнал, который должен быть адекватным содержанию определяемого ингредиента в объекте анализа, измеряют химическими, физико-химическими или физическими методами.

Химические и физико-химические методы базируются на количественном измерении аналитических сигналов, которые возникают в результате химической реакции определённых компонентов с неорганическими и органическими реагентами или которые являются результатом окислительно-восстановительных процессов на электродах. Деление методов на химические и физико-химические является достаточно условным. К первой группе можно отнести методы, в которых измеряемым аналитическим сигналом является масса (гравиметрия) или объем (титриметрия), а ко второй – методы, в которых оптический или электрохимический сигнал измеряется с помощью специальной аппаратуры (оптические и электрохимические методы).

Физические методы основаны на измерениях сигналов, которые возникают вследствие возбуждения электронов в атомах или молекулах, а также ядерных превращений (эмиссионная и атомно-абсорбционная спектроскопия, рентгеноспектральный анализ, радиометрические методы и т.д.). Эти методы в основном не требуют проведения химической реакции.

Если оптические методы – фотометрический, спектрофотометрический - используются без предварительного проведения химических реакций комплексообразования, окислительно-восстановительных и др., то их можно отнести к физическим методам анализа.

Деление методов измерения аналитического сигнала на 3 основные группы – химические, физико-химические и физические является разумным, поскольку они имеют разные возможности, которые следует учитывать при выборе оптимальных вариантов анализа объектов окружающей среды.

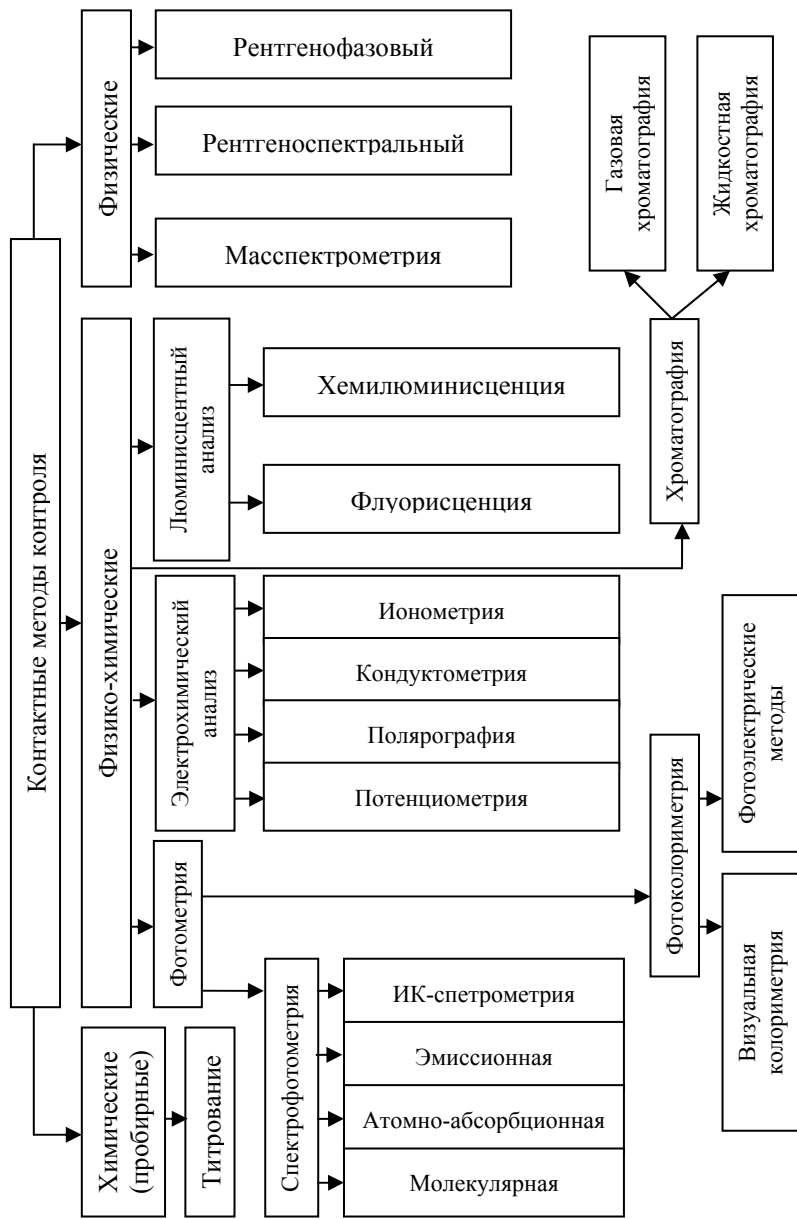


Рис. 2. Структура контактных методов наблюдения за состоянием природной среды

Титрование (титриметрический анализ) – метод количественного/массового анализа, который часто используется в аналитической химии, основанный на измерении объёма раствора реактива точно известной концентрации, расходуемого для реакции с определяемым веществом. Титрование — процесс определения титра исследуемого вещества. Титрование производят с помощью бюретки, заполненной титрантом до нулевой отметки. Титровать начиная от других отметок не рекомендуется, так как шкала бюретки может быть неравномерной. Заполнение бюреток рабочим раствором производят через воронку или с помощью специальных приспособлений, если бюретка полуавтоматическая. Конечную точку титрования (не следует путать с точкой эквивалентности) определяют индикаторами или физико-химическими методами (по электропроводности, светопроницаемости, потенциалу индикаторного электрода и т. д.). По количеству пошедшего на титрование рабочего раствора рассчитывают результаты анализа.

Метод титриметрического анализа может применяться при определении общей жесткости, а также при определении содержания ионов, способных образовывать окрашенные соединения (например, железо, хлориды, нитраты, фосфаты, сульфаты).

Инфракрасная спектроскопия (колебательная спектроскопия, средняя инфракрасная спектроскопия, ИК-спектроскопия, ИКС) – раздел спектроскопии, изучающий взаимодействие инфракрасного излучения с веществами.

При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Следовательно, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов.

Экспериментальным результатом в ИК-спектроскопии является инфракрасный спектр — функция интенсивности пропущенного инфракрасного излучения от его частоты. Обычно инфракрасный спектр содержит ряд полос поглощения, по положению и относительной интенсивности которых делается вывод о строении изучаемого образца.

Инфракрасная спектроскопия является ценным аналитическим методом и служит для исследования строения органических молекул, неорганических и координационных, а также высокомолекулярных соединений. Основным прибором, используемым для подобных анализов, является инфракрасный спектрометр (дисперсионный или с преобразованием Фурье).

Эмиссионный спектральный анализ основан на получении и изучении спектров испускания (эмиссионных спектров). По положению и относительной интенсивности отдельных линий в этих спектрах проводят качественный спектральный анализ. Сравнивая интенсивность специально выбранных спектральных линий в спектре пробы с интенсивностью тех же линий в спектрах эталонов, определяют содержание элемента, выполняя, таким образом, количественный спектральный анализ.

Качественный спектральный анализ основан на индивидуальности эмиссионных спектров каждого элемента и сводится, как правило, к определению длин волн линий в спектре и установлению принадлежности этих линий тому или иному элементу.

Количественный спектральный анализ основан на том, что интенсивность спектральных линий элемента зависит от концентрации этого элемента в пробе. Зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации имеет сложный характер. В некотором интервале концентраций при постоянстве условий возбуждения эта зависимость выражается эмпирическим уравнением Б.Б. Ломакина:

$$I = a \cdot c^b \quad (1)$$

где I - интенсивность спектральной линии; a - постоянная, объединяющая свойства линии (искровая, дуговая линия, узкая,

широкая), условия возбуждения (скорость испарения, скорость диффузии) и другие факторы; c - концентрация элемента в пробе; b - коэффициент самопоглощения.

Наиболее широко распространенными приборами в эмиссионном спектральном анализе являются кварцевые спектрометры с индуктивно-связанной плазмой различных модификаций.

Метод широко используют для определения низких содержаний тяжелых металлов (на уровне ПДК и ниже) в различных объектах окружающей среды (воздух, вода, почва, растительность и др.).

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) – метод количественного анализа, основанный на свойствах атомов поглощать свет с определенной длиной волны (резонансное поглощение). В зависимости от способа получения поглощающего слоя атомов выделяют 4 основных типов техники атомизации:

- пламенная атомизация – испарение и атомизация происходят в пламени (пропан/воздух, ацетилен/воздух, ацетилен/закись азота). Определяемые концентрации элементов в растворах 0,01 – 100 мг/л;

- электротермическая атомизация (ЭТА) – испарение и атомизация пробы происходит в графитовой трубке (графитовой печи), нагреваемой электрическим током до температур 1500 – 3000 °С (в зависимости от свойств определяемого элемента). Определяемые концентрации элементов в растворах 0,01 – 100 мкг/л;

- гидридная техника – в кварцевой ячейке или графитовой печи, нагреваемой электрическим током, происходит разложение газообразных гидридов, образованных в специальном реакторе:



Данная техника может использоваться для элементов, образующих термически неустойчивые газообразные гидриды (As, Sb, Se, Sn, Te, Pb). Определяемые концентрации элементов в растворах 0,01 – 100 мкг/л;

- метод «холодного пара» - основан на свойстве ртути существовать при нормальных условиях в газовой фазе в виде свободных атомов. Определяемые концентрации ртути в растворах 0,01 – 100 мкг/л.

Методом ААС могут определяться около 60 элементов (в основном металлы и ряд переходных элементов).

Наивысшую чувствительность в ААС имеют приборы с электротермической атомизацией, в которых, в отличие от приборов с пламенной атомизацией, атомизированная проба остается в замкнутом объеме кюветы, а не уносится газовым потоком, тем самым, большее количество атомов пробы поглощают излучение лампы и чувствительность определения возрастает на 2-3 порядка.

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) – совокупность методов элементного анализа, основанных на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе. Обычно эмиссионные спектры регистрируют в наиболее удобной оптической области длин волн от ~200 до ~1000 нм. Для регистрации спектров в области <200 нм требуется применение вакуумной спектроскопии, чтобы избавиться от поглощения коротковолнового излучения воздухом. Для регистрации спектров в области >1000 нм требуются специальные инфракрасные или микроволновые детекторы.

АЭС – способ определения элементного состава вещества по оптическим линейчатым спектрам излучения атомов и ионов анализируемой пробы, возбуждаемым в источниках света. В качестве источников света для атомно-эмиссионного анализа используют пламя горелки или различные виды плазмы, включая плазму электрической искры или дуги, плазму лазерной искры, индуктивно-связанную плазму, тлеющий разряд и другие.

АЭС – самый распространенный экспрессный высокочувствительный метод идентификации и количественного определения элементов примесей в газообразных, жидких и твердых веществах, в том числе и в высокочистых. Важным достоинством АЭС по сравнению с другими оптическими спектральными, а также многими химическими и физико-химическими методами анализа, являются возможности бесконтактного, экспрессного, одновременного количественного определения большого числа

элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы.

Визуальное колориметрирование – такие методы, при которых оценку интенсивности окраски испытуемого раствора определяют невооруженным глазом.

К визуальным методам относятся:

- метод стандартных серий;
- метод колориметрического титрования, или дублирования;
- метод уравнивания.

При выполнении анализа методом стандартных серий интенсивность окраски анализируемого окрашенного раствора сравнивают с окрасками серии специально приготовленных стандартных растворов (при одинаковой толщине слоя).

Метод колориметрического титрования (дублирования) основан на сравнении окраски анализируемого раствора с окраской другого раствора - контрольного. Контрольный раствор содержит все компоненты исследуемого раствора, за исключением определяемого вещества, и все использовавшиеся при подготовке пробы реактивы. К нему добавляют из бюретки стандартный раствор определяемого вещества. Когда этого раствора будет добавлено столько, что интенсивности окраски контрольного и анализируемого растворов уравниваются, считают, что в анализируемом растворе содержится столько же определяемого вещества, сколько его было введено в контрольный раствор.

Метод уравнивания отличается от описанных выше визуальных колориметрических методов, в которых подобие окрасок стандартного и испытуемого растворов достигается изменением их концентрации. В методе уравнивания подобие окрасок достигается изменением толщины слоев окрашенных растворов. Для этой цели при определении концентрации веществ используют колориметры сливания и погружения.

Фотоколориметрия – метод, основанный на измерении степени поглощения монохроматического света испытуемым веществом с помощью фотоэлектроколориметров (ФЭК). Данный метод применим для окрашенных прозрачных растворов, газообразных веществ (ленточная фотоколориметрия). Для

определения концентраций растворов фотоколориметрическим методом пользуются законом Бугера-Ламберта-Бера.

Если исследуемые соединения бесцветны, их переводят в окрашенные соединения путем взаимодействия с различными реактивами. В этом случае окрашенные соединения в большинстве своем являются комплексными соединениями. Последние должны быть прочными, иметь постоянный состав, высокую интенсивность окраски.

Для оценки степени поглощения исследуемого раствора проводят сравнение интенсивности потока излучения, проходящего через этот раствор, с интенсивностью потока излучения, проходящего через раствор сравнения, поглощение которого принимают за нуль. Для определения концентрации вещества в исследуемом растворе используют метод калибровочного графика зависимости оптической плотности от концентрации.

Кондуктометрия – совокупность электрохимических методов анализа, основанных на измерении электропроводности растворов.

Кондуктометрия применяется для определения концентрации растворов солей, кислот, оснований, для контроля состава некоторых промышленных растворов.

Кондуктометрический анализ основан на изменении концентрации вещества или химического состава среды в межэлектродном пространстве; он не связан с потенциалом электрода, который обычно близок к равновесному значению. Кондуктометрия включает прямые методы анализа (используемые, например, в солемерах) и косвенные (например, в газовом анализе) с применением постоянного или переменного тока (низкой и высокой частоты), а также хронокондуктометрию, низкочастотное и высокочастотное титрование.

Классификация кондуктометрических методов анализа: прямая кондуктометрия, низкочастотное титрование; высокочастотное титрование.

Достоинства кондуктометрии: высокая чувствительность (нижняя граница определяемых концентраций $\sim 10^{-4}$ - 10^{-5} М), достаточно высокая точность (относительная погрешность

определения 0,1-2%), простота методик, доступность аппаратуры, возможность исследования окрашенных и мутных растворов, а также автоматизации анализа. Методы кондуктометрии бывают постоянноточковые и переменноточковые последние могут быть низкочастотными (частота тока $<10^5$ Гц) или высокочастотными ($>10^5$ Гц). Различают контактную и бесконтактную кондуктометрию в зависимости от наличия или отсутствия контакта между электролитом и входными цепями измерительного прибора. Наиболее распространены контактный низкочастотный и бесконтактный высокочастотный методы.

Потенциометрия – метод определения различных физико-химических величин, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов. Иначе говоря, зависимость равновесного потенциала электрода от активности концентраций определяемого иона, описываемая уравнением Нернста.

Различают прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование. Прямая потенциометрия используется для непосредственного определения концентрации веществ по значению потенциала индикаторного электрода (рН-метрия, ионометрия). При потенциометрическом титровании в исследуемый раствор, помещённый в потенциометрическую ячейку, опускают индикаторный электрод, возникновение потенциала на котором обуславливается или непосредственно определяемым веществом (если оно электроактивно), или косвенно (если оно неэлектроактивно) в результате его химического взаимодействия с другим потенциалопределяющим компонентом. Конечную точку титрования определяют по скачку потенциала, вызванного заменой одной электрохимической реакции другой до и после конечной точки титрования с соответствующим изменением величины потенциала.

Достоинства потенциометрического титрования: низкие границы определяемых концентраций, объективность и точность установления конечной точки титрования, селективность, возможность титрования в окрашенных и мутных средах, последовательное титрование нескольких компонентов, простота

автоматизации. Потенциометрия широко применяется для анализа промышленных и природных материалов, например, руд, минералов, а также объектов окружающей среды.

Полярография – разновидность вольтамперометрии с использованием индикаторного микроэлектрода из жидкого металла, поверхность которого периодически или непрерывно обновляется. При этом не происходит длительного накопления продуктов электролиза на поверхности раздела электрод-раствор в электролитической ячейке. Индикаторным электродом в полярографии служит чаще всего ртутный капаящий электрод.

Полярографический метод анализа обладает высокой чувствительностью, что позволяет проводить определение очень малых количеств исследуемого вещества. Рекомендуемый интервал определяемой концентрации составляет 10^{-3} - 10^{-4} моль/л, минимально допустимая определяемая концентрация может достигать 10^{-6} моль/л. Полярография дает возможность одновременно вести определение нескольких веществ, не прибегая к предварительному их разделению. Время определения обычно не превышает нескольких минут. При полярографических определениях о ходе электролиза исследуемого вещества судят одновременно по силе тока в цепи и по приложенному напряжению. Полученная вольтамперная характеристика используется как для идентификации вещества, так и для определения его концентрации.

Полярографически определяются многие неорганические катионы, анионы (например, йодат, бромат, нитрат, перманганат-ионы) и молекулы (кислород, двуокись серы, окись азота, перекись водорода). К органическим веществам, которые восстанавливаются на капаящем ртутном электроде, относятся соединения, содержащие карбонильные группы, двойные углерод-углеродные связи, связи углерод - галоген, азот - кислород, сера - сера и др. В качестве растворителей часто используют органические жидкости, так как многие из анализируемых этим методом веществ нерастворимы в воде. Многие органические вещества легко окисляются на аноде и дают анодные волны, что также используется для их полярографического определения.

Ионометрия – метод, основанный на измерении активности (концентрации) определяемых ионов с помощью ионоселективных (индикаторных) электродов. Ионоселективный электрод обладает избирательной чувствительностью к определенному виду ионов, от содержания которых зависит его потенциал. В основу ионометрии положен принцип потенциометрического анализа, заключающийся в измерении разности потенциалов (электродвижущей силы) индикаторного ионоселективного электрода и электрода сравнения, потенциал которого постоянен.

Зависимость электродвижущей силы электродной системы от активности потенциалопределяющего иона описывается уравнением Нернста.

Ионометрические измерения осуществляют с использованием ионометра (высокоомного вольтметра с входным сопротивлением по крайней мере в 100 раз большим, чем сопротивление используемых электродов), который включает в себя электродную систему и измерительный преобразователь.

В качестве ионоселективных электродов могут использоваться электроды с жидкой (пластифицированные электроды) или с твердой мембраной (монокристаллические, поликристаллические или стеклянные электроды), электроды с заряженными (положительно или отрицательно) или нейтральными подвижными носителями, сенсibilизированные электроды (электроды с ферментативной подложкой, газ-индикаторные электроды). Электродом сравнения служит, главным образом, хлорсеребряный электрод или каломельный электрод с соответствующими индифферентными соединительными жидкостями.

В аналитическом контроле горного и металлургического производства ионометрический метод анализа широко применяют для определения фтора в сточных водах и сернокислых электролитах, в рудах и продуктах их переработки, для определения ионов натрия в солях тугоплавких металлов, а также для определения кислорода в металле.

Люминесцентный анализ – метод исследования различных объектов, основанный на наблюдении их люминесценции. При

люминесцентном анализе наблюдают либо собственное свечение исследуемых объектов (например, паров исследуемого газа), либо свечение специальных люминофоров, которыми обрабатывают исследуемый объект. Аппаратура, применяемая для люминесцентного анализа, содержит источник возбуждения люминесценции и регистрирующее устройство. Чаще всего возбуждают фотолюминесценцию объекта, однако в некоторых случаях наблюдают катодолюминесценцию, радиолюминесценцию и хемилюминесценцию. Фотовозбуждение обычно производится кварцевыми ртутными лампами, причём с помощью светофильтров из их спектра обычно вырезается ультрафиолетовая часть. Кроме ртутных ламп, в качестве источника света в люминесцентном анализе применяют ксеноновые лампы, искры в воздухе, лазеры. Регистрация люминесценции обычно осуществляется визуально или с помощью фотоэлектронных приборов, которые повышают точность люминесцентного анализа.

Флуориметрия (или флуоресцентная спектрофотометрия) является методом анализа, основанным на измерении флуоресценции. Флуоресценция (один из видов люминесценции) – испускание света химическим веществом, находящимся в возбуждённом состоянии, при переходе в основное состояние. Первоначальный переход вещества из основного в возбуждённое состояние происходит при этом виде люминесценции за счёт поглощения им световой энергии при облучении ультрафиолетовым, видимым или иным электромагнитным излучением.

Поглощение и испускание излучения осуществляется благодаря переходу электронов между различными энергетическими уровнями или молекулярными орбиталями. Испускание света происходит через определённый промежуток времени после его поглощения; этот промежуток времени представляет собой длительность пребывания молекулы в возбуждённом состоянии. Для большинства флуоресцирующих веществ время затухания флуоресценции составляет обычно 10^{-9} - 10^{-8} с.

Метод флуориметрии в 10-100 раз чувствительнее абсорбционной спектрофотометрии, но флуоресцентными свойствами обладает только ограниченный круг соединений:

ароматические, особенно с конденсированными структурами, гетероциклические и карбонильные соединения.

Хемилюминесценция – люминесценция тел, вызванная химическим воздействием (например, свечение фосфора при медленном окислении), или при протекании химической реакции (например, каталитические реакции некоторых эфиров щавелевой кислоты с пероксидом водорода в присутствии люминофора). Хемилюминесценция связана с экзотермическими химическими процессами.

Хемилюминесценция применяется для оценки состава сложных газовых смесей, в частности, наличия примесей в атмосфере. Достоинством этого метода является легкость автоматизации измерения и высокая селективность. Недостаток – ограниченный перечень анализируемых веществ.

Хроматография – метод разделения, анализа и исследования смесей веществ, основанный на различном распределении веществ в динамических условиях между подвижной и неподвижной фазами.

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы системы, в которой проводят разделение смеси веществ на отдельные компоненты, различают газоадсорбционную хроматографию, газожидкостную хроматографию и жидкостную хроматографию. В отличие от газовой и газожидкостной хроматографии, пригодных для разделения только смесей газов и веществ, которые можно перевести в парообразное состояние без разложения, жидкостная хроматография позволяет разделять многочисленные органические и неорганические соединения.

Хроматографию широко используют при анализе полезных ископаемых, горных пород и минералов, в технологических процессах для очистки и опреснения воды, для получения веществ высокой чистоты.

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), называемая также жидкостной хроматографией высокого давления, – наиболее перспективный аналитический вариант классической колоночной хроматографии в современном приборном исполнении. ВЭЖХ позволяет проводить одновременное разделение сложных проб на составляющие их компоненты, детектирование большинства

компонентов, измерение концентрации одного или нескольких соединений (в зависимости от конкретных аналитических задач и наличия стандартных образцов). Метод ВЭЖХ широко применяется для целей количественного химического анализа в экологии, санитарно-гигиенических и ветеринарных исследованиях, при контроле качества и сертификации пищевой и сельскохозяйственной продукции, в медицине, фармацевтике, нефтехимии, криминалистике и пр.

По механизму разделения анализируемых или разделяемых веществ ВЭЖХ делится на адсорбционную, распределительную, ионообменную, эксклюзионную (ситовая), лигандообменную и другие:

- в ситовой хроматографии разделение компонентов осуществляется за счет разницы в растворимости молекул при их прохождении (фильтрации) через слой сорбента;

- в адсорбционной хроматографии – за счет разницы в адсорбируемости молекул, проходящих через слой частиц сорбента, покрытых неподвижной фазой в виде тонкого слоя или поверхностнопривитых радикальных групп;

- в распределительной хроматографии – за счёт различия полярности разделяемых веществ;

- в ионообменной и ионной хроматографии – за счет разницы в способности к обмену ионами с ионообменниками;

Для анализа объектов окружающей среды наиболее широко используют адсорбционный и ионообменный механизм ВЭЖХ.

Метод ВЭЖХ применяется для определения содержания в жидких образцах широкого перечня веществ (в зависимости от типа колонки и детектора). Это могут быть ионы металлов (например, натрий, калий, кальций, магний), ионы неметаллов (хлориды, фториды, бромиды и т.д.), а также сложные органические соединения (биогенные амины, полиароматические углеводороды, гормоны, токсины).

Газовая хроматография (ГХ) – вид хроматографии, в которой подвижной фазой служит газ (пар). В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы различают газоадсорбционную хроматографию (неподвижная фаза - твердое

тело) и газо-жидкостную хроматографию (неподвижная фаза - жидкость, нанесенная тонким слоем на твердый носитель).

Разделение компонентов в газовой хроматографии основано на различии скоростей движения и размывания концентрационных зон, исследуемых веществ, движущихся в потоке газовой фазы относительно слоя неподвижной, причем эти вещества распределены между обеими фазами. Газ-носитель (воздух, N_2 , Ar, CO_2 и др.) должен иметь небольшую вязкость и обеспечивать высокую чувствительность детектирования.

Газовая хроматография – физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов анализируемой смеси между двумя несмешивающимися и движущимися относительно друг друга фазами, где в качестве подвижной фазы выступает газ (газ-носитель), а в качестве неподвижной фазы – твердый сорбент или жидкость, нанесенная на инертный твердый носитель или внутренние стенки колонки.

В зависимости от типа используемой неподвижной фазы газовую хроматографию подразделяют на газоадсорбционную (в зарубежной научной литературе ее принято обозначать как газотвердофазная) и газожидкостную хроматографию. В первом случае неподвижной фазой является твёрдый носитель (силикагель, уголь, оксид алюминия), во втором – жидкость, нанесённая на поверхность инертного носителя.

Газо-жидкостная хроматография – разделение газовой смеси вследствие различной растворимости компонентов пробы в жидкости или различной стабильности образующихся комплексов. Неподвижной фазой служит жидкость, нанесенная на инертный носитель, подвижной – газ.

Разделение основано на различиях в летучести и растворимости (или адсорбируемости) компонентов разделяемой смеси.

Этот метод можно использовать для анализа газообразных, жидких и твёрдых веществ с молекулярной массой меньше 400, которые должны удовлетворять определённым требованиям, главные из которых – летучесть, термостабильность, инертность, лёгкость получения. Этим требованиям в полной мере

удовлетворяют, как правило, органические вещества, поэтому газовую хроматографию широко используют как серийный метод анализа органических соединений.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) – один из современных спектроскопических методов исследования вещества с целью получения его элементного состава. С помощью него могут быть найдены различные элементы от бериллия (Be) до урана (U). Метод РФА основан на сборе и последующем анализе спектра, возникающего при облучении исследуемого материала рентгеновским излучением. При взаимодействии с высокоэнергетичными фотонами атомы вещества переходят в возбуждённое состояние, что проявляется в виде перехода электронов с нижних орбиталей на более высокие энергетические уровни вплоть до ионизации атома. В возбуждённом состоянии атом пребывает крайне малое время, порядка одной микросекунды, после чего возвращается в спокойное положение (основное состояние). При этом электроны с внешних оболочек заполняют образовавшиеся вакантные места, а излишек энергии испускается в виде фотона. При этом каждый атом испускает фотон с энергией строго определённого значения, например, железо при облучении рентгеновскими лучами испускает фотоны $K\alpha = 6,4$ кэВ. Далее соответственно по энергии и количеству квантов судят о строении вещества.

В качестве источника излучения могут использоваться как рентгеновские трубки, так и изотопы каких-либо элементов. Для разных групп элементов используются различные значения силы тока и напряжения на трубке. Для исследования лёгких элементов достаточно напряжения 10 кВ, для средних 20-30 кВ, для тяжелых – 40-50 кВ. Кроме того, при исследовании лёгких элементов большое влияние на спектр оказывает атмосфера, поэтому камеру с образцом либо вакуумируют либо заполняют гелием. После возбуждения спектр регистрируется на специальном детекторе. Чем лучше спектральное разрешение детектора, тем точнее он сможет отделять друг от друга фотоны от разных элементов.

После попадания на детектор фотон преобразовывается в импульс напряжения. По пикам спектра можно качественно

определить, какие элементы присутствуют в образце. Для получения точного количественного содержания необходимо обработать полученный спектр с помощью специальной программы калибровки (количественной градуировки прибора). Калибровочная программа должна быть предварительно создана с использованием стандартных образцов, чей элементный состав точно известен.

Рентгенофлуоресцентный метод широко используется при определении содержания тяжелых металлов в почве, донных отложениях, осадках сточных вод и аэрозолях.

Рентгеноструктурный анализ – метод исследования кристаллической структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения.

Рентгеноструктурный анализ применяется для изучения твёрдых и жидких веществ, кристаллических и аморфных, однако наиболее широко и успешно используется для изучения кристаллических объектов.

Рентгеноструктурный анализ наряду с нейтронографией и электронографией является дифракционным структурным методом. В его основе лежит взаимодействие рентгеновского излучения с электронами вещества, в результате которого возникает дифракция рентгеновских лучей.

Дифракция рентгеновских лучей – рассеяние рентгеновских лучей кристаллами (или молекулами жидкостей и газов), при котором из начального пучка лучей возникают вторичные отклонённые пучки той же длины волны, появившиеся в результате взаимодействия первичных рентгеновских лучей с электронами вещества; направление и интенсивность вторичных пучков зависят от строения рассеивающего объекта.

Разновидности метода:

- метод Лауэ применяется для монокристаллов. Образец облучается пучком с непрерывным спектром, взаимная ориентация пучка и кристалла не меняется. Угловое распределение дифрагированного излучения имеет вид отдельных дифракционных пятен (лауэграмма).

- рентгенодифрактометрический метод.

- метод Дебая — Шеррера (метод порошков) используется для исследования поликристаллов и их смесей. Хаотическая ориентация кристаллов в образце относительно падающего монохроматического пучка превращает дифрагированные пучки в семейство коаксиальных конусов с падающим пучком на оси. Их изображение (дебаеграмма) имеет вид концентрических колец, расположение и интенсивность которых позволяет судить о составе исследуемого вещества.

Рентгеноструктурный анализ применяется для качественного и количественного фазового анализа гетерогенных систем.

Метод *масс-спектрометрического анализа* основан на разделении ионов исследуемого вещества по величинам m/e (отношение массы иона m к его заряду e) и измерении этих величин. Разделение ионов в масс-спектрометрах осуществляется либо статическим, либо динамическим методом.

Статический метод основывается на раздельном или совмещенном в пространстве воздействии на пучок ионов статических электрического и магнитного полей и реализуется в магнитно-секторных приборах. В таких приборах ионы, имеющие разную массу и заряд, при своем движении в зависимости от отношения m/e отклоняются на разный угол.

Динамический метод, основанный на том, что ионы, имеющие различные массы и заряды, двигаются в создаваемом четырьмя электродами переменном электрическом поле по спиральным траекториям разного радиуса, реализуется в «квадрупольных» приборах. В этих приборах ионы с определенным отношением m/e сходятся к оси движения, в то время как траектории других ионов удаляются от нее.

Еще один вариант динамического метода основывается на том, что ионы, обладающие одинаковой кинетической энергией, но разной массой, имеют разные скорости и поэтому проходят равные расстояния за разное время. Этот вариант и реализуется во времяпролетных приборах. Перевод некоторой части исследуемого вещества в ионизированное состояние в масс-спектрометрах производится с помощью ионных источников (за исключением случаев, когда исследуемое вещество уже находится в

ионизированном состоянии). В ионных источниках применяются различные способы ионизации образца, такие как электронный удар, фотоионизация, ионный удар, вакуумный искровой разряд, тлеющий импульсный разряд и др.

Определение концентраций веществ или изотопов в образце производится путем измерения ионных токов разделенных ионов. При этом в качестве детектора используются вторично-электронные умножители или микроканальные пластины. Результаты измерений представляются обычно в виде масс-спектра и в форме таблицы данных.

Широкое применение масс-спектрометрии находит в анализе органических веществ, поскольку обеспечивает идентификацию как относительно простых, так и сложных молекул. Единственное общее требование – молекула должна поддаваться ионизации.

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ВОЗДУХА

В воздушном бассейне находится большое количество неорганических и органических соединений природного и антропогенного происхождения в газообразном и парообразном состоянии в виде жидких и твёрдых аэрозолей. По сравнению с содержанием в природных водах концентрации химических соединений, загрязняющих воздух, значительно меньше и составляют, за исключением основных компонентов – O_2 , N_2 , Ar , CO_2 и паров воды – величины на уровне mg/m^3 и mcg/m^3 . Поэтому определение микропримесей токсических веществ в воздухе требует, как правило, их предварительного концентрирования, которое, в основном, проводят в процессе отбора проб для анализа. Определение основных компонентов атмосферного воздуха, как правило, не проводится, потому что их концентрация над поверхностью Земли является практически постоянной и только при значительном удалении от земной поверхности заметно снижается.

Определить все вещества – загрязнители в атмосферном воздухе или в воздухе производственных помещений практически невозможно. В связи с этим в каждом отдельном случае необходимо выявить главные загрязнители, исходя из характера и количества промышленных и других выбросов в атмосферу и степени их токсичности. Следует иметь в виду, что много химических веществ в воздухе взаимодействуют между собой с образованием новых соединений, которые непосредственно в атмосферу не попадали. Например, SO_2 , который является постоянным компонентом выбросов тепловых электростанций, при взаимодействии с O_2 воздуха и парами воды образует аэрозоль серной кислоты. Диоксид азота при контакте с парами воды образует азотную и азотистую кислоты. Твёрдый аэрозоль хлорида аммония образуется при взаимодействии газообразного аммиака с хлороводородом и т.д. Образование новых соединений вследствие химических, а также фотохимических процессов может мешать концентрированию и определению отдельных ингредиентов в воздухе, что следует учитывать при отборе пробы воздуха и её подготовке для анализа.

ОТБОР ПРОБ ВОЗДУХА

Концентрация токсичных веществ в атмосферном воздухе зависит не только от характера источников загрязнения, но также от метеорологических условий и топографических факторов. При определении мест отбора проб воздуха наиболее существенными факторами, которые следует учитывать, являются промышленные выбросы газов и аэрозолей через дымоходы и мощные вентиляционные системы, а также выхлопные газы автомобилей, направление и скорость ветра. Необходимо учитывать температурную инверсию, барометрическое давление, влажность воздуха, рельеф местности, расстояние от источника загрязнения и его высоту.

В отличие от природных вод, за перемещением и смешением воздушных масс с различным химическим составом следить тяжело, а часто вообще невозможно. Поэтому во время анализа воздуха рекомендуется в любой точке последовательно отбирать не менее 5 проб, определить среднее арифметическое значение содержания исследуемого компонента и провести статистическую обработку (оценку) достоверности полученного результата. Если средний результат окажется статистически недостоверным, то необходимо отобрать дополнительные пробы для анализа.

Способ отбора проб зависит от форм нахождения токсичных примесей в воздухе. Так, некоторые примеси могут быть в воздухе в газообразном состоянии, например, CO_2 , O_3 , NH_3 дивинил и т.д., а другие – в виде паров (ароматические и алифатные углеводные, спирты, органические кислоты, йод, нафталин, фенол и др.) или в форме жидких и твёрдых аэрозолей (серная кислота, оксиды металлов, соли и др.). В некоторых случаях один и тот же ингредиент находится в воздухе в различных формах. Например, такие соединения, как дибутилфталат, капролактамы и др. с высокими температурами кипения могут одновременно образовывать пар и жидкий аэрозоль в зависимости от их содержания в воздухе, летучести и температуры воздуха.

При анализе воздуха пробы отбирают преимущественно аспирационным способом, пропуская воздух через поглощающую систему – жидкие поглотители, твёрдые сорбенты или фильтрующие

материалы. Минимальная концентрация токсиканта, которую можно определить, зависит от чувствительности выбранного метода анализа и объема воздуха, который отбирается для анализа. Аспирация лишнего объема приводит к неоправданным потерям рабочего времени, а недостаточный объем пробы может привести к невозможности выполнения анализа.

При аспирации воздуха через жидкий поглотитель определяемые вещества концентрируются в определенном объеме раствора. При аспирации через твердый сорбент или фильтр отсорбированные токсиканты десорбируют или растворяют фильтр и получают определенный объем аналитического концентрата. Также для анализа можно использовать весь полученный раствор или отбирать из него аликвоту. Оптимальный объем воздуха, м³ для анализа определяют по формуле:

$$v = \frac{a \cdot v_0}{v_n \cdot C \cdot K} \quad (3)$$

где a – нижняя граница определения токсиканта, мг; v_0 – общий объем поглощаемого раствора или раствора после десорбции или растворения фильтра, мл; v_n – объем аликвоты, взятой для анализа, мл; C – ПДК определенного токсиканта, мг/м³; K – коэффициент, который отвечает частям ПДК (1/4, 1/2, 1 ПДК и т.д.)

Во многих методических указаниях для определения токсичных веществ в воздухе приведены объемы воздуха, необходимые для определения 1/2 ПДК.

Объем воздуха, отобранный для анализа, приводят к нормальным условиям (0 °С, 101080 Па) по формуле:

$$v^0 = \frac{273 \cdot \rho \cdot v}{(273+t) \cdot 101080} \quad (4)$$

где v^0 – объем, приведенный к нормальным условиям; v – объем отобранного для анализа воздуха; ρ – атмосферное давление при отборе пробы воздуха, Па; t – температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

Отбор проб воздуха в жидкие поглотители является наиболее простым и эффективным способом анализа парообразных веществ. При этом определяемые компоненты растворяются или вступают в

химическое взаимодействие с реагентами, которые содержатся в поглощающей среде (хемосорбция). Правильный выбор поглощающей среды позволяет также избирательно определять вещества в их смеси. Например, при анализе воздуха на содержание CO_2 и CO можно селективно хемосорбировать CO_2 раствором щелочи.

Отбор проб в растворы выполняют путём аспирации воздуха через поглотительную посуду (абсорбер), которая заполнена определённым растворителем – водой, кислотой, щелочью, спиртом и др. в зависимости от физических и химических свойств определяемых компонентов. Быстрота (скорость) пропускания воздуха через абсорбер может изменяться в широких пределах – от 0,1 до 100 л/мин., но при этом она должна быть такой, чтобы обеспечить полное поглощение определяемых веществ.

При физической абсорбции, когда определяемые газообразные или парообразные вещества растворяются в поглотительной среде, не вступая с ней в химическое взаимодействие, важно обеспечить максимальную поверхность контакта двух фаз – газообразной (парообразной) и жидкой. Это достигается специальной конструкцией абсорбентов, в которых воздух пропускается через пористые фильтры, в результате чего увеличивается поверхность контакта воздуха с жидкостью.

Более эффективным является поглощение, которое базируется на хемосорбции. Например, для поглощения аммиака и аминов используют разбавленную серную кислоту, а для поглощения фенолов – раствор щелочи или гидрокарбоната натрия и т.д. Однако во всех случаях полноту адсорбции необходимо контролировать, пропуская пробу воздуха через 2 или больше абсорберов и определяя в каждом из них исследуемый компонент.

Жидкие поглощающие среды малоэффективны или вообще являются непригодными при анализе воздуха, в котором определяемые вещества находятся в виде твердых аэрозолей. Они малоэффективны также при необходимости отбора большого объема воздуха, вследствие обветривания раствора и связанных с этим потерь определяемых веществ.

Отбор проб воздуха на твердые адсорбенты дает возможность значительно увеличить объем пробы и скорость ее пропускания и за короткое время накапливать достаточное для анализа количество определяемых веществ. Твердые адсорбенты дают возможность также выборочно сорбировать одни вещества в присутствии других и являются удобными при транспортировке и хранении отобранных проб.

Отбор проб воздуха *на фильтры* используется в основном при анализе твердых аэрозолей. Некоторые марки таких фильтров задерживают лишь аэрозоли и пропускают через себя парообразные вещества, т.е. могут быть использованы для доказательства наличия или отсутствия в воздухе паров токсичных веществ. Для селективного улавливания органических соединений с различной молекулярной массой используют специальные мембранные фильтры с различными размерами пор.

При отборе проб воздуха для анализа следует обратить внимание на наиболее существенные источники ошибок, которые в дальнейшем анализе невозможно исправить. Так, если содержание газопаровоздушных токсичных веществ в воздухе значительное и есть возможность их определить методом газовой хроматографии без концентрирования, тогда пробы для анализа отбирают с помощью стеклянных шприцов, газовых пипеток, мешков с полимерных пленок, резиновых камер и др. При этом возможны значительные потери определяемых компонентов вследствие нарушения герметичности пробоотборных устройств и сорбции микрокомпонентов на внутренней поверхности емкости, в которой содержится проба. Например, при наличии в 100 см^3 воздуха от 20 до 100 мкг бензина (углеводы $\text{C}_5 - \text{C}_9$), 1 см^2 стеклянной поверхности при комнатной температуре сорбирует от 8 до 18 мкг бензина. В таких случаях ошибка при отборе воздуха может быть уменьшена «промыванием» пробоотборной емкости исследуемым воздухом до установления равновесия в разделении определяемого компонента между воздухом и поверхностью сорбции или определением допустимой продолжительности сохранения пробы, на протяжении которой сорбцией можно пренебречь.

При отборе проб воздуха путем аспирации через жидкие поглощающие среды или через трубки, заполненные твердым адсорбентом, наиболее важными факторами, которые могут привести к ошибке, являются следующие:

- неправильное определение объема пробы воздуха вследствие механического износа некоторых узлов пробоотборного устройства (ротаметра);

- пренебрежение агрегатным состоянием определяемого компонента. Например, для улавливания твердых аэрозолей непригодны жидкие поглотители, из-за того, что во время контакта жидкой и твердой фаз последняя не успевает полностью раствориться;

- полнота поглощения определяемых компонентов зависит от скорости и продолжительности аспирации воздуха через жидкие или твердые сорбенты. При скорости аспирации, которая превышает скорость сорбции, возможна потеря некоторой части определяемого компонента, который не успел сорбироваться. Если же через сорбент пропускать, хотя и произвольно, большое количество воздуха на протяжении продолжительного времени, то может не хватить емкости сорбента, что тоже приведет к частичной потере определяемых компонентов. Поэтому пробы воздуха отбирают через несколько последовательно соединенных между собой абсорбентов или сорбционных трубок и контролируют в них содержание определяемых компонентов;

- влияние посторонних примесей, особенно паров воды, окислителей и восстановителей на свойства сорбента или определяемого вещества. Например, полярный характер поверхности силикагеля не дает возможности использовать этот сорбент для отбора проб воздуха во время дождя, из-за того, что сорбционная вода может мешать улавливанию компонентов, которые необходимо определить.

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ПОЧВ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Химические ингредиенты, которые входят в состав почв и донных отложений с точки зрения их аналитического определения можно разделить на 3 группы. К *первой* группе принадлежат компоненты, которые составляют основную минеральную часть этих объектов, а также углерод и азот органических соединений. Для их определения твердую пробу необходимо полностью перевести в раствор. *Вторую* группу ингредиентов составляют биологически активные и доступные для растений компоненты, которые извлекают из почв и донных отложений действием определенных растворителей. К *третьей* группе относятся неорганические и органические токсичные вещества, которые являются антропогенными загрязнителями почв и донных отложений. Для определения этих соединений их также переводят в растворенное состояние обработкой специальными растворителями. При этом необходимо учитывать то, что один и тот же ингредиент может одновременно входить в разные группы. Например, некоторая часть ионов Са или другого металла (микроэлемента) входит в состав практически нерастворимых в воде соединений, однако другая часть вступает в обмен с другими ионами и переходит в раствор, т.е. является биологически активной формой. Исходя из этого, способ подготовки и обработки проб почв и донных отложений зависит от целей анализа и может привести к получению разных результатов при определении одного и того же ингредиента в определенном объекте. Например, валовое содержание многих химических ингредиентов в почвах и донных отложениях, как правило, превышает содержание доступных для растений форм этих ингредиентов.

ОТБОР ПРОБ И ИХ ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

В отличие от природных вод и воздуха химический состав почв и донных отложений является наиболее стабильным во времени и в пространстве, особенно по содержанию в них основных компонентов. Исходя из этого, нет необходимости для определения таких компонентов часто отбирать пробы во многих местах. Однако содержание в почвах и донных отложениях доступных для употребления растениями этих форм является более лабильным и может значительно изменяться во времени и пространстве, в частности на различных участках поверхности и на различных глубинах. Поэтому для определения этих компонентов пробы отбирают с большего количества мест на поверхности и с разных глубин.

Для отбора и хранения проб используют стеклянные (пластиковые) емкости или полиэтиленовые пакеты.

При необходимости определения летучих органических соединений пробы отбирают в герметично закрывающиеся стеклянные емкости. При необходимости определения веществ, неустойчивых под воздействием света (например, цианидов), пробы отбирают в емкости из темного стекла.

Посуда для отбора проб должна быть химически чистой. Стенки посуды осторожно смачивают 10 % раствором азотной кислоты и оставляют на 2-3 часа, затем посуду тщательно промывают водопроводной водой, нейтрализуют 2 % раствором бикарбоната натрия и промывают 3-4 раза дистиллированной водой.

Для мытья посуды не разрешается пользоваться хромовой смесью, синтетическими поверхностно-активными веществами и органическими растворителями.

При отборе проб в полиэтиленовые пакеты не допускается их повторное использование для отбора проб.

Почвы и грунты отбирают, транспортируют и хранят в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.4.4.02-84 «Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа», ГОСТ 28168-89 «Почвы. Отбор проб», ГОСТ 12071-84 «Грунты. Отбор, упаковка,

транспортирование и хранение образцов», ГОСТ 27753.1-88 «Грунты тепличные. Методы отбора проб».

Необходимым условием отбора проб почв (грунтов) является их предохранение от вторичного загрязнения (в том числе атмосферными осадками) на всех этапах отбора проб.

Пробы почв (грунтов) в воздушно-сухом состоянии хранят в закрытой таре из химически нейтрального материала. Пробы почв (грунтов) не консервируют.

Отбираемая проба донных отложений должна характеризовать водный объект или определенную часть его за определенный промежуток времени.

Для оценки динамики содержания загрязняющих веществ пробы отбираются в разное время года (не реже одного раза в квартал).

Отбор проб донных отложений водных объектов проводят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность».

Отбор проб послойно, особенно с глубины, важен, так как многие химические вещества по своим физико-химическим характеристикам могут находиться, как только в верхнем слое ила (осадка), так и только в нижнем. Поэтому отбор проб необходимо проводить до конечной глубины. Если толщина донных отложений не превышает 0,5 м, точечные пробы отбирают в одном слое.

Для определения антропогенных загрязнителей пробы почв и донных отложений отбирают в районах наиболее интенсивного загрязнения. Необходимо иметь в виду, что антропогенное загрязнение часто имеет мозаичный характер и поэтому наиболее загрязненные места выявляют специальными исследованиями.

Отобранную для анализа почву высушивают на воздухе на протяжении нескольких суток. Донные отложения отбирают с помощью специальных устройств – грунтоотборников, отделяют от них воду фильтрацией под вакуумом и высушивают на воздухе, как и почвы. Высушивание способствует остановке микробиологических процессов, которые приводят к изменению содержания биогенных элементов и органических соединений.

Воздушносухие образцы можно легко просеять через специальные сита при подготовке пробы к анализу. Сухие образцы можно также хорошо перемешать с целью отбора средней пробы. Однако необходимо учитывать, что при высушивании меняется рН, гидролитическая кислотность, содержание закисного железа и доступных для растений соединений азота, фосфора и т.д. Исходя из этого, при специальных исследованиях анализируют свежую отобранную почву или свежие донные отложения.

Подготовка пробы к анализу. Воздушносухую почву или донные отложения массой 600 – 750 г размешивают на чистой бумаге и удаляют корни растений, камни и другие включения. Большие грудки почвы растирают в фарфоровой ступке и перемешивают с основной массой.

Среднюю пробу готовят к анализу способом квартования. Для этого тщательно перемешивают пробу, размещают на чистой бумаге в виде квадрата и шпателем делят по диагонали на 4 равные части. Две противоположные части объединяют и из них отбирают пробы для анализа, а др. две высыпают в коробку, закрывают и сберегают для повторных возможных анализов.

Для получения однородных образцов, среднюю пробу перед анализом просеивают сквозь сито с диаметром отверстий 0,25 мм. Частицы, оставшиеся на сите, растирают в ступке и вновь просеивают. Просеивание через почвенные сита необходимо проводить с закрытой крышкой и открывать ее не раньше, чем через 2 – 3 мин. после завершения просеивания, для осаждения пыли, и чтобы не потерять наиболее активную часть почв и донных отложений – илистой фракции. Такую подготовку средней пробы выполняют для проведения валового анализа. При подготовке почв или донных отложений для получения вытяжки достаточно просеять пробу через сито с диаметром отверстий 1 мм.

Для отбора *лабораторной пробы* просеянную среднюю пробу размешивают на листе чистой бумаги, перемешивают и раскладывают слоем толщиной ~ 0,5 см. Потом делят шпателем на маленькие квадраты и отбирают ложкой или шпателем из каждого квадрата или через одну небольшую порцию образца и тщательно

перемешивают. Для анализа необходимо отобрать 5-6 г мелко растертой и хорошо перемешанной пробы.

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ АНАЛИЗА

Анализ почв и донных отложений включает следующие основные этапы: определение валового состава, катионообменной (поглотительной) емкости, доступных для растений форм азота, фосфора и калия (NPK), микроэлементов, подвижных форм кремниевой кислоты и полуторных оксидов, анализ водной вытяжки и определение антропогенных загрязнений.

Валовый анализ включает комплекс определений, которые дают возможность установить элементарный состав почв и донных отложений, т.е. общее содержание в них химических элементов. К этой группе показателей входит также гигроскопическая вода.

Для установления валового состава определяют следующие компоненты: гигроскопическую воду, состав минеральной части, который выражают содержанием SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , CaO , MgO , SO_3 , P_2O_5 , K_2O и Na_2O , а также C и N органических соединений. В карбонатных почвах определяют CO_2 карбонатов (неорганический углерод). Интегральной характеристикой валового состава почв и донных отложений являются также потери при прокаливании (ППП), которые характеризуют суммарное содержание химически связанной воды, карбонатов и органических соединений, которые разлагаются при высокой температуре.

Определения гигроскопической воды, PPP, C и N, CO_2 карбонатов и минеральной части проводят с отдельных навесок.

Катионообменная (поглотительная) способность почв и донных отложений играет важную роль в корневом питании растений. Она включает определение обменных катионов, емкости поглощения, солонцеватости и кислотности.

Основные закономерности ионного обмена почв и донных отложений такие:

- поглощенный катион можно вытеснить другим катионом;
- катионный обмен в растворах минеральных солей происходит быстро и в эквивалентных количествах;

- при повышении (увеличении) концентрации катиона – вытеснителя увеличивается количество вытесненных ионов, но не пропорционально концентрации ионов – вытеснителей;

- способность почв (донных отложений) поглощать разные катионы увеличивается по мере увеличения величины заряда катиона и его атомной массы: $\text{Na}_{23}^{+} < (\text{NH}_4^{+})_{18} < \text{K}_{39}^{+} < \text{Mg}_{27}^{2+} < \text{Ca}_{40}^{2+} < \text{Al}_{27}^{3+} < \text{Fe}_{59}^{3+}$.

Особенное место в катионообменном ряду занимают ионы водорода, которые поглощаются лучше, чем другие одно- и двузарядные катионы. Наименьшую энергию сродства имеет ион Na^{+} , и поэтому его соли вытесняют из почв и донных отложений меньшее количество обменных катионов, чем соли аммония при одинаковых концентрационных условиях. В результате содержание обменных катионов определяют с использованием аммонийных вытяжек.

Результаты определения катионообменной (поглотительной) способности почв и донных отложений выражают в молях эквивалентов на 100 г образца.

Группу *микроэлементов*, которые наиболее часто определяют в почвах и донных отложениях составляют такие биометаллы как Mn, Cu, Zn, Co, Mo и В. В зависимости от целей исследования анализ проводят на общее содержание микроэлементов после полного растворения пробы или на содержание подвижных, доступных для растений форм элементов в кислотных или буферных вытяжках.

Анализ *водной вытяжки* дает информацию о содержании в почвах водорастворимых веществ. В водных вытяжках из почв определяют те же ингредиенты, что и в природных водах – рН, солевые компоненты, биогенные элементы, микроэлементы и С (углерод) органических соединений. Иногда определяют также перманганатную окисляемость водных вытяжек.

Антропогенные загрязнители определяют в пробах почв, которые отбирают в районах промышленных, с/х, коммунально-бытовых и транспортных источников загрязнения. Донные отложения отбирают в местах сброса сточных вод и в местах, куда переносятся отложения с течением воды. Особое внимание следует

обратить на определения радионуклидов в почвах и донных отложениях вблизи атомных электростанций, в частности после возникновения на них аварийных ситуаций.

При загрязнении почв и донных отложений летучими или химически нестойкими соединениями пробы кладут в стеклянные емкости и герметично закрывают. Из неорганических загрязнений чаще всего определяют такие металлы, как Hg, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, и Mn, а также нитраты, фосфаты, фториды и сульфаты, а из органических – ароматические углеводы (бензин, бензол, стирол), пестициды и ПАВы.

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

Пробы могут быть *простыми* и *смешанными*. Простые пробы получают одноразовым отбором такого объема воды, какой необходим для анализа. Анализируя такие пробы, устанавливают химический состав воды в конкретном месте и на время отбора пробы.

Смешанные пробы представляют собой смесь простых проб, которые отобраны одновременно в разных местах исследуемого водного объекта или в одном месте через различные промежутки времени. Такие пробы характеризуют средний химический состав воды данного объекта в пространстве или за определенный промежуток времени. Если все эти места отбора проб являются равноценными с точки зрения формирования химического состава воды и в месте отбора наблюдается установившаяся скорость течения, то смешанную пробу получают сливанием равных объемов простых проб, которые отбираются одновременно в разных местах или в одном месте через различные промежутки времени.

Если указанные условия не выполняются, то готовят так называемую среднюю пропорциональную пробу смешением разных объемов простых проб.

Смешанные пробы нельзя отбирать для определения таких показателей, которые быстро меняются со временем, например, для растворенных газов, Eh, мутности и т.д.

Отбор проб воды может быть *одноразовым* (нерегулярным) или *серийным* (регулярным).

Одноразовый отбор используют в основном только при анализах глубинных подземных вод, химический состав которых является достаточно стабильным со временем, в пространстве и по глубине. Одноразовый отбор используют также для периодического контроля качества воды природного водного объекта, для которого раньше были изучены закономерности смены концентраций определяемых ингредиентов и цель анализа состоит лишь в выявлении возможных отклонений от установленных закономерностей.

Надежную и достоверную информацию о химическом составе природных вод получают при серийном отборе проб,

которые согласуются между собой с учетом места и времени отбора. Наиболее распространенные варианты серийного отбора проб следующие:

- *зональный* отбор, при котором пробы воды отбирают по определенной схеме и с разных глубин в разных местах водного объекта. Анализ таких проб дает возможность выявить закономерность изменения химического состава воды в пространстве;
- отбор проб через определенные *промежутки времени*, в частности, сезоны, декады, сутки и часы с целью выявления качества изменения качества воды со временем;
- согласованные пробы, которые отбирают в различных местах по течению реки или сточных вод с учетом времени прохождения воды от одного пункта к другому. На основании анализа таких проб можно оценить направление и интенсивность протекания физических, физико-химических и биологических процессов, которые вызывают изменение химического состава воды. Эти процессы могут приводить к так называемому самоочищению или самозагрязнению природных вод.

Необходимый *объем пробы воды* для анализа рассчитывают, исходя из количества определяемых ингредиентов, чувствительности выбранных методов анализа и особенностей подготовки пробы для анализа. Так, для определения основных неорганических ингредиентов и некоторых показателей органического вещества ($X_{ПК}$, $C_{орг}$, $N_{орг}$) в трех повторениях достаточно иметь 1,5-2 л пробы воды. Однако, для полного химического анализа, особенно для определения содержания неорганических и органических микрокомпонентов, объем пробы воды должен быть значительно большим.

Пробы воды отбирают в тщательно промытую стеклянную или полиэтиленовую посуду емкостью 2-3 л и более, в зависимости от цели анализа. Посуда должна тщательно закрываться. Для отбора проб с больших глубин используются специальные приспособления, так называемые батометры.

Консервация проб воды имеет целью сберечь их физические свойства и химический состав в таком состоянии, в каком они были

в момент отбора пробы. Консервацию проводят в тех случаях, когда нет возможности выполнить анализ на месте отбора пробы. Однако, необходимо помнить, что консервация проб воды не может полностью предотвратить изменение их химического состава, обусловленное протеканием в воде разнообразных физико-химических и биологических процессов. В связи с этим определение физических свойств и химического состава законсервированных проб желательно проводить на следующий день, но не позже, чем на третий день после отбора пробы воды.

Универсального метода консервации водных проб нет, поэтому часто для определения различных ингредиентов отбирают отдельные пробы воды и по-разному их консервируют.

Пробы воды *не консервируют* или их нельзя консервировать при определении многих показателей: температуры, E_h , CO_2 , HCO_3^- , кислотности, щелочности, сульфидов, озона, хлора; растворенного кислорода (фиксируется сразу); вкуса, запаха, цветности (2 часа); биохимического употребления кислорода (сутки при $3-4^0$ C); взвесей, мутности, прозрачности, удельной электропроводности, рН.

Основные способы консервации связаны в основном с химическими свойствами определяемого ингредиента. Например, для определения общего содержания Fe пробу консервируют, добавляют 25 мл концентрированной HNO_3 на 1 л воды. При этом гидроксиды и др. малорастворимые соединения Fe (II,III), а также их комплексы с органическими веществами природных вод разлагаются и все формы Fe переходят в аква-ионы Fe^{3+} . Если необходимо отдельно определить содержание железа (II) и железа (III), то пробу воды консервируют смесью уксусной кислоты с уксуснокислым натрием и хранят, не допуская контакта с воздухом.

Для транспортировки пробы воды отбирают в стеклянную или полиэтиленовую посуду с пробками и герметично закрывают. Необходимо следить за тем, чтобы под пробкой не оставались пузырьки воздуха. Пробы воды желательно хранить в холодильнике при температуре $3-4^0$ C. Анализировать пробы начинают после того, когда их температура сравняется с комнатной.

В природных и сточных водах всегда содержатся растворенные и нерастворенные вещества. Поэтому определение

концентрации многих химических ингредиентов в нефilterованной и filterованной воде дает разные результаты. Это особенно касается соединений ионов металлов, потому что они в значительной степени сорбируются на взвесах и коллоидных частицах. Поэтому часто возникает необходимость определить не только общее содержание определённых ингредиентов, а раздельное в взвесах, в коллоидном и в растворённом в воде состоянии. Например, установлено, что токсичность воды р. Дунай, которая является сильно мутной, почти полностью исчезает, если воду профильтровать. Это обусловлено сорбцией соединений токсичных металлов, таких как Hg, Cd, Pb, Cr и др. на взвесах и коллоидных частицах.

Для выделения взвесей из природных вод применяют отстаивание проб воды, фильтрацию, центрифугирование и ультрафильтрацию (мембранная фильтрация). Наиболее распространены два последних метода. Фильтрация через мембранные фильтры с диаметром пор 300-500 нм (0,3-0,5 мк) или центрифугирование в течение 20-30 мин при 7-8 тыс. об/мин обеспечивает практически полное выделение взвесей.

Что касается выделения коллоидов, которые также являются хорошими сорбентами, нет единой точки зрения. Некоторые исследователи относят к коллоидам частицы размером 1-200 нм, другие – частицы, которые задерживаются на ультрафильтрах с диаметром пор 20-25 или 4-17 нм.

Однозначное решение этой проблемы невозможно из-за того, что коллоидные свойства диспергированных в водной среде частичек обусловлены не только размерами, но также их структурой и химическими свойствами, которые влияют на их гидрофильность. Поэтому рациональным является такой подход, который объединяет две характеристики коллоидных и истинно растворённых высокомолекулярных веществ – их размеры и молекулярную массу.

Согласно этого подхода к взвесям относят частицы, размер которых превышает 300 нм. Их можно выделить фильтрацией природной воды через мембранный фильтр с диаметром пор 300-500 нм. В гидрохимической практике для этого рекомендуют использовать ультрафильтры с диаметром пор 450 нм.

К коллоидным отнесены диспергированные в воде частицы, размеры которых колеблются в пределах 5-500 нм. Очевидно, что взвеси и коллоиды можно выделить вместе фильтрованием пробы воды через мембранный фильтр с диаметром пор 5-10 нм.

Наконец, истинно растворённые соединения можно характеризовать их молекулярной массой до 300 тысяч или размерами, не превышающими 5-15 нм.

Содержание определённого химического ингредиента во взвесах, в коллоидной форме и в истинно растворённом в воде состоянии определяют следующим образом. Вначале пробу воды обрабатывают кислотой или другим реагентом для перевода всех форм определяемого ингредиента в истинно растворённое состояние и определяют его общую концентрацию $C_{\text{общ}}$. Потом другую порцию этой же воды фильтруют через мембранный фильтр с размером пор 450 нм и в фильтрате определяют концентрацию C_1 . Наконец, третью порцию воды фильтруют через мембранный фильтр с размером пор 10 нм и в фильтрате определяют C_2 . Концентрацию определяемого ингредиента в каждой форме определяют по формулам:

$$C_{\text{взвес}} = C_{\text{общ}} - C_1 \quad (5)$$

$$C_{\text{колоид}} = C_1 - C_2 \quad (6)$$

$$C_{\text{раств}} = C_2 \quad (7)$$

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИКРОКОМПОНЕНТОВ

Концентрирование микропримесей неорганических и органических соединений целесообразно проводить после предварительной фильтрации воды или центрифугирования, чтобы избавиться от нерастворённых соединений.

Для концентрирования микрокомпонентов используют 2 группы методов.

К *первой* из них принадлежит выпаривание и вымораживание, которые приводят к уменьшению общего объема пробы воды и, как следствие, к увеличению концентрации всех ингредиентов.

Общий недостаток этих методов заключается в том, что при значительной концентрации главных ионов они выпадают в осадок в виде солей, например, CaCO_3 , CaSO_4 и т.д. При этом на поверхности осадка способны сорбироваться органические и неорганические микропримеси, вследствие чего химический состав и содержание растворённых компонентов изменяется.

При выпаривании пробы воды из неё могут выделяться не только осадки солевых компонентов, но и отгоняться летучие органические соединения. Установлено, например, что в период цветения днепровской воды, когда она насыщена органическими соединениями, результаты определения химического употребления O_2 в кипяченной в течение 15-20 мин воды могут быть на 30-40 % меньше от результатов анализа некипяченной пробы воды, т.е. выпаривание природной воды с целью концентрирования микропримесей может изменять её химический состав, особенно концентрацию лёгких органических веществ.

Метод вымораживания с целью концентрирования в меньшей степени влияет на химический состав пробы воды. Вымораживать воду можно в холодильнике. Следует иметь в виду, что при вымораживании определённое количество растворённых в природной воде веществ переходит в фазу льда, причём чем больше степень концентрирования, тем более значительные потери концентрата. Поэтому вымораживать пробу воды с уменьшением её объема более чем в 8-10 раз не рекомендуется.

Ко *второй* группе принадлежат методы концентрирования, которые базируются на экстракции, сорбции, соосаждении или электрохимическом выделении микрокомпонентов без изменения общего объема пробы воды. Эти методы позволяют не только концентрировать микрокомпоненты, но также отделять их от матрицы и веществ, которые мешают анализу, поэтому они являются более эффективными в сравнении с выпариванием и вымораживанием.

Экстракционное концентрирование состоит в том, что определённый объем природной воды ($v_{\text{вод.}}$) энергично взбалтывают в делительной лейке с меньшим объёмом органического растворителя, который практически не смешивается с водой, до установления равновесия. Конечно, для этого необходимо не более 3-5 минут. Микрокомпоненты в виде органических соединений или комплексов ионов металлов, которые в безводном растворителе растворяются лучше, чем в воде, переходят в органическую фазу.

Экстракционное концентрирование применяют в основном для извлечения из природной воды органических соединений и ионов металлов в виде их комплексов с органическими лигандами. Эти ингредиенты можно потом определить непосредственно как в экстракте, так и после реэкстракции в водной среде.

Сорбционное концентрирование проводят на молекулярных и ионообменных сорбентах в статических или динамических условиях. При концентрировании в статических условиях к пробе природной воды добавляют определённое количество сорбента и выдерживают в течение 20-30 минут при интенсивном перемешивании.

Среди молекулярных сорбентов чаще всего используют силикагель, оксид алюминия или активированный уголь. Для сорбции катионов и анионов используют соответственно иониты – катиониты и аниониты.

После практически полной сорбции микрокомпонентов из большого объёма воды сорбент отделяют фильтрованием и обрабатывают его малым объёмом раствора соответствующего реагента для десорбции. Степень или кратность концентрирования

приравняется к отношению объема воды к объему раствора, который проводилась десорбция.

Зачастую сорбционное концентрирование целесообразно проводить на сорбционных колонках, т.е. в динамических условиях. После сорбции ионов микрокомпонентов из большого объема воды их легко десорбировать промыванием катионита концентрированной кислотой или анионита раствором щёлочи. Это обеспечивает практически полное извлечение микрокомпонентов из колонки.

Соосаждение применяют в основном для концентрирования микроколичеств ионов металлов. Соосаждение – это процесс захвата микропримесей ионов определённым осадителем в условиях, когда эти ионы сами не образуют малорастворимых соединений. Например, при осаждении сульфата бария с осадителями соосаждается незначительное количество нитрата бария, хотя он является хорошо растворимым соединением; при осаждении гидроксида железа (III) избытком аммиака в присутствии меди к фазе осадка переходит определённое количество ионов Cu^{2+} , хотя они в условиях осаждения образуют хорошо растворимый аммиачный комплекс и т.д. Механизм соосаждения чаще всего заключается в адсорбции или оклюзии микродобавок твёрдой фазой осадка, который называется коллектором.

Инверсионная вольтамперометрия с нагромождением является эффективным методом концентрирования и определения микроколичеств металлов в природных водах. Концентрирование ионов металлов осуществляется предварительным электролизом на висящем ртутном точечном электроде (стационарный ртутный электрод) или на твердых электродах (графитовый, ртутно-графитовый, стеклоуглеродный, платиновый, ртутно-серебряный и др.). Электролиз проводят при интенсивном перемешивании раствора в течение 30-40 минут при потенциале катода значительно более объемном, чем потенциалы полярографических полуволн определяемых ионов металлов. При этом достигается практически полное выделение и концентрирование на катоде ионов определяемых элементов в виде атомов нулевой степени окисления, твёрдых растворов, химических или интерметаллических

соединений и т.д. После окончания концентрирования проводят электрохимическое (анодное) растворение концентрата выделенных металлов с поверхности электрода путём постепенного наложения на электрод сменного потенциала и регистрируют вольтамперную зависимость. На полярограмме « $I_{\text{диф}} - E$ » появляются минимумы, потенциалы которых качественно характеризуют природу металла, а глубина минимумов пропорциональна их концентрации. Таким образом, инверсионная вольтамперометрия является одновременно методом концентрирования и качественного определения преимущественно полярографически активных ионов металлов и позволяет проводить многоэлементный анализ.

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

а) основная литература

1. Экологический мониторинг природных сред: Учебное пособие / В.М.Калинин, Н.Е.Рязанова - М.: НИЦ ИНФРА-М, 2015. - 203 с.
2. Экологический мониторинг и экологическая экспертиза: Учебное пособие / М.Г. Ясовеев и др.; Под ред. проф. М.Г. Ясовеева. - М.: НИЦ ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2015.
3. Стандарты качества окружающей среды: Учебное пособие / Н.С. Шевцова, Ю.Л. Шевцов, Н.Л. Бацукова; Под ред. М.Г. Ясовеева - М.: НИЦ ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2015. - 156 с.
4. *Гридэ, Т.Е.* Промышленная экология : учебное пособие / Т.Е. Гридэл, Б.Р. Алленби; пер. С.Э. Шмелев. - Москва : Юнити-Дана, 2015. - 526 с.
5. Экология: Учебник / Потапов А.Д., 2-е изд., испр. и доп. - М.: НИЦ ИНФРА-М, 2016. - 528 с

б) дополнительная литература

1. *Вартанов А.З.* Методы и приборы контроля окружающей среды и экологический мониторинг [Электронный ресурс] : учеб.-метод. пособие / А.З. Вартанов, А.Д. Рубан, В.Л. Шкуратник. — Электрон. дан. — Москва : Горная книга, 2009. — 640 с.
2. Экологический мониторинг водных объектов : учеб. пособие / И.О. Тихонова, Н.Е. Кручинина, А.В. Десятов. — М. : ФОРУМ : ИНФРА-М, 2017. — 152 с.
3. Экологический мониторинг атмосферы: Учебное пособие / И.О. Тихонова, В.В. Тарасов, Н.Е. Кручинина. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Форум: НИЦ ИНФРА-М, 2014. - 136 с

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Общая схема анализа и основные этапы	4
Характеристика методов анализа	8
Особенности анализа воздуха.....	27
Отбор проб воздуха	28
Особенности анализа почв и донных отложений	33
Отбор проб и их подготовка к анализу	34
Основные этапы анализа	37
Особенности анализа природной воды	40
Концентрирование микрокомпонентов	45
Рекомендуемый библиографический список	49

**МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ КОНТРОЛЯ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ**

*Методические указания к практическим работам
для студентов бакалавриата направления 05.03.06*

Сост.: *В.А. Матвеева, А.С. Данилов*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой
геоэкологии

Ответственный за выпуск *А.С. Данилов*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 01.02.2019. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 2,9. Усл.кр.-отт. 2,9. Уч.-изд.л. 2,6. Тираж 100 экз. Заказ 61. С 29.

Санкт-Петербургский горный университет
РИЦ Санкт-Петербургского горного университета
Адрес университета и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2