## МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М. В. ЛОМОНОСОВА

## МЕТОДЫ ЛАБОРАТОРНЫХ И ПОЛЕВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Под редакцией М. В. Слипенчука

Третье издание, исправленное и дополненное УДК 504.064 ББК 43.4 М54

**Рецензенты:** д-р биол. наук С. А. Остроумов д-р геогр. наук Е. И. Голубева

Печатается по решению Ученого Совета географического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова

М54 МЕТОДЫ ЛАБОРАТОРНЫХ И ПОЛЕВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ: Учебно-методическое пособие / Горшкова О.М., Горецкая А. Г., Корешкова Т.Н., Краснушкин А. В., Марголина И. Л., Потапов А. А., Пращикина Е. М., Шкиль А.Н.; Под ред. М. В. Слипенчука. 3-е изд., испр. и доп. М.: Географический факультет МГУ, 2015. 220 с.

ISBM 978-5-89575-237-1

ISBM 978-5-89575-237-1

Учебное пособие посвящено контролю качества объектов окружающей среды в полевых условиях, биоиндикации загрязнения и лабораторным методам анализа. Представлены методики: определения общей жесткости, кальция, магния и общей щелочности, минерального и общего растворенного фосфора и минеральных форм азота, растворенного кислорода по Винклеру, цветности, перманганатной окисляемости, растворенного органического углерода, коллоидной формы органического вещества, суммы углеводородов (нефтепродуктов), хлоридов, фторидов, катионов калия и натрия, суммы металлов (цинка, меди и свинца), железа, рН, общей минерализации и температуры портативными приборами, ионоселективными электродами, объемным анализом, специальными методами концентрирования и анализа растворенного органического вещества и спектрофотометрией. Описано определение фенола и формальдегида в воздухе жилых, производственных помещений и на улице. Физические методы определения радиоактивности, уровня шума и магнитного поля промышленной частоты в городской среде проиллюстрированы примерами.

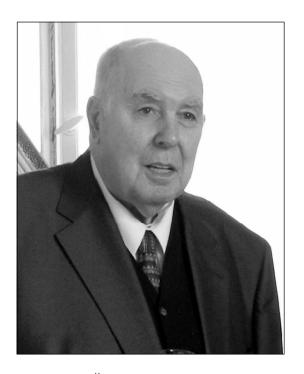
Для студентов географического факультета, специализирующихся в области экологии и рационального природопользования, для специалистов, занимающихся мониторингом и оценкой состояния компонентов окружающей среды в условиях стационарных и мобильных экоаналитических лабораторий.

УДК 504.064 ББК 43.4

©Коллектив авторов, 2015

© Географический факультет МГУ, 2015

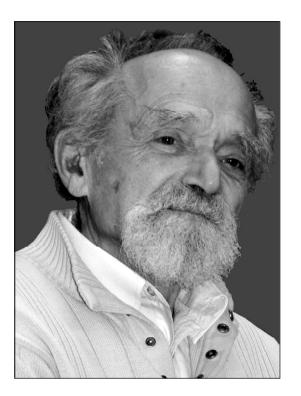
Памяти члена-корреспондента РАН, профессора Андрея Петровича Капицы и ведущего научного сотрудника Анатолия Всеволодовича Краснушкина посвящается



АНДРЕЙ ПЕТРОВИЧ КАПИЦА 1931–2011

Выдающийся ученый в области физической географии, геоморфологии и гляциологии Антарктиды, талантливый педагог и организатор науки, известный специалист в области рационального природопользования и географического прогноза, как в России, так и во всем мире. Доктор географических наук, чл.-корр. РАН, профессор, Почетный полярник (1957), Отличник аэрофлота (1966), лауреат Государственной премии (1972), премии им. Д. Н. Анучи-

на (1972), Заслуженный профессор МГУ (1996), Почетный работник высшего профессионального образования (2001), Заслуженный деятель науки Российской Федерации (2002), основатель и заведующий кафедрой рационального природопользования географического факультета МГУ (1987–2011). Участвовал в четырех Советских Антарктических экспедициях 1955–1964 гг. В 1966–1970 гг. был деканом географического факультета МГУ. В 1967–69гг. – возглавлял Восточно-Африканскую Комплексную экспедицию по изучению рифтовых зон Африки. В 1970 г. – избран членом-корреспондентом АН СССР и назначен Председателем Президиума Дальневосточного Научного Центра АН СССР и Членом Президиума АН СССР. В 1972 г. создал во Владивостоке Тихоокеанский институт географии ДВНЦ АН СССР и стал его первым директором. Является одним из авторов крупнейшего в XX веке географического открытия – в Антарктиде, в районе станции Восток, им обнаружено подледное озеро. Одним из первых подверг сомнению антропогенное происхождение «парникового эффекта» и озоновых «дыр». В дальнейшем под его руководством была подтверждена гипотеза о естественном происхождении Антарктической озоновой аномалии. В 1987 г. Андреем Петровичем на географическом факультете МГУ была создана кафедра рационального природопользования, ставшая базой, на основе которой сформировалась новая научная школа географического природопользования.



АНАТОЛИЙ ВСЕВОЛОДОВИЧ КРАСНУШКИН 1931–2013

Заведующий лабораторией мониторинга водных систем кафедры рационального природопользовании географического факультета МГУ. С 1955 г. работал на геологическом факультете. В 1959—1960 гг. принимал участие в 4-й Советской Антарктической экспедиции, совместно с А. П. Капицей. Работал в Якутской мерзлотно-гидрогеологической экспедиции МГУ. В 1974 году — защитил кандидатскую диссертацию, работал в Межфакультетской проблемной лаборатории по изучению взаимосвязи поверхностных и подземных вод, активно внедряя геофизические и физико-химические методы в практику полевых научных исследований. С 1983 года работал на кафедре рационального природопользования. Им разработан курс «Лабораторные методы изучения и контроля состояния окружаю-

щей среды», создан лабораторный практикум. Благодаря нему на кафедре появилось направление «Экология городского жилища». При его помощи и непосредственном участии в Российско-Британском проекте «База данных по окружающей среде Арктики» были проведены полевые работы, лабораторные анализы, обработан и проинтерпретирован большой объем дистанционной спутниковой информации, издана монография. Его стаж работы в МГУ составлял 58 лет. Успешно и активно развивал такие научные направления, как использование мобильных комплексных лабораторий для оперативного in-situ контроля экологически значимых показателей воздуха, водной среды и почвы, экологические проблемы современного жилища и офиса, методы использования рентгенофлуоресцентного анализа в эколого-геохимических исследованиях. Анатолий Всеволодович Краснушкин является инициатором издания учебно-методического пособия «Методы лабораторных и полевых исследований» («Лабораторные методы изучения и контроля состояния окружающей среды»).

#### ПРЕДИСЛОВИЕ

Освоение методов контроля параметров качества окружающей среды необходимо при обучении студентов — будущих бакалавров и магистров в области экологии и природопользования. На кафедре рационального природопользования географического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова им преподают курс «Методы лабораторных и полевых исследований».

В рамках подраздела «Лабораторные методы» предусмотрены как лекционный курс, так и обучение и работа студентов в учебнонаучном эколого-аналитическом лабораторном практикуме, который создан на базе лаборатории мониторинга водных систем кафедры. Студентов обучают методам: химического анализа природных вод, атмосферного воздуха, почв, донных отложений, растительности; измерения параметров физико-экологических факторов окружающей среды и т. д.

Для эколого-геохимической оценки состояния окружающей среды в учебном практикуме лаборатории кафедры разработаны задачи по определению:

- общей жесткости, кальция, магния, общей щелочности природных вод, растворенного кислорода и перманганатной окисляемости методом объемного анализа;
- минерального и общего растворенного фосфора, минеральных форм азота, цветности, суммы тяжелых металлов (Zn, Cu, Pb) и общего железа в природных водах колориметрическим методом;
- растворенного органического вещества на фотохимическом анализаторе органического углерода;
- наночастиц (коллоидных форм) растворенного органического вещества методом мембранной ультрафильтрации;
- нитратов и гуминовых кислот в природных водах спектрофотометрическим методом;

7

- массовой концентрации нефтепродуктов в поверхностных водах и почвах на анализаторе «Флюорат 02–3М»;
- тяжелых металлов в почвах и донных отложениях на рентгенофлуоресцентном спектрометре «Спектроскан»;
- фенола и формальдегида в воздухе жилых, производственных помещений и на улице.

В последние годы происходит активное внедрение новых портативных приборов в практику количественных и полуколичественных анализов состава и свойств природных объектов, все большее применение в полевых исследованиях находят мобильные лаборатории на различных транспортных средствах; экспресс-анализы выполняются на месте отбора проб или вовсе без отбора проб – прямым погружением датчиков в изучаемую среду (in situ).

Уделяется повышенное внимание и методам достоверной оценки экологических факторов не только в диапазоне высоких концентраций и интенсивностей (на уровне ПДК/ПДУ), но и в диапазоне их фоновых и субфоновых вариаций (на уровнях ниже ПДК/ПДУ).

Для своевременного приобщения студентов к новым эффективным технологиям исследования окружающей среды в состав практикума введены задачи:

- ионометрический анализ природных вод с использованием ионоселективных электродов;
- определение рН водных растворов, измерение общей минерализации и температуры природных вод карманными приборами;
- оперативное изучение и картографирование гамма-фона портативными дозиметрами и средствами спутниковой навигации.

Освоенные в лабораторном практикуме мобильные портативные приборы активно используются студентами на летних учебных практиках и в студенческих экспедициях. Пробы, отобранные в процессе практик, доставляются в стационарную лабораторию кафедры для проведения более глубокого анализа. Полученные результаты студенты используют при написании курсовых и магистерских работ.

Такое сочетание лекционных теоретических курсов и практических аналитических работ в стационарной и полевых лабораториях дает возможность студентам получить как теоретические знания, так и умение вести практические экологические исследования на современном техническом уровне.

Сотрудники кафедры рационального природопользования географического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова продолжают многолетние традиции по приобщению студентов — экологов и природопользователей к современным методам лабораторных и полевых исследований, в том числе к методам физико-химического анализа. Данное учебно-методическое пособие не только учитывает многолетний опыт использования в учебном процессе предыдущих изданий 1990 и 2008 гг. (Методы изучения и контроля..., 1990; Лабораторные методы изучения..., 2008), но и дополнено новым разделом, в котором описаны методы биоиндикации, использующиеся в настоящее время в учебном процессе.

Авторы учебно-методического пособия «Методы лабораторных и полевых исследований»: Горшкова О. М., Горецкая А. Г., Корешкова Т. Н., Краснушкин А. В. Марголина И. Л., Потапов А. А., Пращикина Е. М., Шкиль А. Н.

# 1. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА И ФОСФОРА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

#### 1.1. Принцип метода

Любой гомогенный раствор способен избирательно поглощать световую энергию определенной длины волны. Спектрофотометрический метод определения содержания веществ основан на измерении степени поглощения монохроматического светового излучения раствором изучаемого вещества.

Монохроматическое излучение — это излучение узкого спектрального диапазона со строго определенной длиной волны  $\lambda$  ( $\lambda$  измеряется в нанометрах (нм); 1 нм =  $10^{-9}$  м). Интенсивность пучка монохроматического света, прошедшего через слой раствора J, определяется законом Бугера—Ламберта—Бера:

$$J = J_0 \cdot e^{-KL}$$

ИЛИ

$$J = J_0 \cdot 10^{-D}$$
,

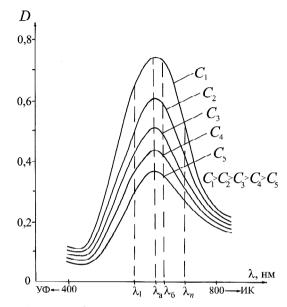
где D — оптическая плотность (безразмерная величина); L — толщина поглощающего слоя, м;  $J_{\scriptscriptstyle 0}$  — интенсивность падающего света,  ${\rm BT/m^2}$ ; J — интенсивность света, прошедшего через раствор,  ${\rm BT/m^2}$ .

Оптическая плотность D — мера непрозрачности слоя вещества толщиной L для световых лучей; характеризует ослабление оптического излучения в слоях различных веществ (светофильтрах, растворах, газах). Для неотражающего слоя оптическая плотность D равна:

$$D = \lg \frac{J_0}{J}.$$

Величина оптической плотности D является мерой поглощения раствором монохроматического излучения и зависит от длины волны падающего на раствор излучения; эта зависимость называется

спектром поглощения раствора вещества (рис. 1.1). Каждое вещество в растворе имеет строго индивидуальный спектр поглощения, на чем и основана возможность спектрофотометрического определения широкого круга веществ и элементов.



**Puc. 1.1.** Спектры поглощения растворов веществ при разных концентрациях ( $C_{,r}$ ,  $C_{,r}$ ,

Величина D может изменяться от 0 (полное пропускание,  $J=J_0$ ) до  $\infty$  (полное поглощение, J=0). С наибольшей точностью величину D можно измерить в интервале от D=0.05 (падающий поток света ослабляется на 10%) до D=1.0 (падающий свет ослабляется в 10 раз). Такой диапазон обычно и используется на практике, причем измерения D ведутся с точностью до третьего знака после запятой (например, 0.263; 0.138 и т. д.).

Оптическая плотность зависит от толщины поглощающего слоя раствора, а также от концентрации вещества в растворе, линейно возрастая с их увеличением. Эта зависимость описывается законом Бера и выражается формулой:

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot L$$

где  $\varepsilon$  — экстинкция, или показатель поглощения света на единицу концентрации вещества, зависящий от природы раствора и от длины волны света; C — концентрация вещества; L — толщина поглощающего слоя (толщина кюветы).

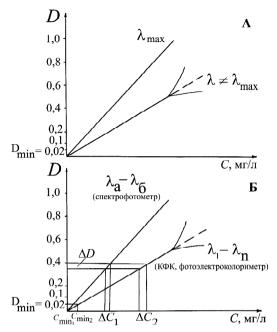
Концентрацию C вещества в растворе определяют, исходя от измеренной величины D исследуемого раствора. Для этого используют два способа.

- 1. Измеряют  $D_i$  нескольких (обычно 5–6) растворов с известной, постепенно возрастающей концентрацией  $C_i$  определяемого вещества; по результатам измерений строят градуировочный график  $D_i = f(C_i)$  (рис. 1.2). Далее измеряют оптическую плотность  $D_{\mathbf{x}}$  раствора вещества с неизвестной концентрацией  $C_{\mathbf{x}}$  и находят значение  $C_{\mathbf{x}}$  следующим образом: наносят значение  $D_{\mathbf{x}}$  на ось D градуировочного графика; проводят от точки  $D_{\mathbf{x}}$  прямую, параллельную оси C, до пересечения с градуировочным графиком; из точки пересечения проводят прямую, параллельную оси D, до пересечения с осью C, точка пересечения соответствует значению  $C_{\mathbf{x}}$  на рис. 1.2 А.
- 2. Зная значения величин  $\varepsilon$  и L, вычисляют C по формуле  $C = D/\varepsilon \cdot L$ .

Обычно C выражают в единицах моль/л, L – в см; в этом случае  $\varepsilon$  называют молярным коэффициентом поглощения, или молярной экстинкцией. Он характеризует чувствительность измерения, т. е. степень увеличения D (измеряемой величины) при единичном увеличении C (определяемой величины), и не зависит от C и L, а только от природы растворенного вещества, причем спектральная зависимость  $\varepsilon(\lambda)$  аналогична  $D(\lambda)$ .

Для большинства использующихся в спектрофотометрии окрашенных веществ  $\epsilon$  равно  $(1-3)\cdot 10^4$ , что позволяет при толщине кюветы 1 см определять вещества весьма низкой концентрации  $(10^{-6}-10^{-5}\ \text{моль/л})$ .

Чтобы расширить возможность определения как более высоких, так и более низких концентраций веществ, необходимо варьировать чувствительность измерений в максимально широких пределах. Для этого, в частности, изменяют величину L, т. е. наливают исследуемый раствор в кюветы различной толщины (от 0,1 до 10 см). Если концентрация исследуемого раствора настолько велика, что D > 1,0, раствор разбавляют дистиллированной водой.



**Рис. 1.2.** Градуировочнй график для растворов любого вещества: А) при длинах волн  $\lambda_{\max}$  и  $\lambda \neq \lambda_{\max}$ ; Б) при степени монохроматизации — большей  $(\lambda_{\rm a} - \lambda_{\rm b})$  и меньшей  $(\lambda_{\rm h} - \lambda_{\rm h})$ 

В спектрофотометрии используют поглощение излучений как в видимой области (400–800 нм), где излучение поглощают растворы окрашенных соединений, так и в ультрафиолетовой области (200–400 нм), где излучение поглощают растворы бесцветных или слабоокрашенных органических и неорганических соединений.

При измерениях оптической плотности растворов большое значение имеет степень монохроматизации излучения, которая тем выше, чем меньше ширина диапазона  $\Delta\lambda$ . При использовании излучения меньшей монохроматичности наклон прямой D=f(C) для растворов одного и того же вещества значительно меньше (см. рис. 1.2 Б), а потому чувствительность и точность определения C меньше, чем при более монохроматичном излучении. Кроме того, при меньшей степени монохроматизации верхняя граница концентраций, при которой нарушается прямолинейная зависимость D от

C (граница выполнения закона Бера), значительно ниже (см. рис. 1.1), что сужает диапазон определяемых концентраций вещества.

Для измерения D необходимо использовать длину волны, соответствующую максимальному поглощению  $\lambda_{\max}$ . В этом случае определение концентраций характеризуется максимальной чувствительностью и минимальной ошибкой, поскольку:

- при постоянстве ошибки установления  $\lambda$  на приборе ошибка измерения D при  $\lambda_{\max}$  будет практически равна нулю (см. рис. 1.1), тогда как при любых  $\lambda$ , соответствующих правой или левой ветви спектра поглощения, ошибка измерения D будет существенной;
- при одной и той же ошибке в измерении D ( $\Delta D$ ) ошибка в определении концентрации  $\Delta C$  минимальна при наибольшем угле наклона прямой D = f(C), а это осуществляется при  $\lambda_{\max}$  ( $\Delta C_{\alpha} > \Delta C_{\alpha}$ , рис. 1.2 A).

Вещество, концентрацию которого требуется определить, редко имеет собственную окраску и сильное поглощение в нужном участке спектра. Поэтому проводят фотометрическую (цветную) реакцию, т. е. добавляют в исследуемый раствор такой реагент или смесь реагентов (в избытке), которые образуют с исследуемым веществом окрашенное соединение.

Важно, чтобы избыток самих добавляемых реагентов не поглощал излучение при  $\lambda=\lambda_{\max}$  для образующегося соединения и чтобы другие присутствующие в растворе вещества не давали подобной цветной реакции. Небольшое поглощение посторонних веществ при  $\lambda_{\max}$  определяемого вещества допустимо, оно учитывается в величине холостого опыта на градуировочном графике (рис. 1.2 A), т. е. в величине D при C=0, величина D при этом не должна превышать 0.05-0.08. Другими словами, важна избирательность фотометрической реакции так же, как и высокая ее чувствительность (величина  $\epsilon$  должна быть не ниже  $\epsilon$  104). Примерами чувствительных и избирательных фотометрических реакций являются описанные ниже реакции для определения фосфатов, нитритов и нитратов.

#### 1.2. Устройство спектрофотометров

Рассмотренные принципы спектрофотометрического метода технически реализованы в различных модификациях спектрофотометров и фотоэлектроколориметрах. Оптическая схема спектро-

фотометров представлена на рис. 1.3.

От источника света луч проходит последовательно через щель,

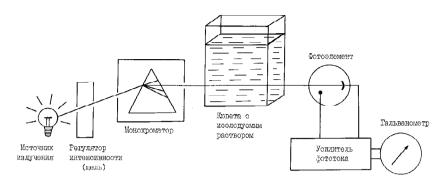


Рис. 1.3. Оптическая схема спектрофотометра

монохроматор, кювету с исследуемым раствором и попадает на фотоэлемент. Если источником света служит водородная или дейтериевая лампа, дающая УФ-излучение, используют кюветы со стенками из кварца, который не поглощает УФ-излучение. Если источником света является обычная лампа накаливания, дающая излучение в видимой области, используют кюветы из обычного стекла.

Из широкого спектра излучения лампы необходимо выделить излучение узкого спектрального диапазона, приближающегося к монохроматическому. Для этого служат монохроматоры разных конструкций. В широко применяемых лабораторных спектрофотометрах (СФ-26, СФ-29, Спекорд и т. д.) монохроматором служат дифракционные решетки или призмы, обеспечивающие высокую степень монохроматизации излучения; ширина пропускаемого диапазона длин волн  $\Delta\lambda$  равна 2–3 нм. В фотоэлектроколориметрах (ФЭК, КФК) степень монохроматизации излучения значительно меньше, т. е. выделяемый диапазон значительно шире и составляет 50-70 нм. Монохроматором вместо призмы или дифракционной решетки в них служат цветные стекла (светофильтры). Проходя через монохроматор, поток белого света от источника излучения разлагается на спектр, из которого специальным устройством выделяется спектральный диапазон монохроматического излучения. При вращении на приборе ручки «длина волны» можно выбрать  $\Delta\lambda$ 

с требуемой длиной волны в любом участке спектра в диапазоне от 200 до 1000 нм. Интенсивность пучка монохроматического света, проходящего через кювету с исследуемым раствором, снижается за счет поглощения, ослабленный поток света попадает на фотоэлемент. Падающая на фотоэлемент световая энергия преобразуется в электрическую, ток фотоэлемента прямо пропорционален интенсивности падающего на него монохроматического светового излучения. После многократного усиления фототок проходит через гальванометр, шкала которого отградуирована в единицах D. Таким образом, стрелка гальванометра показывает непосредственно величину Д. Поскольку чувствительность фотоэлемента к излучению разных длин волн неодинакова, интенсивность падающего излучения регулируют с помощью «щели» (на приборе – ручка «щель»). Для обеспечения высокой стабильности работы источника излучения служит стабилизатор напряжения, расположенный за прибором в виде отдельного блока.

В спектрофотометре обычно имеются два фотоэлемента ( $\Phi$  и К), каждый из которых чувствителен к разным спектральным диапазонам излучения. Поскольку во влажной среде работа фотоэлемента ухудшается, рядом с ними помещен осущитель (расположен справа, им служит силикагель).

Величину D исследуемого раствора измеряют относительно поглощения раствора сравнения, которым обычно служит вода или раствор холостого опыта (это раствор, который содержит те же самые реагенты и в тех же концентрациях, что и анализируемый раствор, но не содержит определяемого элемента).

В кюветное отделение прибора, надежно изолированное от дневного света, помещают две кюветы, одна из которых содержит исследуемый раствор, а другая — раствор сравнения. Последнюю помещают на линию, которую пересекает луч от источника на фотоэлемент, устанавливают условный нуль по шкале D гальванометра. Затем кювету с раствором сравнения заменяют кюветой с исследуемым раствором, при этом стрелка гальванометра отодвигается, и по величине ее сдвига определяют D.

Для исследований в полевых условиях больше подходят приборы типа КФК и ФЭК, они легче, портативнее и значительно дешевле. Их недостатками являются более низкая монохроматичность излучений и менее широкий диапазон длин волн.

Выбор прибора определяется характером исследований. Если требуется массовое определение небольшого числа элементов, да еще в полевых условиях — предпочтительнее КФК. Если необходимо измерять поглощение в УФ-области (для большинства органических соединений), записывать спектры поглощения растворов, изучать зависимость D от различных факторов, — необходим спектрофотометр.

#### Порядок работы на спектрофотометре СФ-26

- 1. Включить прибор, прогреть 30–40 мин.
- 2. В кюветное отделение установить кюветы с исследуемым раствором и раствором сравнения (последнюю на пути светового пучка), закрыть его крышкой.
- 3. Установить требуемую длину волны (ручка слева на лицевой панели прибора) и соответствующий фотоэлемент (ручка справа на верхней панели прибора). Установить стрелку гальванометра на ноль по шкале T ручкой «ноль» (справа).
- 4. Повернуть ручку шторки фотоэлемента «откр.-закр.» в положение «откр.», при этом стрелка прибора отклоняется вправо.
- 5. Ручкой «щель» установить стрелку гальванометра на ноль по шкале D (или на 100 по шкале T).
- 6. На место кюветы с раствором сравнения установить кювету с исследуемым раствором (для этого ручку кюветного отделения перемещают из положения 1 в положение 2). При этом стрелка гальванометра отклоняется; записывают его показания.
- 7. Открыть крышку кюветного отделения, заменить исследуемый раствор на другой.

#### Порядок работы на фотоэлектроколориметре КФК-2

- 1. Включить прибор (тумблер на задней или боковой стенке прибора), прогреть 30–40 мин.
- 2. В кюветное отделение установить кюветы с исследуемым раствором и раствором сравнения, закрыть его крышкой (при этом автоматически открывается шторка фотоэлемента, и стрелка гальванометра отклоняется вправо).
- 3. Установить рычаг кюветного отделения (в середине лицевой панели прибора) в положение 1 (раствор сравнения).

- 4. Установить стрелку гальванометра на нуль по шкале T последовательно ручками «чувствительность», «грубо» и «тонко» (справа на лицевой панели прибора).
- 5. Рычаг кюветного отделения переставить в положение 2, т. е. установить на место кюветы с раствором сравнения кювету с исследуемым раствором; при этом стрелка гальванометра на приборе отклоняется влево, нужно записать ее показания по шкале D.
- 6. Открыть крышку кюветного отделения (при этом шторка фотоэлемента автоматически закрывается, и стрелка гальванометра отклоняется влево), поставить кювету с другим исследуемым раствором вместо предыдущего.

## 1.3. Определение минерального и общего растворенного фосфора

В незагрязненных водоемах фосфаты образуются главным образом в процессе биохимической минерализации органических веществ. Значительная часть их может вноситься в водоем вместе с водами, поступающими с площади водосбора. Дренируя почвы, эти воды вымывают из них наряду с другими солями и растворимые фосфаты. Часть фосфатов поступает в водоем во взвешенном состоянии и может впоследствии при благоприятных обстоятельствах перейти в растворенное состояние.

Значительные, аномальные повышения концентрации фосфатов могут свидетельствовать о наличии загрязнений.

Растворенный в природных водах фосфор (степень его окисления при этом равна +5) может быть представлен как органическими (обычно сложными эфирами ортофосфорной кислоты), так и минеральными соединениями, к которым относятся ортофосфаты ( $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^{-}$ ), пирофосфаты ( $P_2O_7^{4-}$ ), полифосфаты ( $P_3O_{10}^{5-}$ ), метафосфаты ( $NaPO_3$ ) $_6$ . Обычно общее содержание минеральных соединений фосфора почти полностью определяется ортофосфатами, а пиро-, поли- и метафосфаты присутствуют в крайне незначительных концентрациях.

Концентрация фосфора в природных водах обычно составляет единицы и десятки микрограмм на литр (мкг/л); в загрязненных водах она может достигать нескольких миллиграмм на литр (мг/л).

#### Определение ортофосфатов

Принцип метода. Определение ортофосфатов фотометрическим методом основано на образовании «молибденовой сини» — фосфорномолибденового комплекса  $H_3[PO_4(MoO_3)_{12}]\cdot 28\ H_2O$  с восстановлением его аскорбиновой кислотой в сернокислой среде в присутствии сурьмяновиннокислого калия (рвотного камня) до соединения, окрашенного в голубой цвет.

Схема фотометрической реакции:

$$H_{3}PO_{4} + (NH_{4})_{6} Mo_{7}O_{24} \xrightarrow{H_{2}SO_{4}} H_{3}[PO_{4}(MoO_{3})_{12}] \cdot 28H_{2}O.$$

Образовавшийся в этой реакции фосфорномолибденовый комплекс имеет желтую окраску и должен быть восстановлен до растворимого комплекса, окрашенного в синий цвет, удобного для спектрофотометрического или колориметрического определения. Восстановление осуществляется по следующей схеме:

Желтый комплекс + аскорбиновая кислота — — — Синий комплекс. (в присутствии рвотного камня)

Минимально определяемая концентрация составляет 5 мкг  $P/\pi$ , закон Бера соблюдается до концентрации 0.5 мг  $P/\pi$ , более концентрированные пробы необходимо разбавлять.

Точность метода  $\pm 5\%$ , чувствительность до 0,003 мг Р/л.

Мешающие влияния. Определению мешают мышьяк и ртуть, а также высокие концентрации (до 100 мг/л) силикатов и трехвалентного железа (выше 1 мг/л). При значительном содержании на результаты определения влияют хлориды, нитриты, хроматы, таннин. Высокие концентрации мышьяка, ртути, хроматов, таннина маловероятны для вод открытых водоемов. Влияние кремнекислоты (и многих других веществ) устраняется разбавлением пробы перед анализом.

**Предварительные указания.** Поскольку на точность определения фосфатов влияет температура, анализы необходимо проводить по возможности при постоянных условиях, лучше при 18–20°C, в тот же день.

Особое внимание должно уделяться чистоте используемой посуды. Склянки и пипетки для определения фосфатов за сутки

до анализа наполняют концентрированной  $\mathrm{H_2SO_4}$ , которую сливают в день определения, после чего посуду тщательно прополаскивают водой. Такую обработку производят по мере загрязнения. Использование посуды для других определений не рекомендуется.

#### Консервирование

- 1. Если консервация не осуществляется, определение проводят вскоре после отбора пробы.
- 2. Консервирование хлороформом. В пробу добавляют 2–4 мл хлороформа на 1 литр. После этого пробы могут в течение 1–2 суток храниться при температуре 2–4°C.

#### Реактивы

- 1. Стандартный раствор фосфата калия КН, РО,
- Основной стандартный раствор  $KH_2PO_4$  40 мг  $P/\pi$ : 0,1757 г  $KH_2PO_4$  (ч. д. а) высушивают 2 часа при температуре 105°C до постоянного веса, охлаждают в эксикаторе над  $CaCl_2$ , затем растворяют в бидистиллированной воде и добавляют 2 мл хлороформа. Объем доводят до 1 л бидистиллированной водой. Полученный раствор содержит 40 мг  $P/\pi$ . Устойчив в течение нескольких месяцев при хранении в холодильнике.
- Рабочий стандартный раствор  ${\rm KH_2PO_4}$  1 мг Р/л: 5 мл основного стандартного раствора  ${\rm KH_2PO_4}$  с концентрацией 40 мг Р/л растворяют в 200 мл дистиллированной воды. Полученный раствор содержит 1 мг Р/л. Рабочий раствор  ${\rm KH_2PO_4}$  готовится в день определения.
- 2. Раствор молибдата аммония ( $NH_4$ ) $_6Mo_7O_{24}$ ·4  $H_2O$ : 15 г соли растворяют в 500 мл дистиллированной воды.
- 3. Раствор серной кислоты  $H_2SO_4$ : к 900 мл дистиллированной воды добавляют 140 мл концентрированной серной кислоты х. ч. (плотность 1,84 г/см³).
- 4. Раствор аскорбиновой кислоты  $C_6H_8O_6$ : 13,5 г аскорбиновой кислоты растворяют в 250 мл дистиллированной воды, хранят в холодильнике.
- 5. Раствор сурьмяно-виннокислого калия  $K(SbO)C_4H_4O_6\cdot 1/2\ H_2O-$  «рвотного камия»: 0,34 г сурьмяно-виннокислого калия растворяют в 250 мл дистиллированной воды.

- 6. Из растворов 2–5 непосредственно перед определением готовится смешанный реактив.
  - 7. Персульфат калия, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> х. ч. сухой препарат.

#### Ход определения

10 мл исследуемой воды отбирают пипеткой в цилиндр Несслера, добавляют 1 мл смешанного реактива и тщательно перемешивают. Через  $10{-}15$  мин измеряют оптическую плотность  $D_{\rm x}$  на любом спектрофотометре или фотоколориметре при длине волны  $\lambda=882$  нм (фотоэлемент  $\Phi$ ) в кювете длиной L=1 см против дистиллированной воды или против пробы без реагентов. По найденным значениям  $D_{\rm x}$  находят  $C_{\rm x}$  по градуировочному графику или по формуле:

$$C_{x} = K \cdot D_{x}$$

где  $C_{\rm x}$  — концентрация фосфатов в мг Р/л; K — пересчетный коэффициент;  $D_{\rm x}$  — оптическая плотность исследуемого раствора.

Результаты определения выражают в мг Р/л.

#### Построение градуировочного графика

В цилиндры Несслера вносят пипеткой 0; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 50 мл рабочего стандартного раствора  $\mathrm{KH_2PO_4}$  с концентрацией 1 мг  $\mathrm{P/n}$ , разбавляют каждый раствор до 50 мл дистиллированной водой. В полученном ряду стандартных растворов с концентрациями фосфата 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0 мг  $\mathrm{P/n}$  определяют фосфаты, как описано выше.

По данным измерений строят градуировочный график C = f(D) и находят пересчетный коэффициент K по графику или по формуле:

$$K = C_i/D_i$$

где  $C_{\rm i}$  – концентрация раствора в мг Р/л,  $D_{\rm i}$  – оптическая плотность раствора.

#### Лабораторная работа по спектрофотометрическому определению содержания минерального фосфора

#### Приборы и посуда

- 1. Спектрофотометр или фотоколориметр с набором кювет.
- 2. Пипетки 2 мл 1 шт., 5 мл 1 шт., 10 мл 1 шт.
- 3. Мерный цилиндр 25 мл 1 шт.

- 4. Колба мерная 50 мл 5 шт, 100 мл 1 шт.
- 5. Цилиндры Несслера 50 мл 12 шт.

#### Реактивы

- 1. Стандартный раствор  $KH_2PO_4$  40 мг  $P/\pi$  раствор I.
- 2. Рабочий раствор  $KH_2PO_4$  1 мг  $P/\pi 5$  мл стандартного раствора  $KH_2PO_4$  (40 мг  $P/\pi$ ) разбавить до 200 мл дистиллированной водой раствор II.
- 3. Смешанный реактив (готовится непосредственно перед определением): в мерном цилиндре на 100 мл смешать 20 мл раствора молибдата аммония, 50 мл раствора  $H_2SO_4$ , 20 мл раствора аскорбиновой кислоты, 10 мл раствора рвотного камня. Смесь перемешивают. Полученный раствор (100 мл) хранят не более 6 ч.

Таблица 1.1 Построение градуировочного графика для фосфатов

<i>C</i> <sub>i</sub> , мгР/л	$V$ , мл раствора ${ m KH_2PO_4}$ (1 мг Р/л) на 50 мл	$D_i$	$D_i$ с графика	$K_i = \frac{C_i}{Di}$
ХОЛ.	0			
0,1	5			
0,2	10			
0,3	15			
0,4	20			
0,5	25			
0,6	30			
0,8	40			
1,0	50			
				$K = (\Sigma K_i)/n$

#### Порядок работы

- Приготовить серию стандартных растворов с известной концентрацией фосфатов, добавить 1 мл смешанного реактива и перемешать (окраска развивается в течение 10–15 мин).
- Измерить оптическую плотность окрашенных растворов на спектрофотометре СФ-26 в кюветах длиной L=1 см при длине волны  $\lambda=882$  нм против дистиллированной воды и записать полученные результаты в табл. 1.1.

- На основании полученных данных построить градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию фосфатов в мг Р/л, на оси ординат оптическую плотность. Вычислить коэффициент пересчета *K*, табл. 1.1.
- В исследуемых пробах воды провести соответствующую фотометрическую реакцию, измерить оптическую плотность.
- Определить концентрацию фосфатов по формуле:

$$C_{\rm v} = K \cdot D_{\rm v}$$

где  $C_{\rm x}$  – концентрация фосфатов в мг Р/л; K – пересчетный коэффициент;  $D_{\rm x}$  – оптическая плотность исследуемого раствора.

#### Определение общего растворенного фосфора

Общий фосфор включает минеральные и органические формы. Для его определения необходимо полное разрушение органических соединений фосфора с переводом его в ортофосфат. Это достигается кипячением пробы в кислой среде с персульфатом калия  $K_2S_2O_3$ , который окисляет органическое вещество до  $CO_3$ .

**Ход определения.** К 20 мл пробы, помещенной в стеклянные цилиндры из термостойкого стекла, добавляют 0,2 г твердого персульфата калия  $K_2S_2O_8$ . Цилиндры герметично закрывают, помещают на кипящую водяную баню (в замкнутом объеме температура достигает  $120^{\circ}$ C) и выдерживают 1 час (раствор закисляется при термическом разложении персульфата калия). Температура водяной бани  $104^{\circ}$ C, уровень жидкости в ней должен быть выше уровня жидкости в цилиндрах на 2 см.

После охлаждения 10 мл раствора переносят в цилиндры Несслера, добавляют по 1 мл смешанного реактива и определяют ортофосфаты. Содержание органического фосфора находят вычитанием содержания минерального фосфора из общего содержания фосфора.

## 1.4. Определение минерального и общего растворенного азота

В природных водах соединения азота встречаются как в минеральных, так и в органических формах. К минеральным формам относятся ионы аммония  $NH_4^+$  (степень окисления -3), нитрита  $NO_2^-$  (степень окисления +3) и нитрата  $NO_3^-$  (степень окисления +5).

Органические формы представлены низкомолекулярными соединениями (аминокислоты, амины, мочевина и т. д.).

Концентрация азота в поверхностных водах суши колеблется обычно от сотен микрограмм до единиц миллиграмм в литре; при этом на долю органического азота может приходиться от 0 до 75% его общего содержания.

#### Определение нитритов NO,-

**Принцип метода.** В кислой среде нитриты взаимодействуют с первичными ароматическими аминами (в частности, с сульфаниламидом) с образованием солей диазония (реакция диазотирования), рис. 1.4.

Рис. 1.4. Схема реакции диазотирования

Рис. 1.5. Схема реакции азотосоединения

Образующаяся соль диазония реагирует с ароматическими аминами (в частности, с N-(I-нафтил)этилендиамином) с образованием интенсивно окрашенного в розовый цвет соединения (реакция азосочетания), рис. 1.5.

Реакция специфична. Закон Бера соблюдается в диапазоне 3–350 мкг N/л. При больших концентрациях исследуемую воду необходимо разбавлять. Чувствительность метода 0,5 мкг N/л, точ-

ность  $\pm$  3–5%. Определению мешают взвешенные вещества, мутность воды, а также сильные окислители и восстановители. Обычно мутность устраняют фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента» или мембранный фильтр с диаметром пор 0,5 мкм.

Влияние окислителей и восстановителей (трехвалентное железо, двухвалентная ртуть, трехвалентная сурьма, соединения свинца, трехвалентное золото и т. п.) в сильно загрязненных водах устраняется соответствующим разбавлением дистиллированной водой. Необходимо следить, чтобы применяемые реактивы и дистиллированная вода не были загрязнены нитритами.

Вследствие неустойчивости ионов  $NO_2^-$  в растворе определение их содержания необходимо производить не позднее 1-х суток после отбора пробы воды. Пробы следует хранить в холодильнике.

#### Реактивы

- 1. Стандартный раствор нитрита натрия  $NaNO_2$  (250 мг  $N/\pi$ ): 0,6157 г высушенного при  $110^{\circ}C$   $NaNO_2$  х. ч. растворяют в мерной колбе на 500 мл дистиллированной водой.
- 2. Рабочий стандартный раствор нитрита натрия  ${\rm NaNO}_2$  (5 мг  ${\rm N/n}$ ): 2 мл стандартного раствора  ${\rm NaNO}_2$  (250 мг  ${\rm N/n}$ ) разбавляют до 100 мл дистиллированной водой.
- 3. Раствор сульфаниламида: 5 г сульфаниламида (белый стрептоцид) и 50 мл концентрированной соляной кислоты растворяют в 500 мл дистиллированной воды.
- 4. Раствор N-(I-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида: 0,5 г соединения растворяют в 500 мл дистиллированной воды. Раствор хранят в темной склянке в холодильнике.

**Ход определения.** К 10 мл пробы воды добавляют 0,2 мл раствора сульфаниламида и через 5 мин 0,2 мл раствора N-(I-нафтил) этилендиамина; смесь перемешивают и через 10–15 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре или фотоколориметре при  $\lambda = 540$  нм (фотоэлемент  $\Phi$ ) в кювете длиной L=1 см против пробы без реагентов. По найденным значениям  $D_x$  находят  $C_x$  по градуировочному графику или по формуле:

$$C_{x} = K \cdot D_{x}$$

где  $C_x$  — концентрация нитритов в мг N/л; K — пересчетный коэффициент;  $D_{\rm x}$  — оптическая плотность исследуемого раствора. Результаты определения выражают в мг N/л.

#### Построение градуировочного графика

В цилиндры Несслера вносят 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0 мл рабочего стандартного раствора нитрита натрия  $NaNO_2$  концентрации 5 мг N/л (его готовят перед использованием, разбавляя раствор концентрации 250 мг N/л), разбавляют дистиллированной водой до 50 мл. Концентрация растворов составляет 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,15; 0,20 мг N/л. Из каждого раствора отбирают по 10 мл и определяют в них нитриты по описанной методике.

По данным измерений строят градуировочный график C = f(D) и находят пересчетный коэффициент K по графику или по формуле:

$$K = C/D_i$$

где  $C_{\rm i}$  – концентрация раствора в мг N/л;  $D_{\rm i}$  – оптическая плотность раствора.

## Лабораторная работа по спектрофотометрическому определению нитритов NO,-

#### Приборы и посуда

Спектрофотометр или фотоколориметр с набором кювет, пипетки 2 мл -3 шт., колбы мерные 50 мл -5 шт, 100 мл -1 шт, цилиндры Несслера 50 мл -12 шт.

#### Реактивы

Стандартный раствор нитрита натрия  $NaNO_2$  (250 мг  $N/\pi$ ). Рабочий стандартный раствор нитрита натрия  $NaNO_2$  (5 мг  $N/\pi$ ): 2 мл стандартного раствора  $NaNO_2$  (250 мг  $N/\pi$ ) разбавляют до 100 мл дистиллированной водой. Раствор сульфаниламида. Раствор N-(I-нафтил) этилендиамина дигидрохлорида.

#### Порядок работы

- 1. Приготовить серию стандартных растворов с известной концентрацией нитритов, добавить по 0,2 мл сульфаниламида и N-(I-нафтил)этилендиамина и перемешать (окраска развивается в течение 10–15 мин).
- 2. Измерить оптическую плотность окрашенных растворов на спектрофотометре в кюветах длиной L=1 см при длине волны  $\lambda=540$  нм против дистиллированной воды и записать полученные результаты в табл. 1.2.

Таблица 1.2 Построение градуировочного графика для нитритов

<i>C</i> <sub>i</sub> , мгN/л	V, мл раствора NaNO <sub>2</sub> (5 мг N/л) на 50 мл	$D_i$	$D_i$ с графика	$K_i = \frac{C_i}{Di}$
ХОЛ.	0			
0,02	0,2			
0,04	0,4			
0,06	0,6			
0,08	0,8			
0,10	1,0			
0,15	1,5			
0,20	2,0			
				$K = (\Sigma K_i)/n$

- 3. На основании полученных данных построить градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию нитритов в мг N/л, на оси ординат оптическую плотность. Вычислить коэффициент пересчета  $K = C/D_{\perp}$ .
- 4. В исследуемых пробах воды провести соответствующую фотометрическую реакцию, измерить оптическую плотность.
  - 5. Определить концентрацию нитритов по формуле:

$$C_{x} = K \cdot D_{x}$$

где  $C_x$  – концентрация нитритов в мг  $N/\pi$ ; K – пересчетный коэффициент;  $D_x$  – оптическая плотность исследуемого раствора.

#### Определение катиона аммония $NH_4^+$

Ионы аммония определяют фотометрически по реакции с реактивом Несслера (т. е. с щелочным раствором тетраиодмеркурата калия). В результате реакции в щелочной среде образуется коллоидный раствор коричнево-желтого соединения по схеме:

$$NH_4^+ + 2K_2HgJ_4 + 3KOH \rightarrow NH_2Hg_2JO\downarrow + 7KJ + 2H_2O + H^+.$$

Чувствительность метода  $0{,}002$  мг  $N/\pi$ , точность  $\pm$  5%. Диапазон определяемых концентраций аммония  $-0{,}05$ –4 мг  $N/\pi$ . Результаты определений выражают в мг  $N/\pi$ . Определению аммония

мешают ионы кальция и магния, их маскируют добавлением виннокислого натрия-калия (сегнетова соль). При значительном содержании  $\mathrm{NH_4}^+$  (свыше 3,5 мг  $\mathrm{N/n}$ ) получающаяся с реактивом окраска настолько интенсивна, что определение затрудняется. В этом случае анализируемая вода должна быть предварительно разбавлена безаммиачной дистиллированной водой. Во время определения  $\mathrm{NH_4}^+$  необходимо соблюдать большую осторожность, чтобы не внести его в раствор извне, так как в воздухе лаборатории обычно присутствуют следы  $\mathrm{NH_3}$ . Пробы, отобранные для определения ионов аммония, фильтруют и анализируют по возможности вскоре после отбора. Если это невозможно, их консервируют добавлением 2–4 мл хлороформа на 1 л воды и хранят при температуре 2–4°С. Срок хранения при этом 1–2 суток. Если во время хранения фильтрованной пробы в ней выпадает осадок, для анализа отбирают аликвотную часть над осадком.

#### Реактивы

Основной стандартный раствор  $NH_{a}Cl$  (500 мг  $N/\pi$ ): 0,955 г предварительно высушенного при 105°C химически чистого NH<sub>4</sub>Cl растворяют в мерной колбе объемом 500 мл безаммиачной дистиллированной водой. Рабочий стандартный раствор NH<sub>2</sub>Cl (5 мг N/л): 5 мл основного стандартного раствора (500 мг N/л) разбавляют в мерной колбе объемом 500 мл безаммиачной дистиллированной водой. Реактив Несслера – щелочной раствор тетраиодмеркурата калия К<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>Ј<sub>4</sub> (готовый препарат). Раствор сегнетовой соли KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>·4H<sub>2</sub>O: 50 г KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> растворяют при нагревании в дистиллированной воде в мерной колбе объемом 100 мл, фильтруют, добавляют 5 мл 10%-ного раствора NaOH и кипятят в течение 30 мин для удаления следов NH<sub>3</sub>. Объем раствора доводят до 100 мл. Безаммиачная вода (два способа приготовления): а) пропускают дистиллированную воду через колонку с ионообменной смолой КУ-2; б) к 1 л дистиллированной воды добавляют 25 мл 5%-ного раствора NaOH и кипятят в течение 1 часа. 5%-ный раствор NaOH: 5 г химически чистого NaOH растворяют в 95 мл дистиллированной воды.

**Ход определения.** К 10 мл пробы воды добавляют 0,2 мл раствора сегнетовой соли и 0,2 мл реактива Несслера; смесь перемешивают и через 10–15 мин измеряют оптическую плотность

раствора на спектрофотометре или фотоколориметре при  $\lambda=400\,$  нм (фотоэлемент  $\Phi$ ) в кювете длиной  $L=1\,$  см против пробы без реагентов. По найденным значениям  $D_{_{\rm X}}$  находят  $C_{_{\rm X}}$  по градуировочному графику или по формуле:

$$C_{\mathbf{x}} = K \cdot D_{\mathbf{x}}$$

где  $C_{\rm x}$  – концентрация в мг N/л; K – пересчетный коэффициент;  $D_{\rm x}$  – оптическая плотность исследуемого раствора. Результаты определения выражают в мг N/л.

Построение градуировочного графика. В мерную колбу объемом 50 мл вносят 0; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 6,0; 10,0; 15,0 мл рабочего стандартного раствора  $\mathrm{NH_4Cl}$  с концентрацией 5 мг N/л и разбавляют до метки безаммиачной дистиллированной водой. Концентрация ионов аммония в растворах составляет 0; 0,1; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,40; 0,60; 1,0; 1,5 мг N/л. Из каждого раствора отбирают по 10 мл пробы, переносят в цилиндры Несслера и определяют в них ионы аммония по описанной методике.

По данным измерений строят градуировочный график C = f(D) и находят пересчетный коэффициент K по графику или по формуле:

$$K = \frac{C_i}{D_i}$$

где  $C_i$  – концентрация раствора в мг N/л;  $D_i$  – оптическая плотность раствора.

#### Определение нитратов NO,-

Ионы нитратов определяют фотометрически после их восстановления до нитритов путем пропускания раствора (pH = 9,6) через колонку, заполненную порошком омедненного кадмия:

$$NO_3^- + Cd + H_2O = NO_2^- + 2OH^- + Cd^{2+}$$
.

Затем определяют нитриты по ранее описанной методике. Чувствительность метода 10 мкг нитратного азота в литре. Погрешность  $\pm 5\%$ . Результаты определений выражают в мг N/л. При взаимодействии металлического кадмия с раствором, содержащим нитраты и нитриты, небольшая часть ( $\sim 1\%$ ) нитритов восстанавливается до аммиака. Так как концентрация нитритов в водах обычно невелика, связанные с этим потери не выходят за пределы погрешности определения. Их следует учитывать лишь в тех немногочисленных случаях, когда содержание нитритов значительно

превышает содержание нитратов. Полнота восстановления нитратов до нитритов существенно зависит от рН раствора, оптимальное значение которого равно 9,6. Продолжительность работы кадмиевой колонки велика: она сохраняет восстановительную способность при обработке нескольких сотен проб. Со временем эффективность восстановления понижается. Поэтому, а также в силу ряда других причин, степень восстановления нитратов следует проверять со стандартными растворами нитрата калия и учитывать эту величину при расчетах. Определение нитратов проводят вскоре после отбора проб и их фильтрования через бумажный фильтр «Синяя лента» или через мембранный фильтр с диаметром пор 0,5 мкм. Если это невозможно, их консервируют добавлением 2–3 мл хлороформа на 1 л воды и хранят в холодильнике при 3–4°С в течение 1–2 суток.

#### Реактивы

- 1. Основной стандартный раствор  $KNO_3$  (250 мг  $N/\pi$ ): 0,902 г высушенного при  $110^{\circ}C$  химически чистого  $KNO_3$  растворяют в мерной колбе объемом 500 мл дистиллированной водой.
- 2. Рабочий стандартный раствор  $KNO_3$  (5 мг N/л): 5 мл основного стандартного раствора (250 мг N/л) разбавляют в мерной колбе объемом 250 мл бидистиллированной водой.
- 3. Раствор сульфаниламида в HCl: 5 г сульфаниламида растворяют в 300 мл дистиллированной воды, содержащей 50 мл концентрированной HCl, объем раствора доводят водой до 500 мл.
- 4. Раствор N-(I-нафтил)этилендиамин дигидрохлорида: 0,5 г N-(I-нафтил)этилендиамина растворяют в мерной колбе объемом 500 мл дистиллированной водой. Хранят в темной склянке в холодильнике.
- 5. Раствор сульфата меди  $CuSO_4$ : 20 г химически чистого  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  растворяют в мерной колбе объемом 1 л дистиллированной водой.
- 6. Металлический кадмий (99,9%). Электролитический кадмий готовят следующим образом. В электролизер емкостью 1–2 л наливают электролит подкисленный раствор сульфата кадмия (400 г  $CdSO_4 \cdot 8H_2O$  растворяют в 1 л дистиллированной воды, приливают к раствору 2 мл химически чистой концентрированной  $H_2SO_4$ , плотностью 1,84 г/см³) и помещают в него электроды:

катод – свинцовая пластина  $S\sim80$  см<sup>2</sup>,

анод — палочка металлического кадмия диаметром  $\sim 1$  см, расстояние между электродами  $8{\text -}10$  см.

Анод помещают в мешочек из нескольких слоев марли, в котором задерживается анодный шлам. Электролизер питается от выпрямителя постоянного тока. Напряжение в цепи не должно превышать 3,0 B, а ток -1,5-1,9 A. Образующиеся в процессе электролиза игольчатые кристаллы собирают, промывают несколько раз дистиллированной водой, подкисленной серной кислотой (1-2 мл концентрированной  $H_2SO_4$  на 1 л воды).

#### Омеднение кадмия

100 г мелких кристаллов кадмия, промытых дистиллированной водой подкисленной серной кислотой, заливают в стакане или колбе на 1 л 500 мл раствора сульфата меди и содержимое колбы перемешивают до обесцвечивания раствора. Омедненный кадмий вместе с раствором переносят в колонку-редуктор. Колонку заполняют так, чтобы высота слоя кадмия составляла 15–17 см. Кадмий хранится под слоем промывного раствора Трилона Б (рН~9,6).

Необходимо, чтобы колонка была заполнена равномерно, без пустот и пузырьков воздуха. Омедненный кадмий в колонке-редукторе периодически (раз в полгода или год) регенерируют. Для этого его переносят в стакан и несколько раз промывают 300 мл 5%-ного раствора соляной кислоты. Затем повторно омедняют.

- 7. Щелочной раствор Трилона Б, pH = 11,65:38 г Трилона Б растворяют в 800 мл дистиллированной воды, затем добавляют 8 г NaOH и доводят объем до 1 л. Затем, добавляя по каплям 40%-ный раствор щелочи NaOH, доводят pH раствора до 11,65.
- 8. Промывной раствор Трилона Б: 20 мл щелочного раствора Трилона Б с рH = 11,65 разбавляют в мерной колбе объемом 1 л дистиллированной водой.
- 9. 40%-ный раствор NaOH: 40 г химически чистого NaOH осторожно растворяют в 60 мл дистиллированной воды.
- 10. Индикатор бромтимоловый синий: 100 мг индикатора растирают в ступе с 1,6 мл 0,1 N раствора NaOH и смесь доводят до 100 мл дистиллированной водой.

**Ход определения.** 50 мл пробы воды помещают в цилиндр Несслера, добавляют 1 мл раствора Трилона Б (pH = 11,65), 1–2 капли раствора индикатора бромтимолового синего, 2–4 капли 40%-ного раствора гидроксида натрия NaOH до окрашивания раствора пробы в голубой цвет (щелочная среда).

Смесь перемешивают и пропускают через колонку с омедненным кадмием со скоростью 8—10 мл/мин. Первые 40 мл пропущенного раствора отбрасывают, последующие 10 мл (точно) раствора собирают в цилиндр Несслера, добавляют 0,2 мл сульфаниламида и через 5 мин 0,2 мл N-(І-нафтил)этилендиамина.

Через 10–15 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре или фотоколориметре при  $\lambda=540$  нм (фотоэлемент  $\Phi$ ) в кювете длиной L=1 см против холостой пробы.

Колонку после каждого определения промывают 40–80 мл раствора Трилона Б.

По найденным значениям  $D_{\rm x}$  находят  $C_{\rm x}$  по градуировочному графику или по формуле:

$$C_{x} = K \cdot D_{x}$$

где  $C_{\rm x}$  — концентрация нитратов в мг N/л; K — пересчетный коэффициент;  $D_{\rm x}$  — оптическая плотность исследуемого раствора.

Результаты определения выражают в мг N/л.

Из  $C_{x}$  вычитают концентрацию нитритов, определенных предварительно. Если концентрация нитратов выше 300 мкг/л, пробу перед определением разбавляют.

Построение градуировочного графика. В цилиндры Несслера вносят 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл рабочего стандартного раствора  $KNO_3$  (5 мг/л) и разбавляют до 50 мл дистиллированной водой. Концентрация растворов составляет: 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 мг N/л. В растворах измеряют оптическую плотность по методике, описанной ранее против холостой пробы. По данным измерений строят градуировочный график C = f(D) и находят пересчетный коэффициент K по графику или по формуле:

$$K = C_{i}/D_{i}$$

где  $C_{\rm i}$  – концентрация раствора в мг N/л;  $D_{\rm i}$  – оптическая плотность раствора.

#### Определение общего растворенного азота

Для определения необходимо разрушить органическое вещество и перевести органический азот и другие минеральные формы азота в одну, например нитрат. Это достигается кипячением пробы с персульфатом калия в щелочной среде (в кислой среде образуется смесь ионов нитрата и аммония, в щелочной — только ионы нитрата).

**Ход определения.** К 20 мл пробы воды, помещенной в стеклянный сосуд из термостойкого стекла, добавляют 0,2 г твердого персульфата калия, 3—4 капли 40%-ного раствора NaOH, герметично закрывают, помещают в кипящую водяную баню и кипятят 1 час. После охлаждения аликвотную часть пробы разбавляют до 50 мл дистиллированной водой, переносят в цилиндр Несслера и далее определяют содержание нитратов по описанной методике.

Содержание органического азота находят вычитанием из концентрации общего азота суммарной концентрации ионов аммония, нитрита и нитрата.

#### Контрольные вопросы

- 1. Что такое монохроматическое излучение?
- 2. На каком законе основана возможность спектрофотометрического определения концентрации вещества? Приведите его математическое выражение и характеристики всех входящих в него величин.
  - 3. В каких единицах измеряются  $\lambda$ , D, C, L?
- 4. Дайте характеристику величине D: а) название; б) физический смысл; в) диапазон ее изменения и диапазон, пригодный для измерений; г) точность считывания с прибора.
  - 5. Что такое спектр поглощения?
  - 6. Перечислите способы определения концентрации вещества.
- 7. Как влияет: а) изменение степени монохроматизации излучения; б) изменение длины волны на: вид градуировочного графика, точность определения концентрации вещества, чувствительность определения концентрации вещества?
- 8. Каково различие в технике работ в УФ- и видимой области спектра?
- 9. Как можно изменить чувствительность определения концентрации вещества?

- 10. Расскажите о принципе работы спектрофотометра. Укажите основные узлы на оптической схеме и на самом приборе.
- 11. В чем состоят главные отличия в оптической схеме и других характеристиках спектрофотометра и фотоколориметра?
- 12. Что такое колориметрическая реакция, каковы ее основные характеристики?
- 13. Укажите формы, в которых азот и фосфор присутствуют в природных и сточных водах. Напишите химические формулы неорганических форм.
- 14. Расскажите о спектрофотометрическом определении ионов ортофосфата, аммония, нитрита и нитрата (порядок добавления реагентов, окраска растворов для измерения D, устанавливаемая длина волны).

# 2. МЕТОД ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> И ЩЕЛОЧНОСТИ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Количественное определение химических веществ путем точного измерения объемов двух растворенных веществ, вступающих между собой в определенную реакцию (причем концентрация одного из этих веществ известна), составляет основу объемного анализа, или метода титрования.

При объемном анализе важным моментом является определение конца реакции двух реагирующих веществ по достаточно выраженному внешнему признаку. Установить конец реакции — означает установить момент полного исчезновения из раствора одного из реагирующих веществ или, наоборот, момент появления незначительного избытка другого вещества. Следует помнить, что растворенные вещества в природных водах реагируют между собой в равном эквивалентном количестве, и конец реакции отвечает этому количеству реагирующих веществ.

При проведении объемного анализа необходимо следующее:

- точно измерить объем реагирующих растворов,
- концентрация одного из реагентов должна быть известна,
- конец реакции должен быть ясно выраженным.

По концу реакции при знании объема и концентрации одного из реагирующих веществ и объема раствора другого вещества можно вычислить искомую концентрацию последнего, составив простую пропорцию, отвечающую уравнению реакции.

При объемном анализе используют индикатор – вещество, по изменению цвета которого можно установить конец реакции. Индикатор в каждой отдельной реакции подбирается таким образом, чтобы при малейшем избытке одного из реагирующих веществ или при его исчезновении моментально изменялась окраска раствора.

Жесткость воды и единицы ее измерения. Под общей жесткостью воды понимается суммарное содержание в ней ионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , выраженное в мг-экв/л. Общая жесткость воды под-

разделяется на карбонатную и некарбонатную. Первая обусловлена присутствием в воде карбонатов и бикарбонатов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>, вторая – присутствием остальных солей этих катионов (хлоридов, сульфатов и др.). В воде растворимые соли присутствуют только в виде анионов и катионов. Для определения свойств данной смеси необходимо измерить концентрацию различных ионов в единицах, которые бы учитывали их молярную массу и электрический заряд. Такой единицей является грамм-эквивалент на литр раствора (г-экв/л) или частное от деления единицы количества вещества (моля) на величину суммарного электрического заряда, созданного ионом. Таким образом, грамм-эквивалент Na, SO,, который выделяет в растворе два положительных и два отрицательных заряда, будет равен половине массы одного моля Na, SO,, т. е. 71 г/л. Грамм-эквивалент двух свободных ионов –  $Na^{+}$  и  $S0^{2-}$  – соответственно: 23 и 48 г/л. Раствор называется нормальным, если в одном литре раствора содержится один грамм-эквивалент растворенного вещества (иона). В современной литературе г-экв/л в соответствии со стандартами ЕС называют моль-экв/л. Это по сути одно и то же. При водоочистке для контроля концентрации принято использовать более мелкие единицы, чем грамм-эквивалент:

- миллиграмм-эквивалент (мг-экв/л), или миллимоль-эквивалент (ммоль-экв/л), составляющий одну тысячную долю грамм-эквивалента:
- французский градус, который соответствует одной пятитысячной концентрации раствора в г-экв/л (1/5000) или одной пятой части мг-экв/л (1/5).

Эти единицы позволяют контролировать изменения ионного равновесия воды в процессе обработки или использования природных вод. Измерение в мг-экв/л (ммоль-экв/л) наиболее рационально, оно используется при анализе природных вод. В промышленности в Европе чаще используют французский градус. В англосаксонских странах концентрацию CaCO3 в природных и промышленных водах выражают в миллионных долях (part per million – ppm). 1 французский градус для карбонатной жесткости равен 10 ppm CaCO3 = 0,2 мг-экв/л. Соответственно 1 мг-экв/л = 5 Фр. гр. = 50 ppm CaCO3, 1 мг-экв/л соответствует содержанию в 1 литре воды 20,04 мг/л  $Ca^{2+}$  и 12,16 мг/л  $Mg^{2+}$ .

Природные воды по жесткости подразделяют на соответствующие группы. К очень мягким водам относят воды с жесткостью <1,5 мг-экв/л. Воды с жесткостью от 1,5 до 3,0 мг-экв/л называют мягкими. Воды с жесткостью 3,0—5,4 мг-экв/л относятся к водам средней жесткости. Воды с жесткостью 5,4—10,7 мг-экв/л попадают в группу жестких вод. Вода с жесткостью >10,7 мг-экв/л — очень жесткая.

В России ПДК по жесткости равна 7 мг-экв/л (моль-экв/л), она установлена по органолептическим свойствам воды. В странах ЕС для питьевой воды рекомендуется жесткость не более 2,5 мг-экв/л. При превышении этой величины, воду умягчают кипячением или пропускают через специальные фильтры с ионообменными смолами.

#### 2.1. Метод определения общей жесткости $H_{\text{общ}}$

При определении общей жесткости пользуются объемным трилонометрическим методом, который относится к числу комплексометрических.

Основной рабочий раствор — Трилон Б, двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты. Определение суммарного содержания ионов  $Ca^{2+} + Mg^{2+}$  основано на способности Трилона Б образовывать комплексные соединения в щелочной среде с этими ионами, замещая свободные ионы водорода на двухвалентные катионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ :

$$Ca^{2+} + NO_2H_2R \rightarrow Na_2CaR + 2H^+,$$

где R — радикал этилендиаминтетрауксусной кислоты. Реакция идет при pH = 10, что достигается добавлением в пробу аммиачного буферного раствора ( $NH_4C1 + NH_4OH$ ).

В качестве индикатора используется хромоген черный (ЕТ 00), дающий с ионами магния соединения винно-красного цвета; при исчезновении ионов магния раствор приобретает голубую окраску. При титровании пробы воды, содержащей ионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , Трилоном Б в первую очередь связываются ионы  $Ca^{2+}$ , а затем ионы  $Mg^{2+}$ . При исчезновении ионов  $Mg^{2+}$  окраска раствора меняется на голубую, что свидетельствует об окончании титрования (эквивалентная точка).

#### Ход определения

**Определение нормальности раствора Трилона Б**. Проводится по стандартному 0,05 N раствору сернокислого магния MgSO<sub>4</sub>.

В коническую колбу:

- пипеткой Мора отмеряют 10 мл 0,05 N раствора MgSO<sub>4</sub>,
- добавляют 40 мл дистиллированной воды,
- добавляют 2,5 мл аммиачного буферного раствора (NH $_4$ C1 + NH $_4$ OH),
- добавляют на кончике пера несколько кристаллов индикатора хромогена черного.

Раствор в колбе приобретает винно-красную окраску. Раствор титруют Трилоном Б до появления голубой окраски.

Поправочный коэффициент к нормальности Трилона Б рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{n_{\text{MgSO}_4}}{n_{\text{TpB}}},$$

где  $n_{\rm MgSO4}$  – количество MgSO<sub>4</sub>, мл;  $n_{\rm TpE}$  – количество Трилона Б, израсходованного на титрование, мл.

Определение общей жесткости. В коническую колбу:

- пипеткой Мора отмеряют 50 мл пробы,
- добавляют 2,5 мл аммиачного буферного раствора ( $NH_4C1 + NH_4OH$ ),
- добавляют на кончике пера несколько кристаллов индикатора хромогена черного.

**Расчет общей жесткости, мг-экв/л.** Расчет проводят по формуле:

$$H_{\text{общ}} = \frac{n \cdot N \cdot K \cdot 1000}{V},$$

где  $H_{\text{общ}}$  — общая жесткость, мг-экв/л; n — количество Трилона Б, израсходованного на титрование, мл; N — нормальность раствора Трилона Б (0,05); K — поправочный коэффициент к нормальности раствора Трилона Б; V — объем пробы, мл.

Различают три вида жесткости.

- 1. Общая жесткость  $H_{\text{общ}}$  суммарное содержание ионов кальция и магния.
- 2. Устранимая, или временная  $H_{_{\rm вр}}$ , и карбонатная  $H_{_{\rm K}}$  жесткости обусловлены наличием бикарбонатов (и карбонатов) кальция и магния. При кипячении воды бикарбонаты переходят в малора-

створимые карбонаты и выпадают в осадок, что приводит к образованию накипи, а жесткость воды уменьшается. Однако кипячение полностью не разрушает бикарбонаты и часть их остается в растворе.

Устранимая (временная) жесткость определяется экспериментально и показывает, насколько уменьшилась жесткость воды за 1 час кипячения. Карбонатная жесткость (см. ниже) рассчитывается по эквивалентному соотношению между суммой слабых кислот (щелочностью) и суммой кальция и магния. Устранимая жесткость всегда меньше карбонатной (обычно на 1–1,5 мг-экв/л).

3. Неустранимая, или постоянная  $H_{\text{пост}}$ , и некарбонатная  $H_{\text{нк}}$  жесткости обусловлены хлористыми, сернокислыми и другими некарбонатными солями кальция и магния. Эти виды жесткости вычисляются по разности:

$$H_{\text{moct}} = H_{\text{общ}} - H_{\text{вр}},$$
 $H_{\text{hk}} = H_{\text{общ}} - H_{\text{k}}.$ 

Вычисление карбонатной жесткости производится по эквивалентному соотношению между общей щелочностью  $Alk_{\rm oбщ}$  и общей жесткостью  $H_{\rm oбш}$ . Возможны два случая.

- 1. Общая щелочность < общей жесткости. Карбонатная жесткость численно равна общей щелочности ( $H_{\rm k}=Alk_{\rm oбщ}$ ). Некарбонатная жесткость  $H_{\rm uk}=H_{\rm obju}-H_{\rm k}$ .
- 2. Общая щелочность > общей жесткости. Вода содержит соду  $NaHCO_3$  (поскольку  $HCO_3$  > Ca + Mg). Некарбонатная жесткость отсутствует. Карбонатная жесткость численно равна общей жесткости ( $H_x = H_{adm}$ ).

#### 2.2. Определение кальция

Принцип трилонометрического метода определения кальция  $Ca^{2+}$  основан на применении Трилона Б в присутствии индикатора мурексида.

Мурексид представляет собой однозамещенную аммониевую соль пурпурной кислоты и в щелочной среде имеет лиловый цвет. В присутствии ионов кальция раствор мурексида окрашивается в красный цвет за счет образующегося комплекса пурпурата кальция. С ионами магния пурпурная кислота не реагирует. Пурпурат кальция — соединение нестойкое, поэтому при титровании такого

раствора Трилоном Б образуется более прочное соединение кальция с Трилоном Б, а ионы пурпурной кислоты освобождаются и окрашивают раствор в лиловый цвет. Раствор титруют до появления четко выраженной лиловой окраски от первой капли Трилона Б (эквивалентная точка). При дальнейшем добавлении Трилона Б в пробу окраска раствора не меняется.

Ход определения. В коническую колбу:

- отмеряют 50 мл пробы,
- добавляют 2,5 мл 10% раствора NaOH,
- добавляют на кончике пера несколько кристаллов индикатора мурексида.

Раствор окрашивается в красный цвет. Пробу титруют раствором Трилона Б до появления лиловой окраски, устойчивой в течение 3–5 мин.

#### 2.3. Определение общей щелочности $Alk_{_{ m obm}}$

Под щелочностью в гидрохимии понимается сумма анионов слабых кислот (угольной, фосфорной, сероводородной, кремниевой, борной и т. д.). В природных водах слабые кислоты представлены главным образом гидрокарбонатным ионом  $HCO_3^-$ . Остальные виды слабых кислот встречаются в очень незначительном количестве, и лишь в водах специфического состава или при высокой величине pH, когда гидрокарбонатный ион  $(HCO_3^-)$  переходит в карбонатный  $(CO_3^{2-})$ . Поэтому на практике определяется содержание гидрокарбонатного и карбонатного ионов (ион  $CO_3^{2-}$  появляется в водах при pH около 8). Метод основан на взаимодействии бикарбонатов (и карбонатов) с соляной кислотой HCl (ацидометрический метод). При наличии карбонат-ионов  $(CO_3^{2-})$  в исследуемой пробе реакция протекает в два этапа:

$$CO_3^{2-}$$
 +  $HCl \rightarrow HCO_3^{-}$  +  $Cl^-$ ,  
 $HCO_3^{-}$  +  $HCl \rightarrow CO_2^{-}$  +  $H_2O$  +  $Cl^-$ 

 $HCO_3^- + HCl \rightarrow CO_2 + H_2O + Cl^-,$  а в отсутствие  $CO_3^{-2}$  – в один этап. О величине щелочности судят по количеству израсходованного HC1. Для установления эквивалентной точки используется индикатор:

- фенолфталеин (при определении  $CO_3^{2-}$ ), имеющий розовую окраску в щелочной среде и бесцветную в кислой,
- метилоранж (при определении HCO<sub>3</sub>-), имеющий в щелочной среде желтую, а в кислой розовую окраску.

**Ход определения.** Определение нормальности раствора HCl. Для определения поправочного коэффициента к нормальности HCl ( $\sim$ 0,05 N) пользуются точным 0,05 N раствором тетрабората натрия Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

В коническую колбу:

- отмеряют пипеткой 10 мл 0,05 N раствора тетрабората натрия,
- добавляют 40 мл дистиллированной воды,
- добавляют 2-3 капли метилоранжа.

Раствор приобретает желтоватую окраску. Пробу титруют до появления слабо-оранжевой окраски с розоватым оттенком. Окраска не должна исчезать 2–3 мин. При дальнейшем добавлении HC1 интенсивность розовой окраски нарастает. Поправочный коэффициент к нормальности раствора HCl рассчитывается по формуле:

$$K = \frac{n_{\mathrm{Na_2B_4O_7}}}{n_{\mathrm{HCl}}},$$

где  $n_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}$  — количество  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , мл;  $n_{\text{HCl}}$  — количество HCl, израсходованной на титрование, мл.

Определение общей щелочности. В коническую колбу:

- пипеткой Мора отмеряют 50 мл пробы,
- добавляют 2-3 капли раствора фенолфталеина.

Если в пробе присутствуют ионы  ${\rm CO_3}^{2-}$ , то проба окрашивается в розовый цвет.

Осторожно, по каплям пробу титруют раствором HC1 до обесцвечивания и записывают количество HC1, израсходованное на титрование пробы в присутствии фенолфталеина  $-n_{_{I}}$  (в отсутствие ионов  $\mathrm{CO_3}^{2-}$  проба после добавления фенолфталеина остается бесцветной).

• добавляют 2–3 капли индикатора метилоранжа (проба окрашивается в желтый цвет).

Далее титруют раствором HCl до слабо-оранжевой окраски с розовым оттенком, не доливая HCl в бюретку и записывают количество HCl, израсходованное на титрование пробы, n.

Расчет карбонатного иона, мг-экв/л проводят по формуле:

$$CO_3^{2-} = \frac{2n_1 \cdot N \cdot K \cdot 1000}{V},$$

где  $n_1$  – расход HC1 на титрование пробы с фенолфталеином, мл;

**Расчет гидрокарбонатного иона**, мг-экв/л проводят по формуле:

$$HCO_3 = \frac{(n-2n_1) \cdot N \cdot K \cdot 1000}{V},$$

где n — общее количество HCl, израсходованное на титрование пробы с фенолфталеином и метилоранжем, мл. Эквивалентный вес HCO<sub>3</sub> — 61,02; CO<sub>3</sub> <sup>2</sup> — 30.

Расчет общей щелочности, мг-экв/л проводят по формуле:

$$Alk_{\text{общ}} = \frac{n \cdot N \cdot K \cdot 1000}{V},$$

где:  $Alk_{\text{общ}}$  — общая щелочность, мг-экв/л; n — количество HCl, израсходованного на титрование, мл; N — нормальность раствора HCl (0,05); K — поправочный коэффициент; V — объем пробы, мл.

#### Лабораторная работа

#### Задача № 1. Определение общей жесткости ( $H_{\text{обш}}$ )

#### Приборы и посуда

- 1. Бюретка на 25 мл.
- 2. Пипетки Мора 10 мл 1 шт.; 50 мл 1 шт.
- 3. Мерный цилиндр 10 мл 1 шт.
- 4. Колба мерная 250 мл -1 шт.

#### Реактивы

- 1. Раствор Трилона Б 0,05 N.
- 2. Paствор MgSO<sub>4</sub> 0,05 N.
- 3. Буферный раствор ( $NH_4Cl + NH_4OH$ ).
- 4. Индикатор хромоген черный.

#### Порядок работы

- 1. Провести титрование исследуемых проб воды и записать полученные величины n в табл. 2.1.
- 2. Определить поправочный коэффициент K к нормальности раствора Трилона Б.
- 3. На основании полученных данных определить величину общей жесткости воды (мг-экв/л) по формуле

$$H_{\text{общ}} = \frac{n \cdot N \cdot K \cdot 1000}{V}.$$

Таблица 2.1

#### Определение общей жесткости

№ пробы	V пробы, мл	<i>п</i> , мл Трилона Б		<i>К</i> = <i>n</i> мл MgSO <sub>4</sub> / <i>n</i> мл Трилона Б	$H_{ m oбиц,}$ мг-экв/л
	50 мл		0,05		
	50 мл		0,05		
	50 мл		0,05		·

#### Задача № 2. Определение Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>.

#### Приборы и посуда

- 1. Бюретка на 25 мл.
- 2. Пипетки Мора 10 мл 1 шт.; 50 мл 1 шт.
- 3. Мерный цилиндр 10 мл 1 шт.
- 4. Колба мерная 250 мл 1 шт.

#### Реактивы

- 1. Раствор Трилона Б 0,05 N.
- 2. Pacтвор MgSO<sub>4</sub> 0,05 N.
- 3. Раствор NaOH 10%-ный.
- 4. Индикатор мурексид.

#### Порядок работы

- 1. Провести титрование исследуемых проб воды и записать полученные величины n в табл. 2.2.
- 2. Определить поправочный коэффициент K к нормальности раствора Трилона Б.

3. На основании полученных данных определить содержание Ca<sup>2+</sup> (мг-экв/л) по формуле:

$$\operatorname{Ca}^{2+} = \frac{n \cdot N \cdot K \cdot 1000}{V}$$

и содержание  $Mg^{2+}$  (мг-экв/л) по формуле:

$$Mg^{2+} = H_{obm} - Ca^{2+}$$

Таблина 2 2

Определение Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>

№ пробы	<i>V</i> пробы, мл	<i>п</i> , мл Трилона Б	N раствора Трилона Б	K = n мл MgSO <sub>4</sub> / $n$ мл Трилона Б	Ca <sup>2+</sup> , мг-экв/л	Mg <sup>2+</sup> , мг-экв/л
	50 мл		0,05			
	50 мл		0,05			
	50 мл		0,05			

#### Задача № 3. Определение общей щелочности (Alk<sub>обш</sub>) Приборы и посуда

- 1. Бюретка на 25 мл.
- 2. Пипетки Мора 10 мл 1 шт.; 50 мл 1 шт.
- 3. Капельница (для индикатора) 2 шт..
- 4. Колба мерная 250 мл 1 шт.

#### Реактивы

- 1. Pacтвор HCl 0.05 N
- 2. Pacтвор Na<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 0,05 N.
- 3. Индикатор раствор фенолфталеина 1%-ный.
- 4. Индикатор раствор метилоранжа.

#### Порядок работы

Этап І. Расчет карбонатного и гидрокарбонатного ионов.

- 1. Провести титрование исследуемых проб воды:
- в присутствии индикатора 1%-ного раствора фенолфталеи- $\text{Ha } n_{i}$
- в присутствии индикатора раствора метилоранжа *п* и записать полученные результаты в табл. 2.3.
- 2. Определить поправочный коэффициент K к нормальности раствора HCl.

3. На основании полученных данных по величине *n*, рассчитать содержание СО<sub>3</sub><sup>2-</sup> (мг-экв/л) по формуле:

$$CO_3^{2-} = \frac{2n_1 \cdot N \cdot K \cdot 1000}{V},$$

и содержание НСО<sub>3</sub> (мг-экв/л) по формуле

$$HCO_3^- = \frac{(n-2n_1) \cdot N \cdot K \cdot 1000}{V}.$$

Таблица 2.3 Определение  $CO_{\circ}^{2-}$ и  $HCO_{\circ}^{-}$ 

	Определение соз и псоз							
бы, 1	n <sub>I</sub> , мл HCl	n, мл HCl	N раствора HCl	K = n мл Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> / $N$ мл HCl	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , мг-экв/л	НСО- мг-экв		
ИЛ			0,05					

пробы 50 м 50 мл 0.05 50 мл 0.05

Этап II. Расчет общей шелочности.

No

- 1. Провести титрование исследуемых проб воды в присутствии индикатора — раствора метилоранжа n и записать полученные величины в табл. 2.4.
- 2. Определить поправочный коэффициент K к нормальности раствора HCl.
- 3. На основании полученных данных определить величину общей щелочности воды  $Alk_{\text{обш}}$  (мг-экв/л) по формуле:

$$Alk_{\text{общ}} = \frac{n \cdot N \cdot K \cdot 1000}{V}.$$

Таблица 2.4 Определение общей щелочности

№ пробы	<i>V</i> пробы, мл	n, мл HCl	<i>N</i> раствора HCl	$\mathcal{K}=n$ мл $\mathrm{Na_2B_4O_7}/N$ мл $\mathrm{HCl}$	Alk, мг-экв/л
	50 мл		0,05		
	50 мл		0,05		
	50 мл		0,05		

#### Контрольные вопросы

1. Превышает ли величина общей жесткости проб воды ПДК?

Таблица 2.5 Результаты анализов воды на общую жесткость

№ пробы	Общая жесткость	пдк	Соотношение (превышает)

2. Какова степень жесткости исследуемых проб воды (мягкая, средней жесткости, жесткая, очень жесткая)?

Таблица 2.6 Степень жесткости исследуемых проб воды

№ пробы	Общая жесткость	Определение степени жесткости

3. Определите карбонатную  $H_{\mbox{\tiny K}}$  и некарбонатную  $H_{\mbox{\tiny HK}}$  жесткость в выбранной пробе воды.

#### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В ВОДЕ

Кислород является весьма подвижным и химически активным компонентом природных вод, определяющим интенсивность окислительных и восстановительных биохимических процессов. Характер его распределения в водных объектах служит показателем происхождения водных масс и протекающих в них химических и физических процессов. Количество растворенного кислорода в воде имеет большое значение для оценки санитарного состояния водоемов, и его снижение указывает на изменение биологических процессов и загрязнение. Концентрация растворенного кислорода в водоемах санитарного водопользования I и II категории в пробе, отобранной до 12 часов дня, должна быть не менее 4 мг/л в любое время года.

Степень насыщения воды кислородом зависит от температуры воды, атмосферного давления, общей минерализации.

#### 3.1. Метод анализа

Растворенный в воде кислород определяют иодометрическим методом (метод Винклера), который подробно изложен в «Руководстве по анализу воды» (Новиков и др., 1990). Метод заключается в окислении иодистоводородной кислоты атомарным кислородом:

$$2HJ + O = H_2O + J_2,$$
 (3.1)

с последующим определением выделившегося свободного иода путем титрования раствором тиосульфата натрия  $\mathrm{Na_2S_2O_3}$ :

$$2Na_{2}S_{2}O_{3} + J_{2} = Na_{2}S_{4}O_{6} + 2NaJ.$$
 (3.2)

Растворенный в воде кислород находится в молекулярной форме, в таком состоянии он не окисляет иодистоводородную кислоту. Молекулярный кислород переводят в соединение с гидратом окиси марганца, которое при воздействии на него кислоты выделяет эквивалентное количество кислорода в атомарной форме.

При добавлении к пробе воды, содержащей растворенный кислород, определенного количества раствора хлорида марганца  $\mathrm{MnCl}_2$  и смеси растворов иодида калия и едкого натра  $\mathrm{KJ}+\mathrm{NaOH}$  образуется гидрат закиси марганца  $\mathrm{Mn(OH)}_2$  (осадок белого цвета), который, окисляясь кислородом пробы до гидрата окиси четырехвалентного марганца, приобретает бурый цвет:

$$2MnCl_2 + 4NaOH = 2Mn(OH)_2 + 4NaCl,$$
 (3.3)

$$2Mn^{2+}(OH)_2 + O_2 = Mn^{4+}O(OH)_2.$$
 (3.4)

Количество образовавшегося четырехвалентного марганца эквивалентно содержащемуся в воде количеству растворенного кислорода. Реакции (3.3) и (3.4) называются фиксацией растворенного кислорода, их производят непосредственно после отбора пробы. Введенный в раствор иодид калия КЈ в этих реакциях участия не принимает.

При дальнейшей обработке кислотой  $H_2SO_4$  или HCl пробы с осадком MnO(OH), происходят следующие процессы:

$$MnO(OH)_2 + 2HCl = MnCl_2 + 2H_2O + O;$$
 (3.5)

одновременно протекает реакция с участием ранее введенного в раствор KJ:

$$2KJ + 2HCl = 2KCl + 2HJ,$$
 (3.6)

$$2HJ + O = H_2O + J_2,$$
 (3.7)

(см. также реакцию (3.1)).

Проба окрашивается в желтый цвет от выделившегося свободного иода, количество которого эквивалентно четырехвалентному марганцу или, что тоже самое, количеству растворенного кислорода, находившемуся в пробе. Количество свободного иода легко определяется титрованием  $\mathrm{Na_2S_2O_3}$  (см. реакцию (3.2)). Зная объем и нормальность раствора тиосульфата, можно вычислить содержание растворенного кислорода в исследуемой пробе воды.

Чувствительность метода -0.05 мг  $O_2$ /л. Погрешность метода 5%. Результаты определений выражают в мг/л, а также в относительных единицах — в процентах насыщения.

**Мешающие влияния.** Определению мешают взвешенные и органические вещества, нитриты, двух- и трехвалентное железо, а также другие окисляющие и восстанавливающие вещества.

Процесс определения кислорода разбивается на две части: фиксацию, проводимую немедленно после отбора пробы воды из водоема, и титрование, которое можно провести через некоторое время. В особых случаях, когда по техническим условиям нельзя провести фиксацию кислорода, пробу воды с герметически пригнанной стеклянной пробкой следует сохранить по возможности в изотермических условиях и затем зафиксировать не позднее, чем через сутки.

#### Приборы и посуда

- 1. Кислородные склянки объемом 100–200 мл с притертой пробкой 3 шт.
  - 2. Пипетки 1 мл 2 шт.
  - 3. Пипетки Мора 10 мл 1 шт., 50 мл 1 шт.
  - 4. Пипетка с грушей 5 мл 1 шт.
  - 5. Коническая колба объемом 250 мл 1 шт.
  - 6. Бюретка 25 мл 1 шт.
  - 7. Термометр 1шт.

#### Реактивы

- 1. Раствор хлорида марганца  $MnCl_2$ : 42 г  $MnCl_2$ ·4  $H_2O$  растворяют в мерной колбе объемом 100 мл дистиллированной воды.
  - 2. Щелочной раствор иодида калия: (KJ + NaOH):
- 15 г КЈ растворяют в 10 мл дистиллированной воды;
- 50 г NaOH растворяют в 30–40 мл дистиллированной воды. Оба раствора смешивают и объем доводят до 100 мл дистиллированной водой.
  - 3. Раствор серной кислоты  $H_2SO_4 1:4$ .
  - 4. 0,02 N раствор тиосульфата натрия Na,S,O, · 5 H,O.
- 5. Крахмал: 0,1 г крахмала растворяют в 20 мл холодной дистиллированной воды и доводят до кипения.
  - 6. 0,02 N раствор иодата калия КЈО<sub>3</sub>.
  - 7. Раствор соляной кислоты HCl 2:1.

#### 3.2. Ход определения

**Отбор пробы.** При отборе пробы на кислород батометром резиновую трубку опускают до дна кислородной склянки, пропуская несколько объемов воды, и наполняют так, чтобы вода переливалась через край. Одновременно с отбором измеряют температуру отобранной пробы.

Фиксация растворенного кислорода. В склянку последовательно выливают 1 мл MnCl<sub>2</sub> и 1 мл смеси KJ + NaOH (образуется бурая студенистая масса); 2 мл жидкости переливаются через горло кислородной склянки. При добавлении реактивов конец пипетки следует опускать на 2/3 высоты склянки от поверхности, реактивам дать свободно стечь, но ни в коем случае их не выдувать. После этого закрывают склянку пробкой, следя за тем, чтобы в ней не осталось пузырьков воздуха. Затем содержимое тщательно перемешивают многократным перевертыванием склянки и оставляют в покое до полного оседания.

Определение нормальности раствора  $Na_2S_2O_3$ . Раствор тиосульфата натрия является нестойким, поэтому следует установить его нормальность. Определение нормальности проводят по точному 0,02~N раствору  $KJO_3$ . В коническую колбу на 250~Mл пипеткой Мора отмеряют 10~Mл 0,02~N раствора  $KJO_3$ , добавляют 40~Mл дистиллированной воды, 5~Mл раствора  $H_2SO_4$ , 1~Mл смеси KJ+NaOH~u~1~Mл  $MnCl_2$ . Раствор в колбе приобретает оранжево-коричневую окраску, и его титруют тиосульфатом натрия до появления светло-желтой окраски. Затем добавляют 2-3~Kапли крахмала (появляется синяя окраска) и продолжают титровать до полного обесцвечивания раствора. Окраска должна исчезнуть от одной капли тиосульфата натрия. Результат титрования записывают в журнал с точностью до 0,01~Mл. Поправочный коэффициент к нормальности  $Na_2S_2O_3$  рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{n_{\text{KJO}_3}}{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}},$$

где  $n_{{\rm KJO}_3}$  – количество KJO<sub>3</sub>, мл;  $n_{{\rm Na}_2{\rm S}_2{\rm O}_3}$  – количество тиосульфата натрия  ${\rm Na}_2{\rm S}_2{\rm O}_3$ , пошедшего на титрование пробы, мл.

**Определение кислорода в пробе.** В склянку с осевшим осадком вводят пипеткой 5 мл раствора  $H_2SO_4$  (1:4) и закрывают склянку пробкой, следя за тем, чтобы не образовались пузырьки воздуха. При этом 5 мл осветленной жидкости вытекает из склянки, что не имеет значения, так как весь кислород находится в связанном виде в осадке на дне склянки. Содержимое склянки тщательно перемешивают до полного растворения осадка.

Пипеткой Мора отбирают 50 мл пробы из склянки, переносят в коническую колбу и титруют раствором тиосульфата натрия до светло-желтой окраски. Затем добавляют 2–3 капли крахмала (появляет-

ся синяя окраска) и продолжают титровать  $Na_2S_2O_3$  до полного обесцвечивания раствора. Записывают в журнал количество мл тиосульфата натрия, израсходованного на титрование пробы. Содержание растворенного кислорода  $O_2$  (мг/л) в пробе рассчитывают по формуле:

$$O_2 = \frac{8 \cdot n \cdot N \cdot K \cdot 1000}{V - 2},$$

где 8 — эквивалентный вес кислорода; n — количество тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл; N — нормальность раствора тиосульфата натрия  $(0,02\ N)$ ; K — поправочный коэффициент к нормальности раствора тиосульфата натрия; V — объем кислородной склянки, мл; 2 — объем пробы, вылившейся от прибавления 2 мл растворов при фиксации кислорода.

Для объема пробы 50 мл.

$$O_2 = K \cdot 3.2 \cdot n$$
.

Вышеприведенная формула дает расчет абсолютного содержания кислорода в пробе в мг/л при данной температуре. Относительное содержание кислорода (%), процент насыщения кислородом рассчитывается по формуле:

$$O_2 = \frac{a}{T} \cdot 100,$$

где a — количество кислорода, полученное при определении; T — растворимость кислорода при данной температуре, указанная в Приложении 2.

#### Контрольные вопросы

- 1. От каких физических и физико-химических параметров окружающей среды зависит концентрация растворенного в природной воде кислорода?
- 2. Как меняется концентрация растворенного кислорода с повышением температуры воздуха?
- 3. На каких химических реакциях основан метод определения кислорода по Винклеру?
- 4. На какие процессы расходуется растворенный кислород в воде?
- 5. В чем особенности отбора проб для определения растворенного кислорода?

# 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА И КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Растворенное органическое вещество (РОВ) – это все органические вещества, существующие в растворенном состоянии в природных водах. В его состав входят большое количество веществ как природного, так и антропогенного происхождения. Это белки, углеводы, нуклеиновые кислоты, гуминовые кислоты, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), формальдегид, уксусный альдегид, другие альдегиды, кетоны, органические кислоты, фенолы, коллоидорастворимая часть нефтяных углеводородов и многие другие, растворенные и коллоидорастворенные в воде органические вещества. РОВ - это преобладающая форма существования органического вещества в речной, озерной воде, водах водохранилищ, морей и океанов. Общее содержание всех этих веществ характеризуется таким гидрохимическим показателем, как растворенный органический углерод (РОУ). РОУ выражается в мг С/л и определяется количеством углерода С опр в одном литре воды, полностью окисленного до углекислого газа (СО<sub>2</sub>), с регистрацией СО, по поглощению в инфракрасной области или кулонометрическим титрованием.

Экологическая и биогеохимическая значимость точного определения РОУ для мониторинга природных вод чрезвычайно велика. Концентрация РОУ — наиболее объективный и надежный показатель концентрации РОВ. По этому показателю можно судить об уровне загрязнения природных и сточных вод, о процессах их самоочищения, об интенсивности биохимических процессов в водоемах, о поведении РОВ на природных и техногенных геохимических барьерах и других биогеохимических процессах. При анализе качества пресных вод в процессе водоподготовки также необходима точная оценка содержания РОВ.

По международным стандартам определение РОУ обязательно при государственном мониторинге природных вод и питьевой воды, а также вод, используемых в фармацевтической, пищевой, электронной и других видах промышленности, при оценке качества сточных вод.

В России, государстве с самыми большими ресурсами пресной воды, в соответствующих ГОСТах и СанПиНах предусмотрен параметр ХПК (химическое потребление кислорода). ХПК (мг О/л) – количество кислорода, потребляемое при химическом окислении органических и неорганических веществ, содержащихся в одном литре воды под действием различных окислителей (ГОСТ 27065-86 ХПК). При этом углерод, сера, фосфор, водород превращаются в оксиды, а органический азот – в нитраты (Зуев и др., 2003). При определении ХПК традиционными методами (йодатный метод, бихроматная окисляемость и перманганатная окисляемость) некоторые компоненты РОВ окисляются не полностью или не окисляются вовсе. Для оценки содержания РОВ в природных водах в эколого-геохимических исследованиях также используется биохимическое потребление кислорода. БПК (мг  $O_2/\pi$ ) – количество кислорода, требуемое для биохимического окисления в одном литре воды органических и неорганических веществ в аэробных условиях, при 20°C, за определенный промежуток времени. Обычно определяют БПК $_{5}$  (БПК за 5 суток), реже — БПК $_{20}$ , условно считая его равным БПК (Новиков и др., 1990). При определении БПК 20 присутствие аммиачной формы азота, нитритов и мочевины иногда приводит к завышенным результатам. Все это может привести к искажению истинного представления о содержании РОВ и делает эти методы недостаточно точными. БПК и ХПК, определенные традиционными методами, дают неполное представление об истинной концентрации РОВ. Этих недостатков лишен только один метод определения ХПК – метод каталитического окисления РОВ в токе кислорода при высокой температуре с расчетом ХПК по потребляемому кислороду (Зуев и др., 1999). Следует отметить, что этот метод очень ограниченно применяется в мониторинговых лабораториях, так как он включает использование кислородного баллона и дорогостоящих катализаторов.

Концентрация РОУ — объективный и надежный показатель концентрации РОВ. Определение РОВ не входит в ГОСТ и Сан $\Pi$ и $\Pi$  в

России, но существуют международные и другие национальные стандарты для определения общего органического углерода: ISO 8245, DIN EN 1484, EPA 415, ASTM D 2579-85, DIN 38409, DIN V ENV 12260.

Общепринято, что концентрация РОВ природных вод в два раза больше РОУ. Концентрации РОУ в природных водах различны. Для морской воды пелагической части океана это 0,5-1,0 мг С/л. Для вод высокогорных рек, воды льда ледников, атмосферных осадков РОУ может быть еще меньше: например, для льда горы Эльбрус  $C_{opr} < 0,3$  мг С/л. Речные воды содержат больше РОВ, для р. Москвы РОУ составляет 6-10 мг С/л. Высокие концентрации РОВ характерны для болотных вод, содержащих большое количество гумусовых кислот, для вод лиманов, глубоководных рассолов Мирового океана с анаэробными условиями. В таких водах концентрация РОУ может достигать 100-200 мг С/л и более.

В настоящее время чаще применяются методы определения РОУ, основанные на окислении РОВ до диоксида углерода с последующим определением количества выделившегося СО<sub>2</sub>. Окисление проводят сжиганием в присутствии катализатора при высокой температуре, с добавлением концентрированной серной кислоты, катализатора и нагреванием до 130°C (Люцарев и др., 1978, 1981), ультрафиолетовым облучением в присутствии веществ, эффективно образующих атомарный кислород, например с персульфатом калия К, S, O, (Гаврилов, Шкиль, Краснушкин, 1988, 1989). Диапазоны и точность измерений  $C_{\text{one}}$  также различны. Современные ТОС-анализаторы определяют  $C_{\text{opr}}$  от 0,005 до 3000 мг/л с точностью до 0,001 мг/л. Одновременно они снабжены анализатором общего азота, а в случае анализа пластовых и сточных вод – анализатором серы. Ниже приведены в мг/л измеряемые для природных объектов диапазоны концентраций С\_\_\_.

~ opi	
Питьевая вода	0,5-20
Поверхностные воды	0,5-500
Сточные воды	5-10 000
Вода в медицинской промышленности и аптеках	0,05-1
Вода на электростанциях	0,1-10
Вода в электронной промышленности	0,005-0,5

## 4.1. Фотохимический метод определения растворенного органического углерода

Преимущества метода фотохимического окисления РОВ по сравнению с другими методами состоят в весьма высокой, практически полной степени окисления РОВ, в отсутствии сильного нагревания и связанного с этим сильного упаривания пробы и коррозии аппаратуры, в применении минимального количества агрессивных химических реактивов. Особенно следует отметить, что после проведения анализа на подобном анализаторе отработанные воды нетоксичны, их можно легко утилизировать в полевых условиях, а применение подобного метода не оказывает негативного воздействия на окружающую среду.

При фотоокислении в реакторе под действием жесткого ультрафиолетового излучения (УФ) с длиной волны 185-254 нм молекулы персульфата калия поглощают ультрафиолетовое излучение, переходят в возбужденное состояние и распадаются с образованием свободного радикала О\*:

$$K_2S_2O_8 + H_2O \xrightarrow{hv} K_2SO_4 + H_2SO_4 + O^*.$$

Одновременно молекулы РОВ поглощают УФ-излучение и частично подвергаются фотохимической деструкции. Атомарный кислород и другие кислородсодержащие радикалы, которые образуются в водных растворах, взаимодействуют с молекулами РОВ, окисляя их до углекислого газа  $\mathrm{CO}_2$ , воды  $\mathrm{H}_2\mathrm{O}$  и других простых неорганических веществ:

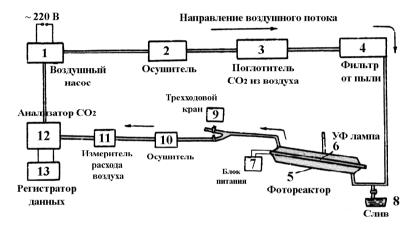
$$C_n H_m + 2(n+m)O^* \rightarrow nCO_2 + mH_2O.$$

 ${
m CO_2}$  эффективно удаляется из воды только в кислой среде, поэтому пробу заранее подкисляют добавлением 50%-ной серной кислоты до pH = 1–1,5. При выключенной УФ-лампе персульфат калия не реагирует с POB, поэтому подкисление пробы и продувка ее воздухом без  ${
m CO_2}$  помогают перед определением POУ эффективно избавиться от растворенных в природной воде бикарбонатаниона и углекислого газа, которые мешают анализу.

Нижний предел чувствительности для данного метода — 0,5 мг С/л. Погрешность измерения 10%. Процесс фотоокисления РОВ с выделением СО<sub>2</sub> полностью завершается за 30–40 мин.

#### Устройство фотохимического анализатора растворенного органического углерода

Метод определения РОУ основан на сочетании фотохимического окисления РОВ (в присутствии персульфата калия и серной кислоты с использованием УФ-излучения ртутной лампы) с определением содержания выделившегося при этом  $\mathrm{CO}_2$  при помощи инфракрасного анализатора углекислого газа, например ГИАМ-15, и дальнейшей регистрации полученных результатов на самописце или компьютере. Фотохимический анализатор РОВ состоит из 13 элементов (рис. 4.1).



**Puc. 4.1.** Блок-схема прибора для фотохимического определения РОУ

При работе прибора поток воздуха, закачиваемый в герметичную систему воздушным насосом 1, очищается от примесей, последовательно проходя через блоки 2, 3 и 4. В них находятся: осущитель (безводный хлорид кальция  $\operatorname{CaCl}_2$ ) — 2, поглотитель  $\operatorname{CO}_2$  (аскарит, или щелочь, смешанная с безводным хлоридом кальция) — 3 и противопылевой фильтр 4. Поглощение  $\operatorname{CO}_2$  щелочью происходит по схеме:

$$KOH + CO_2 \rightarrow KHCO_3$$
.

Затем поток воздуха проходит через фотохимический реактор 5, продувая облучаемую пробу природной воды, смешанную с растворами персульфата калия и серной кислоты. Внутри фотореак-

тора находится УФ-лампа 6. В реакторе происходит окисление РОВ. Выделяющийся при этом  ${\rm CO_2}$  с потоком воздуха поступает в осущитель воздуха 10 с  ${\rm CaCl_2}$ . Далее смесь воздуха и  ${\rm CO_2}$  поступает в инфракрасный анализатор типа ГИАМ-15 (12 на рис. 4.1), где по поглощению в инфракрасной области спектра в области длин волн 940–1500 нм определяется количество углекислого газа, образовавшегося в результате окисления РОВ. Полученные результаты суммируются и регистрируются самописцем или передаются на компьютер.

Фотореактор представляет собой кварцевый коаксиальный цилиндр объемом около 25 мл. Во внутреннюю полость фотореактора вставлена трубчатая УФ-лампа типа ДРБ-8. Проба заливается в фотореактор через верхний патрубок, который затем герметично закрывается, слив пробы происходит через боковой патрубок 8 под давлением потока воздуха. Направление потока воздуха в воздушном тракте прибора регулируется через трехходовой кран 9.

#### Лабораторная работа по определению содержания органического углерода

#### Химические реактивы и посуда

- 1. Пипетки мерные на 2 мл, колба мерная на 100 мл, цилиндр на 25 мл, шприцы медицинские одноразовые на 20 мл, капельница с пипеткой. Вся посуда должна быть вымыта хромпиком и дистиллированной водой.
- 2. Стандартный раствор бифталата калия  $C_8H_5O_4K$ , соответствующий концентрации  $100~\rm Mr$  С/л, 50%-ный раствор серной кислоты  $H_2SO_4$ , 5%-ный раствор персульфата калия  $K_2S_2O_8$ . Бидистиллированная вода с  $C_{\rm opr}$  не более  $0,5~\rm Mr$  С/л (дистиллированная вода, перегнанная второй раз с добавлением  $2-3~\rm k$  кристалликов перманганата калия и  $5~\rm k$  капель концентрированной серной кислоты на  $1~\rm n$ ). Все растворы готовятся заранее на бидистиллированной воде из реактивов, марка которых должна быть не ниже, чем хч. или осч. Срок хранения раствора бифталата калия  $-1~\rm Mec$  сяц в холодильнике, бидистиллированной воды  $-1~\rm hegens$ , другие реактивы хранятся в течение года при комнатной температуре.

## Ход и правила работы с анализатором органического углерода

- 1. Включить анализатор органического углерода в сеть и дать прогреться 40 мин.
  - 2. Промыть реактор бидистиллированной водой 3 раза.
- 3. При промыве реактора последнюю порцию бидистиллированной воды оставить в приборе на 15 мин при включенном воздушном насосе 1 и ГИАМе и дать показаниям прибора установиться на постоянном значении (эти этапы задачи в целях экономии времени выполняются заранее преподавателем).
- 4. Так как  $C_{\text{орг}}$  определяется методом сравнения с эталоном, разбавлением в 10 раз в мерной колбе на 100 мл приготовить стандартный раствор бифталата калия по концентрации РОУ близкий к анализируемым пробам (для р. Москвы это 10 мг C/л). При всех операциях использовать только бидистиллированную воду.
- 5. Начать анализ с определения  $C_{\rm opr}$  в бидистиллированной воде, так как стандартный раствор приготовлен на бидистиллированной воде. Приготовление пробы для анализа: налить в мерный цилиндр  $20\,$  мл бидистиллированной воды, добавить  $2\,$  мл 5%-ного раствора персульфата калия и  $5\,$  капель серной кислоты (50%).
- 6. Полностью перенести в реактор приготовленную пробу медицинским шприцем, герметично закрыть реактор и повернуть трехходовой кран 9 в положение «работа». Включить воздушный насос 1 и продувать пробу 5 мин для удаления растворенного в пробе  $\mathrm{CO}_2$ . Показания на блоке ГИАМ должны установиться на уровне фона.
- 7. Включить регистрационное устройство и УФ-лампу в реакторе, т. е. начать окисление РОВ и регистрацию выделившегося в результате этого окисления  $CO_3$ .
- 8. После того как всё РОВ окислится и показания приборов достигнут фонового значения, выключить УФ-лампу и воздушный насос, перевести трехходовой кран в положение «слив», снова включить воздушный насос и слить пробу в заранее приготовленную емкость. После завершения слива выключить воздушный насос и перевести трехходовой кран 9 в положение «работа».
- 9. Аналогично определить  $C_{\rm opr}$  стандартного раствора и трех проб природной воды (пункты 5–8). Завершить работу повторным определением  $C_{\rm opr}$  в бидистиллированной воде.

10. Записать полученные результаты в табл. 4.1 (если в качестве регистратора данных используется самописец — рассчитать площади пиков кривых определения  $\mathrm{CO_2}$ ) и рассчитать  $\mathrm{C_{opr}}$  природных вод по формуле

$$\mathbf{C}_{ ext{opr.пробы}} = rac{\mathbf{C}_{ ext{opr.стандарта}} \cdot S_{ ext{пробы}}}{S_{ ext{cтандарта}} - S_{ ext{бд cp}}},$$

где  $S_{\rm пробы}$ ,  $S_{\rm стандарта}$  и  $S_{\rm бд \, cp}$  — площади пиков кривых определения  ${\rm CO}_2$  или интегральные суммы количеств молекул  ${\rm CO}_2$ , полученных в результате фотохимического окисления POB для пробы, стандарта и бидистиллированной воды соответственно.

№	Проба воды	S	$C_{ m opr}$ , мг $C/\pi$
1	Бидистиллированная вода		-
2	Стандартный раствор		10 мг С/л
3	Проба природной воды №1		
4	Проба природной воды №2		
5	Проба природной воды №3		
6	Бидистиллированная вода		-

#### 4.2. Перманганатная окисляемость (метод Кубеля)

#### Принцип метода

Метод основан на окислении растворенного органического вещества (РОВ) 0,01н. раствором перманганата калия в сернокислой среде при кипячении, добавлении 0,01н. раствора щавелевой кислоты в горячий раствор и титровании 0,01н. раствора щавелевой кислоты 0,01н. раствором перманганата калия. При добавлении щавелевой кислоты происходит окисление ее остатком перманганата калия в горячем растворе в кислой среде:

$$H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 2CO_2 + 4H_2O + 2O_2$$

Остаток неизрасходованной щавелевой кислоты титруют 0,01н. раствором перманганата калия. Такой ход анализа называется методом обратного окислительно-восстановительного титрования в объемном анализе. При большом расходе реагента и обесцвечи-

вании раствора при кипячении в пробу необходимо добавлять дополнительный объем раствора перманганата калия.

Мешающее влияние хлоридов, если их концентрация превышает 300 мг/л, устраняют прибавлением 0.4 г сульфата ртути (II). Железо, сероводород, сульфиды, нитриты следует определять отдельно, а результат, пересчитанный на окисляемость, вычесть из найденной величины окисляемости воды: 1 мг сероводорода потребляет 0.47 мг атомарного кислорода; 1 мг нитритов -0.35 мг; 1мг железа (II) -0.14 мг (Новиков и др., 1990).

#### Посуда, приборы

- 1. Плоскодонные колбы для кипячения вместимостью 250—300 мл, предназначенные только для окисляемости 4 шт. Их после окончания анализа не моют. Новые колбы подготавливают, проводя в них холостой опыт определения перманганатной окисляемости бидистиллированной воды.
  - 2. Конические воронки под размер колб 4 шт.
  - 3. Бюретка для титрования с краном на 10 мл.
  - 4. Маленькая воронка к ней.
  - 5. Цилиндры мерные на 10 и 100 мл.
  - 6. Пипетки Мора на 5 и 10 мл.
  - 7. Стеклянные шарики, капилляры или кусочки фарфора (кипелки).

#### Реактивы

- 1. Вода бидистиллированная, не содержащая окислителей. Приготавливают так же, как воду в разделе 4.1. Применяют для приготовления реактивов и разбавления проб.
- 2. Серная кислота, разбавленный (1:3) раствор. Прибавляют при помешивании 1 объем серной кислоты пл.  $1,84\ {\rm г/cm^3}\ {\rm к}\ 3$  объемам дистиллированной воды. После охлаждения раствора к нему прибавляют  $0,01\ {\rm h.}$  раствор перманганата калия до слабо-розовой окраски.
  - 3. Серная кислота, разбавленный (1:15) раствор.
- 4. Щавелевая кислота, 0,01 н. раствор. Готовят из фиксанала или растворяют 0,6303 г щавелевой кислоты в мерной колбе вместимостью 1 л в серной кислоте (1:15) и доводят объем до метки этой же кислотой; 1 мл раствора соответствует 0,08 г кислорода.

5. Перманганат калия, 0,1 и 0,01 н. растворы. А) Основной раствор, 0,1 н. Готовят из фиксанала или растворяют 3,2 г перманганата калия 1 л дистиллированной воды. Хранят в темной склянке в холодильнике. Используют через 2—3 недели после приготовления. Б) Рабочий раствор, 0,01 н. готовят разведением основного. Хранят в склянке темного стекла. Через несколько дней устанавливают титр раствора. Для этого в коническую колбу наливают 100 мл бидистиллированной воды, прибавляют 10 мл 0,01 н. щавелевой кислоты и 5 мл серной кислоты (1:3). Смесь нагревают до кипения и, слегка охладив (до 80—90°С), титруют 0,01 н. раствором перманганата калия до слабо-розовой окраски. Если поправка раствора отличается от 1,00 больше чем на 0,05, то раствор соответственно разбавляют или концентрируют. Нормальность раствора перманганата калия устанавливают в день анализа.

#### Ход определения

В колбу помещают 100 мл исследуемой воды, несколько капилляров, стеклянных шариков или кусочков фарфора, приливают 5 мл разбавленной серной кислоты (1:3) и 10 мл 0,01 н. перманганата калия. Смесь нагревают так, чтобы она закипела не более чем через 5 мин, и кипятят 10 мин, закрыв маленькой конической воронкой для уменьшения испарения. К горячему раствору прибавляют 10 мл 0,01 н. щавелевой кислоты. Обесцвеченную горячую (80–90°С) смесь титруют 0,01 н. раствором перманганата калия до слабо-розового окрашивания.

Если в процессе кипячения содержимое колбы потеряет розовую окраску, то надо добавить еще 10 мл 0,01 н раствора перманганата калия и прокипятить еще 10 мин. Тогда, к объему титранта, израсходованного при титровании, прибавляют 10 мл и производят расчет перманганатной окисляемости. Одновременно проводят холостой опыт со 100 мл бидистиллированной воды, и эту пробу обрабатывают так же, как анализируемую воду. Расход раствора перманганата калия не должен превышать 0,3 мл.

Величину перманганатной окисляемости (мг  $\mathrm{O}/\mathrm{n}$ ) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(A-B) \cdot K \cdot 0,01 \cdot 8 \cdot 1000}{V} = \frac{(A-B) \cdot K \cdot 80}{100},$$

где A и B — объемы 0,01 н. перманганата калия, израсходованные на титрование исследуемой и холостой пробы, мл; K — поправочный коэффициент к раствору перманганата калия; V — объем пробы, взятой для анализа, мл; 8 — эквивалент кислорода. Если поправка к титру перманганата калия имеет значение от 0,995 до 1,005, то при вычислении результатов ее можно не учитывать. Стандартная ошибка измерения — 10%.

Таблица 4.2 Оформление полученных результатов

<b>№</b> п/п	Описание пробы	Объем перманганата, мл	Перманганатная окисляемость $X$ , мг О/л	±Δ (погрешность измерения 10 %)

## 4.3. Оценка содержания гуминовых кислот (ГК) в речной воде спектрофотометрическим методом

Гуминовые и фульвовые кислоты (водный гумус, желтое растворенное вещество) речной воды могут составлять от 10 до 70% растворенного органического вещества (РОВ). Водный гумус придает воде желтый оттенок и вместе с солями Fe<sup>3+</sup> определяет ее цветность. Поглощение в ультрафиолетовой (УФ) области обусловлено в первую очередь наличием соединений с ароматической и полиароматической структурой (гуминовых и фульвовых кислот). Некоторые компоненты РОВ (например, углеводы) не поглощают свет в ультрафиолетовой области. Спектрофотометрические методы анализа позволяют определять оптическую плотность природных вод при разных длинах волн и таким образом количественно оценивать многие компоненты растворенного органического вещества. В настоящее время количество РОВ оценивают по поглощению в УФ-области при  $\lambda = 230, 250, 260, 270, 290$  и 364 нм. Определению РОВ и гуминовых кислот в его составе мешает поглощение нитратов при 205-230 нм. Поэтому, в данной методике использутся три длины волны:  $\lambda = 260$  нм,  $\lambda = 270$  нм и 280 нм.

#### Химические реактивы, посуда, приборы

1. Стандартные растворы ГК (пять растворов в диапазоне концентраций 1-20 мг/л, исходный стандартный раствор ГК), бидистиллированная вода (раздел 4.1).

2. Мерные колбы на 50, 100 и 250 мл для приготовления стандартных растворов  $\Gamma$ K – 5 шт.; пипетки мерные на 10, 5, 2, 1 мл; химическая воронка; весы аналитические, спектрофотометр для работы в ультрафиолетовой области, кюветы кварцевые толщиной 1 или 2 см. Вся посуда для работы с РОВ должна быть вымыта хромовой смесью и дистиллированной водой.

#### Ход работы

- 1. Приготовление стандартных растворов ГК разбавлением исходного раствора бидистиллированной водой.
- 2. Измерение оптической плотности D в стандартных растворах ГК и природных речных водах при 260. 270 и 290 нм на спектрофотометре.
- 3. Построение калибровочных графиков для оптической плотности стандартных растворов, измеренных при длинах волн 260, 270 и 280 нм.
- 4. Расчет коэффициентов K 260, K 270 и K 280 по уравнению  $Di = D_0 + KCi$  для каждой длины волны по соответствующим формулам

$$K$$
cp 260 =  $D$ i260- $D_0/n$ Ci  
 $K$ cp 270 =  $D$ i270- $D_0/n$ Ci  
 $K$ cp 280 =  $D$ i280- $D_0/n$ Ci

5. Расчет концентрации ГК в пробах природных вод по поглощению при 260, 270 и 280 нм графически и по уравнению  $C = (Di-D_0)/K$ .

Таблица.4.3.1 Определение оптической плотности стандартных растворов

№	Стандартные растворы ГК, $_{\text{MГ}/\text{Л}}$	D 260 нм	D 270 нм	D 280 нм

Таблица 4.3.2 Графическое определение концентраций ГК в пробах природных вод

Проба воды	D 260 нм	ГК С1, мг/л	<i>D</i> 270нм	ГКС2, мг/л	<i>D</i> 280нм	ГК С3, мг/л	ГК Сср., мг/л

Таблица 4.3.3 Определение концентраций ГК в пробах природных вод через коэффициент K

Проба воды	D 260нм	ГК С1, мг/л	<i>D</i> 270нм	ГКС2, мг/л	D 280нм	ГК С3, мг/л	ГК Сср., мг/л

# 4.4. Концентрирование наночастиц растворенного органического вещества методом мембранной ультрафильтрации

В речной и морской воде от 10 до 70% растворенного органического вещества (РОВ) находится в коллоидной форме. Это, как правило, высокомолекулярные органические вещества с молекулярной массой более 500 Дальтон и размером молекул более 5–10 нм. Они составляют коллоидную фракцию РОВ и называются «наночастицы РОВ». Более низкомолекулярная фракция с молекулярными массами меньше 500 Дальтон и условными размерами менее 5 нм относится к так называемому истинно растворенному органическому веществу.

Наночастицы РОВ являются важным носителем многих загрязняющих веществ. До 20% растворенных форм металлов в природных водах могут образовывать комплексные соединения с органическими макромолекулами или адсорбироваться на поверхности мицелл наночастиц РОВ. Коллоидное состояние наночастиц РОВ в природных водах неустойчиво и при смене физико-химических параметров среды, резко изменяющихся, например, на геохимических барьерах, в пограничных им зонах происходит дестабилизация коллоидных частиц, их коагуляция и флокуляция.

В большинстве исследований к наночастицам РОВ относят ту часть растворенного органического вещества, которая проходит через микрофильтры с диаметром пор 500–200 нм, но задерживается ультрафильтрами с диаметром пор около 5–10 нм. Это соответствует молекулярным массам от 500 до 500 000 и более Дальтон. Трудности выделения и последующего исследования наночастиц природных вод не позволяли долгое время оценить роль коллоидов в биологических и геохимических про-

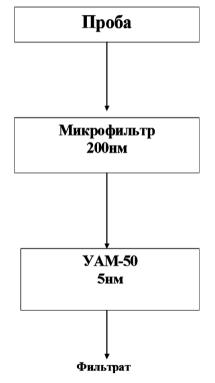
цессах в водах Мирового океана и пресноводных водоемов, хотя высказывается много предположений об их большой роли в трофических цепях морского и пресноводного планктона, в процессах накопления и преобразования органического вещества в донных отложениях.

Одним из наиболее распространенных методов определения и изучения наночастиц РОВ является метод мембранной ультрафильтрации. При использовании этого метода концентрация и ионный состав неорганических веществ изменяется незначительно, выделение наночастиц РОВ сопровождается одновременным их концентрированием. Следовательно, мало нарушаются физико-химические условия существования наночастиц РОВ, а увеличение их концентрации в пробе воды позволяет применять некоторые тра-

диционные методы анализа природных вод. Недостатком метода ультрафильтрации является возможность коагуляции коллоидов при избыточном концентрировании наночастиц и возможность загрязнения проб.

Для выполнения практической работы по концентрированию наночастиц РОВ и определению их доли в РОВ был использован метод, разработанный Горшковой О. М. Схема микро- и ультрафильтрации представлена на рис. 4.2.

Ультрафильрацию проводили с использованием отечественного фильтра УАМ –50 НПО «Владипор», для микрофильтрации использовали ядерные фильтры (МФ) с диаметром пор 200 нм производства ОИЯИ (г. Дубна). Концентрирование проб проводили в установке с ячейками стаканного типа под действием аргона, рабочее давление было 1,5 атм.



**Puc. 4.2.** Схема микро- и ультрафильтрации

#### Ход работы

- 1. Подготовьте установку для фильтрации к работе. Промойте ячейки для фильтрации бидистиллированной водой и очистите поры фильтров, продавливая через них рабочий объем 100 мл 3 раза.
- 2. Подготовьте чистую, ополоснутую бидистиллятом посуду (шприцы, цилиндры, склянки-приемники для фильтрата и пластиковые пробирки с завинчивающимися пробками для отбора исходных проб, фильтратов и концентратов).
- 3. В ячейку для мембранной микрофильтрации с мембранным фильтром с диаметром пор 200 нм поместите не менее 300 мл пробы природной воды. Герметично закройте ячейку и откройте кран баллона с аргоном. Установите давление на монометре 1,5 атм.
- 4. После начала микрофильтрации первые 50 мл пробы отбросьте и соберите в склянку-приемник оставшуюся отфильтрованную воду.
- 5. Фильтрацию следует закончить, когда в ячейке останется немного пробы. Помните, что микрофильтрация протекает очень быстро. Не отходите от ячейки и не фильтруйте всю пробу досуха. Закройте баллон, слегка отверните пробку на ячейке и постепенно стравите аргон из ячейки.
- 6. Ополосните пробой мерный цилиндр и пробирку. В пробирку налейте пробу для определения оптической плотности. Это будет -D POB. Цилиндром отмерьте 100 мл отфильтрованной пробы.
- 7. В ячейку для ультрафильтрации с мембранным ультрафильтром 5 нм поместите 100 мл пробы и под давлением 1,5 атм. отфильтруйте часть пробы. Следует помнить, что первые 10 мл отбрасываются, и в склянку-приемник собирается часть фильтрата.
- 8. Ультрафильтрацию надо продолжать, пока объем жидкости в ячейке не уменьшится в 1,3–2 раза. Следует помнить, что ультрафильтрация по сравнению с микрофильтрацией очень медленный процесс.
- 9. После окончания ультрафильтрации при помощи шприца соберите весь концентрат над фильтром и измерьте цилиндром его объем.
- 10. Рассчитайте коэффициент концентрирования n, равный отношению исходного объема пробы воды (100 мл) к объему удержанного после мембранного фильтра концентрата (n=V POB/V конц.).

- 11. Соберите в пробирки фильтрат и концентрат для дальнейшего измерения оптической плотности D фильтр. и D конц.
- 12. Измерьте оптическую плотность D во всех трех пробирках D POB, D фильтр. и D конц.
- 13. Рассчитайте оптическую плотность наночастиц РОВ по формулам:

$$D \text{ KOB1} = (D \text{ POB} - D \text{ фильтр.});$$
 $D \text{ KOB2} = (D \text{ конц.} - D \text{ фильтр.})/n;$ 

где D КОВ — оптическая плотность наночастиц РОВ, D РОВ — оптическая плотность растворенного органического вещества, D конц. — оптическая плотность концентрата над мембранным фильтром, D фильтр. — оптическая плотность фильтрата после мембранного фильтра, n — коэффициент концентрирования.

- 14. Рассчитайте D КОВср.= D КОВ1 + D КОВ2/2 и долю наночастиц РОВ в растворенном органическом веществе КОВ (%) = D КОВ ср. \* 100/D РОВ.
- 15. Занесите результаты в таблицу. Погрешность измерения составляет 25%.

Таблица 4.4 Форма записи результатов определения доли наночастиц РОВ (КОВ) от РОВ

Проба	Vконц.	n	D POB	D фильтр.	D конц.	D KOB1	D KOB2	<i>D</i> КОВср.	КОВ%

#### Контрольные вопросы

- 1. Дайте определение РОВ.
- 2. Что следует относить к POB, взвешенному органическому веществу, наночастицам POB и низкомолекулярному POB природных вод?
  - 3. Какова геохимическая роль ГК в природных водах?
- 4. Какие гидрохимические параметры, характеризующие содержание растворенного органического вещества, вы знаете?
  - 5. Какие существуют методы определения РОВ?
- 6. Почему важно знать концентрацию POB в природных водах при подготовке питьевой воды на водопроводной станции?

#### 5. ЭКСПРЕСС-МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ КАЧЕСТВА ВОДЫ

## 5.1. Спектрофотометрический метод определения содержания нитрат-ионов (NO<sub>3</sub>-)

Определение концентрации нитрат-ионов в поверхностных водах проводится спектрофотометрическим методом по поглощению в ультрафиолетовой  $(У\Phi)$  области спектра.

Известно, что нитрат-ионы в УФ области спектра с волновыми числами от 50 000 до 28 000 см<sup>-1</sup>, что соответствует длинам волн от 200 до 350 нм, обнаруживают широкую полосу поглощения с максимумом, соответствующим волне с волновым числом 49 000 см<sup>-1</sup> (длиной волны 205 нм), что теоретически дает возможность определять концентрацию до 0,01 мг/л в кювете длиной 1 см. Волновое число – величина, обратная длине волны,  $\gamma = 1/\lambda$ см, (1 нм =  $10^{-7}$  см) в спектрофотометрии также иногда называется «частотой».

Подобные полосы поглощения дают также нитрит- и бромид ионы. Однако в основном оба эти иона не имеют практического значения, так как нитрит-ион обычно встречается в незначительных концентрациях, а бромид-ион значим при определении содержания нитрат-иона в пробах морской воды.

Наибольшее мешающее влияние на определение нитрат-ионов оказывают такие органические соединения, как гуминовые и фульвовые кислоты, лигносульфоновые кислоты и другие органические соединения, также имеющие широкую полосу поглощения в ультрафиолетовой области спектра. Таким образом, необходимо учитывать эффект поглощения УФ излучения этими соединениями в диапазоне спектра с волновыми числами от 50 000 до 45 000 см<sup>-1</sup> (200–220 нм), важном для определения концентрации нитрат-ионов.

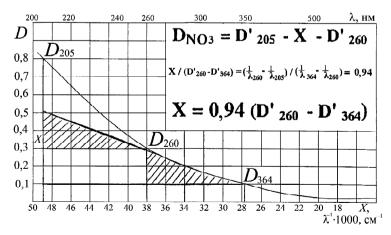
Для учета влияния органических соединений используют метод графического вычитания (рис. 5.1). Этот метод основан на предположении о том, что в поверхностных водах нитрат-ионы и орга-

нические вещества имеют максимум поглощения в ультрафиолетовой области спектра. Часть спектра (волновые числа от 42 000 до 28 000 см $^{-1}$ , что соответствует длинам волн от 240 до 364 нм) близка по конфигурации к прямой линии и может быть экстраполирована. Это позволяет обнаружить в области спектра с волновыми числами 50 000–42 000 см $^{-1}$  (200–240 нм) замаскированную часть оптической плотности, обусловленную присутствием в воде органических соединений. После вычитания ее получают оптическую плотность D  $NO_3^-$ , величина которой обусловлена только присутствием нитрат-ионов и прямо пропорциональна концентрации нитратов в пробе воды.

#### Порядок работы

1. На спектрофотометре Specord M 40 или любом другом спектрофотометре прописать спектральную зависимость  $D=f(\lambda)$  исследуемой пробы воды в диапазоне длин волн от 200 до 700 нм в кварцевой кювете длиной 1 см против кюветы с бидистиллированной водой.

Измерить оптическую плотность пробы воды при следующих длинах волн: 205, 260 и 364 нм в кювете длиной 1 см против бидистиллированной воды. Если оптическая плотность при длине волны >2.000, то пробу разбавляют в 10 и более раз бидистиллированной водой.



**Puc. 5.1.** Спектральная зависимость  $D = f(\lambda)$  для пробы поверхностной воды

2. Провести соответствующие построения, как на рис. 5.1. Оптическая плотность, определяемая собственно нитрат-ионами, равна:

$$D_{\text{NO}_3^-} = D_{205} - X - D_{260} \tag{1}$$

Рассмотреть подобные прямоугольные треугольники. Углы подобных треугольников равны. Тангенсы одинаковых углов также равны. Составить следующую пропорцию для определения величины X, подставляя размеры катетов треугольника в  $\lambda$  нм, так как мы работаем в соответствующей шкале в длинах волн в нм.

$$364 - 260 / D_{260} - D_{364} = 364 - 205 / X + D_{260} - D_{364}$$
 (2)

Оптическая плотность, определяемая нитрат-ионами, равна:

$$D_{NO_{2}^{-}} = D_{205} - 1,53D_{260} + 0,53D_{364}. \tag{3}$$

Для шкалы н см<sup>-1</sup>, уравнение (3) будет выглядеть так:

$$D_{NO_{3}^{-}} = D_{205} - 1,94D_{260} + 0,94D_{364}. \tag{4}$$

В этом случае, измерения надо проводить в шкале волновых чисел н см $^{-1}$ .

3. Определить концентрацию нитратов в мг N/л в пробе воды по формуле:

$$C_{NO_3^-} = K \cdot D_{NO_3^-},$$

где K — пересчетный коэффициент, который находится из калибровочного графика C=f(D), построенного по результатам измерения оптической плотности стандартных растворов  $\mathrm{KNO}_3$  в бидистиллированной (безнитратной) воде с известной концентрацией нитрат-иона при длине волны 205 нм в кювете длиной 1 см против бидистиллированной воды.

По данным многолетних исследований, для стандартных растворов нитрата калия, для кюветы толщиной 1 см, для спектрофотометра Specord M 40 коэффициент K=1,4.

#### 5.2. Спектрофотометрический метод определения цветности воды

Цветность незагрязненных природных вод обусловлена в основном наличием в природных водах гумусового вещества, в состав

которого входят гуминовые и фульвовые кислоты, и комплексных соединений трехвалентного железа. Они поступают в поверхностные воды с грунтовыми водами и дождевым стоком в результате вымывания из почв и торфяников. Цветность воды измеряется в градусах платино-кобальтовой шкалы (Цв $_{[Pl-Co)}$ ).

Для приготовления эталонных растворов цветности готовят исходный раствор, цветность которого принята равной  $500^\circ$ , содержащий 1,245 г хлорплатината калия  $K_2PtCl_6$  и 1,009 г хлорида кобальта  $CoCl_2 \cdot 6$   $H_2O$  в 1 л раствора. Вместо платинокобальтовой шкалы часто применяют имитационную шкалу, в которой используют следующие два раствора.

#### Реактивы

- 1. Раствор 1 0,0875 г бихромата калия  $\rm K_2Cr_2O_7$  и 2,0 г сульфата кобальта  $\rm CoSO_4\cdot 7~H_2O$  растворить в дистиллированной воде, добавляя 1 мл концентрированной серной кислоты, и довести объем раствора до1 л.
- 2. Раствор 2-1 мл концентрированной серной кислоты разбавить дистиллированной водой до 1 л. Смешивая растворы 1 и 2 в указанных ниже отношениях, получают имитационную шкалу (табл. 5.1).

Таблица 5.1 Имитационная шкала цветности

Раствор 1, мл	0	1	2	3	4	5	6	8	12	16
Раствор 2, мл	100	99	98	97	96	95	94	92	88	84
Цветность, град	0	5	10	15	20	25	30	40	60	80

**Мешающие влияния.** Определению мешает мутность, которую устраняют фильтрованием или центрифугированием пробы воды. Перед определением мутные пробы фильтруют через мембранные или стекловолокнистые фильтры с диаметром пор 0,45 мкм.

Визуальный метод определения цветности воды основан на сравнении (при просмотре на белом фоне) цвета анализируемой воды с окраской стандартных растворов платинокобальтовой или имита-

ционной шкалы. Точность определения цветности составляет  $\pm 5\%$  в диапазоне от 0 до  $25^{\circ}$  и  $\pm 10\%$  в диапазоне от 30 до  $80^{\circ}$ . При цветности выше  $80^{\circ}$  исследуемую воду следует разбавить дистиллированной водой.

Спектрофотометрический метод определения цветности воды основан на том, что в видимой области спектра, окрашенные органические вещества гумусовой природы имеют широкую полосу поглощения. Поэтому для определения цветности природных вод измеряют оптическую плотность при длине волны 364 нм в кварцевой кювете длиной 10 мм против дистиллированной воды на спектрофотометрах или при длине волны 400–410 нм в стеклянной кювете длиной 50 мм на фотоколориметрах.

Определение цветности в градусах платинокобальтовой или имитационной шкалы проводят по калибровочному графику. Для этого измеряют оптическую плотность стандартных растворов шкалы. По полученным данным измерений строят зависимость цветности от оптической плотности и вычисляют пересчетный коэффициент  $k = U_B/D_i$ . Цветность воды определяют по формуле:

$$\coprod e_{\text{(Pt-Co)}} = k \cdot D_{364}.$$

Точность определения цветности составляет  $\pm 5\%$ . Величины цветности записываются с точностью до десятых. По данным многолетних исследований, для кюветы толщиной 1 см для спектрофотометра Specord M 40 коэффициент k=675.

# 5.3. Оценка содержания растворенного органического вещества (РОВ) по измерению интенсивности флуоресценции

Для водных растворов некоторых химических соединений, в частности, ненасыщенных органических соединений, содержащих в молекуле двойные и тройные связи между атомами, характерно явление фотолюминесценции — излучения световой энергии (с определенной длиной волны) под действием падающего на него светового (возбуждающего) излучения с большей энергией и меньшей длиной волны. Если время затухания фотолюминесценции составляет менее 10-8 с после прекращения возбуждающего излучения, то такой тип фотолюминесценции называют флуоресценцией.

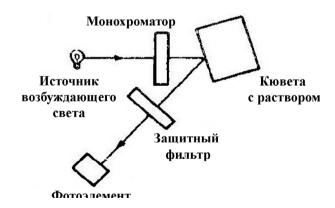
Флуоресцентное излучение раствора направлено во все стороны независимо от направления падающего на раствор возбуждающего излучения. Для растворов большинства органических соединений длина волны возбуждающего излучения расположена обычно в УФ-области спектра (в нашем случае — при 365 нм), а длина волны флуоресцентного излучения при этом нередко находится в видимой области (в данном случае интенсивность флуоресценции измеряется при 435 нм).

Спектр флуоресцентного излучения является индивидуальной характеристикой для раствора данного органического вещества, он не зависит от спектра возбуждающего света. Заметим, что спектр флуоресценции раствора и его спектр поглощения — зеркально-симметричны.

При малых концентрациях флуоресцирующего вещества в растворе интенсивность флуоресценции прямо пропорциональна концентрации флуоресцирующего вещества. При более высоких концентрациях наблюдается отклонение от линейности в сторону уменьшения интенсивности флуоресценции (тушение флуоресценции).

Флуориметрия имеет ряд преимуществ по сравнению со спектрофотометрией. Она обладает, во-первых, более высокой чувствительностью и, во-вторых, более высокой избирательностью.

Оптическая схема флуориметра представлена на рис. 5.2. Поскольку флуоресцентное излучение распределяется равномерно во

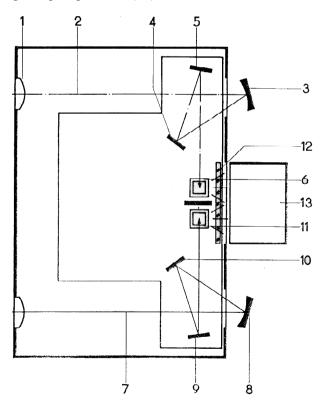


**Puc. 5.2.** Принципиальная оптическая схема флуориметра

все стороны пространства, основным отличием от оптической схемы спектрофотометров является расположение фотоэлемента под углом к падающему на раствор возбуждающему свету. Для отсечения возможного рассеянного или отраженного возбуждающего света в оптическую схему перед фотоэлементом помещают защитный фильтр.

#### Порядок работы

1. Для выполнения работы используется приставка для измерения флуоресценции к прибору Specord M 40 (рис. 5.3.), которая состоит из четырех плоских отклоняющих зеркал (4, 5, 9, 10), измерительных площадок для установки пробы воды и пробы сравнения (11, 6) и фильтродержателя (12).



**Рис. 5.3.** Оптическая схема флуориметрической приставки к прибору Спекорд М 40

Измерительная приставка сконструирована симметрично по отношению к ходу образцового потока и потока сравнения. Возбуждающее излучение направляется через оба отклоняющие зеркала сбоку на пробу или пробу сравнения. Фотоэлемент воспринимает флуоресцентное излучение, которое исходит под углом 90° к возбуждающему излучению. Рассеянное возбуждающее излучение удерживается фильтром, который располагается в фильтродержателе за измерительными площадками.

В качестве пробы сравнения используется твердый стандарт флуоресценции GVD 37-79 (GG 17), флуоресцирующий в диапазоне от 238 до 526 нм, в котором проводятся измерения.

Для исключения влияния рассеянного излучения в фильтродержатель измерительной приставки вставляют желто-зеленый светофильтр GVK 48 (GG 10), который имеет край полосы поглощения 455 нм, т. е. охватывает весь диапазон, в котором производятся измерения.

2. Измерить интенсивность флуоресценции проб поверхностных вод на флуориметрической приставке Specord M 40 при длине волны возбуждения 365 нм в кварцевой кювете длиной 1 см против твердого стандарта флуоресценции.

Между концентрацией растворенного органического углерода (РОУ) в природных водах и интенсивностью флуоресценции природных вод существует определенная корреляция, что позволяет использовать результаты флуориметрических измерений для экспресс-оценки содержания РОУ в природных водах в лабораторных и полевых условиях. Изменение состава органического вещества природных вод требует уточнения пересчетных коэффициентов для каждого типа исследуемых вод.

Лабораторная работа по определению содержания нитрат-ионов  ${
m NO_3}^-$ , цветности и интенсивности флуоресценции воды спектрофотометрическим методом

Задача № 1. Определение содержания нитрат-ионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в воде

#### Приборы и оборудование

1. Спектрофотометр Specord M 40.

#### Порядок работы

- 1. На спектрофотометре Specord M 40 прописать спектральную зависимость  $D = f(\lambda)$  исследуемой пробы воды в диапазоне длин волн от 200 до 700 нм в кварцевой кювете длиной 1 см против кюветы с бидистиллированной водой.
- 2. Измерить оптическую плотность пробы воды при длинах волн 205, 260 и 364 нм в кювете длиной 1 см против бидистиллированной воды и записать полученные результаты в табл. 5.2.

Таблица 5.2 Определение содержания нитрат-ионов и цветности воды

Дата	Место отбора пробы	$D_{205}$	$D_{260}$	$D_{364}$	NO <sub>3</sub> -, мг N/л	Цв°, Pt-Co

3. Сделать соответствующие построения, как на рис. 5.1, и определить оптическую плотность нитрат-ионов.

$$D_{\text{NO}_{3}^{-}} = D_{205} - X - D_{206}.$$

4. Определить концентрацию нитратов в мг N/л в пробе воды по формуле:

$$C_{\text{NO}_{3}^{-}} = K \cdot D_{\text{NO}_{3}^{-}},$$

где K — пересчетный коэффициент, который находится из калибровочного графика C = f(D), построенного по результатам измерения оптической плотности стандартных растворов с известной концентрацией нитрат-ионов при длине волны 205 нм в кювете длиной 1 см против бидистиллированной воды. Для спектрофотометра Specord M  $40\ K = 1,4$ . Результаты записать в табл. 5.2.

#### Задача № 2. Определение цветности воды

#### Приборы и оборудование

- 1. Спектрофотометр Specord M 40.
- 2. Платиново-кобальтовая, или имитационная шкала.

#### Порядок работы

1. Определить цветность в исследуемых пробах воды посредством сравнения (при просмотре на белом фоне) цвета анализиру-

емой воды с окраской стандартных растворов платинокобальтовой или имитационной шкалы. При цветности выше  $80^{\circ}$  исследуемую воду следует разбавить дистиллированной водой.

2. Определить цветность в исследуемых пробах воды посредством измерения оптической плотности при длине волны 364 нм в кюветах длиной 10 мм против дистиллированной воды. Полученные результаты записать в табл. 5.2 и рассчитать цветность по формуле:

$$\coprod_{\mathbf{B}_{(Pt-Co)}} = k \cdot D_{364}.$$

Для спектрофотометра Specord M 40 k = 675. Величины цветности записываются с точностью до десятых.

#### Задача №3. Расчет содержания РОВ по интенсивности флуоресценции

- 1. Измерить интенсивность флуоресценции проб природных вод (пробы 1 и пробы 2) на флуориметрической приставке спектрофотометра Specord M 40 при длине волны возбуждения, равной 365 нм  $(J_1$  и  $J_2$ ). Записать результаты по форме таблицы 5.2.
- 2. Вычислить значение пересчетного коэффициента по формуле:

$$K_{\Phi} = C_{1(\text{POY})}^{\text{I}} / J_1,$$

где  $J_1$  – интенсивность флуоресценции в пробе 1;  $C_{1(\mathrm{POY})}^{\mathrm{I}}$  – концентрация POУ в пробе 1, заранее определенная методом фотохимического окисления.

3. Определить концентрацию РОУ в пробе 2 по формуле:

$$C_{2(POV)}^{\text{III}} = K_{\phi} \cdot J_2$$

где  $J_2$  – интенсивность флуоресценции в пробе 2.

4. Рассчитать погрешность в % определения концентрации РОУ в пробе 2 по формуле:

$$\Delta = \left[ \left( C_{2(\text{POY})}^{\text{I}} - C_{2(\text{POY})}^{\text{III}} / C_{2(\text{POY})}^{\text{I}} \right) \right] \cdot 100,$$

где  $C_{2(\mathrm{POY})}^{\mathrm{I}}$  – концентрчация РОУ в пробе 2, определенная заранее методом с использованием фотоокисления.

#### Контрольные вопросы

- 1. Превышает ли содержание нитрат-ионов и цветности в исследованных пробах воды ПДК этих веществ?
- 2. Каковы основные источники поступления гуминовых и фульвовых кислот в поверхностные воды?
- 3. Какие способы очистки воды от растворенного органического вещества применяются на станциях водоподготовки?
  - 4. Как оценить содержание РОВ в воде флуориметром?

#### 6. ИОНОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД

#### 6.1. Принцип ионометрии

В настоящее время для определения гидрохимических параметров, характеризующих качество природных пресных вод, используется целый ряд физико-химических методов анализа. Особое место в этом ряду занимает ионометрия. Ионометрия — разновидность потенциометрического анализа. В этом методе анализа используют портативные потенциометрические анализаторы — иономеры, работающие как от сети, так и на батарейках, например анализаторы жидкости «Эксперт-001», и ионоселективные электроды (ИСЭ). Ионометрические измерения можно проводить не только в стенах лаборатории, но и в полевых условиях.

При потенциометрических измерениях в исследуемый раствор погружают ИСЭ и электрод сравнения. С помощью иономера измеряют разность потенциалов между этими электродами, которая зависит от концентрации (более строго – активности) ионов, присутствующих в растворе. Наиболее известное применение потенциометрии – измерение активности водородных ионов – показателя рН в различных средах. Особенность ионометрии – применение специальных ИСЭ, внутренний объем которых отделен от исследуемого раствора мембраной, проницаемой только для определенного вида ионов. Таким образом, разность потенциалов между измерительным ИСЭ и электродом сравнения будет зависеть от концентрации того иона, к которому чувствителен данный ИСЭ. В идеальном случае эта зависимость описывается уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{ZF} \cdot \ln C_x, \tag{6.1}$$

где E — измеряемая разность потенциалов;  $E_0$  — стандартный потенциал (величина его постоянна при данной температуре);  $C_{\rm x}$  — концентрация определяемого иона x, выраженная в моль/л; R — уни-

версальная газовая постоянная, равная 8,3 Дж/град·моль; T – абсолютная температура в градусах Кельвина; F =  $96\,500$  кулон/гэкв. – постоянная Фарадея; Z – заряд определяемого иона. Переходя к десятичным логарифмам, получим:

$$E = E_0 + \frac{2.303RT}{ZF} \cdot \lg C_x$$
 (6.2)

ИЛИ

$$E = E_0 - \frac{2.303RT}{ZF} \cdot pX,\tag{6.3}$$

где показатель  $pX = -\lg C$ .

Например, в 1 л раствора содержится 35,5 мг хлорид-иона. Так как атомная масса хлора 35,5 у. е., то концентрация  $C_{\it CL}=10^{-3}$  моль/л, а  $\it pX=3$ .

График зависимости разности потенциалов E от логарифма концентрации представляет собой прямую вида:

$$E = E_0 + S \cdot \lg C_2, \tag{6.4}$$

ИЛИ

$$E = E_0 - S \cdot pX, \tag{6.5}$$

где

$$S = \frac{2.303RT}{ZF}.$$

Величина S называется крутизной электродной функции. Подставив значения постоянных, получим теоретическую крутизну электродной функции при  $T = 298 \text{ K } (25^{\circ}\text{C})$ :

$$S_{25} = 59,16/Z$$
.

Для калибровки иономера определяют E при двух, трех или четырех известных концентрациях стандартных растворов. Калибрование электрода проводят с установкой pX растворов 2, 3, 4, 5, используя калибровочные растворы с концентрацией  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  и  $10^{-5}$  моль/л. При изменении концентрации  $C_{\rm x}$  в 10 раз (pX изменяется на 1), разность потенциалов E при температуре  $25^{\circ}$ С теоретически изменится на 59,16 мВ для однозарядных ионов и на 29,58 мВ — для двухзарядных. Идеальная зависимость, описываемая уравнением Нернста, выполняется лишь для сильно разбав-

ленных растворов. Для природных пресных вод практически можно пренебрегать отклонениями при общей минерализации раствора меньше 200 мг/л или  $C_{\rm X}{<}10^{\text{-}3}$  моль/л). При более высоких концентрациях происходит заметное уменьшение измеряемой концентрации ионов вследствие межионного взаимодействия. Тогда в уравнение Нернста должна входить активность  ${\rm a_{\rm X}}$  вместо концентрации  $C_{\rm X}$ .

Чтобы избежать ошибки в определении концентрации, необходимо создать в растворе избыток таких ионов, которые не влияют на работу данного ИСЭ. Ионная сила раствора должна при этом увеличиться настолько, чтобы реальные изменения концентрации определяемого иона не оказывали бы на нее существенного влияния. Тогда коэффициент активности ионов, зависящий от ионной силы, также сохранится постоянным для всех измеряемых проб, а график электродной функции сохранит прежнюю крутизну. Растворы, добавляемые к пробе и стандартам с указанной целью, называются регуляторами ионной силы.

Если раствор, нормально истекающий из электрода сравнения, содержит определяемый ион, в измерение будет внесена недопустимая ошибка. В таких случаях электрод сравнения погружают в промежуточный раствор соли, к ионам которой измерительный ИСЭ не чувствителен, а исследуемый раствор контактирует с промежуточным через пористую перегородку. Такая система называется двойным солевым мостиком. Например, при определении хлорид-иона обычный электрод сравнения, заполненный раствором КСІ, необходимо погружать в промежуточный 1 М раствор  $Na_2SO_4$ . Если нет электрода сравнения с солевым мостиком, то в обычный хлорсеребряный электрод сравнения заливают 1 М раствор другой соли, например  $Na_2SO_4$ , и для поддержания обмена добавляют туда 1-2 капли 3,5 М раствора КСІ.

Для ускорения процесса установления равновесия рекомендуется умеренное перемешивание раствора, можно с помощью магнитной мешалки. Показание прибора записывается не ранее, чем через 2 минуты. Измерение концентрации иона проводят 2 раза и находят среднее значение.

При помощи ИСЭ в природных пресных водах можно успешно определять анионы хлора и фтора, катионы аммония, калия, натрия и рН. В рабочем состоянии электроды сравнения, а также

натриевый и рН электроды лучше хранить в стаканчике с дистиллированной водой. ИСЭ для определения ионов аммония, калия, хлора и фтора следует хранить в сухом виде, защитив рабочий конец электрода с мембраной защитным колпачком или просто пластиковой пробиркой. За 15-30 мин перед измерением их следует опустить в стаканчик с дистиллированной водой. «Сухое» хранение этих электродов не влияет на их калибровку. Калибровать электроды следует не реже 1 раза в 2 недели. Калибровку проводят, переходя от раствора с меньшей концентрацией к раствору с большей концентрацией. Градуировочная зависимость сохраняется в памяти анализатора жидкости «Эксперт-001» до следующей градуировки. При замене ионоселективного электрода или вспомогательного электрода проведение градуировки обязательно. Следует отметить, что при измерениях электроды не должны касаться дна сосуда. Погрешность измерения для пресной воды для большинства ИСЭ составляет ±10%.

Ниже приведены краткие методические рекомендации для определения рН, катионов калия, натрия, аммония, хлорид- и фторид- анионов. Все методические рекомендации составлены по методикам, разработанным ООО «Эконикс-Эксперт» для соответствующих ИСЭ.

#### 6.2. Определение хлорид-аниона

Хлорид-анионы в пресной воде можно измерять, не добавляя к пробе буферных растворов. Для этого достаточно подключить ИСЭ для определения Cl $^{-}$  и электрод сравнения с 1 М раствором Na $_{2}$ SO $_{4}$  и двумя каплями 3,5 М раствора КСl к иономеру «Эксперт-001». Далее, необходимо установить режим измерения «рH-метр-иономер», нажать кнопку ион и выбрать ион и нужный канал измерения. Калибровать прибор следует по двум стандартным растворам NaCl с концентрацией  $10^{-3}$  и  $10^{-4}$  моль/л, близким к измеряемым концентрациям в пресной воде. После калибрования можно проводить измерения хлоридов в мг/л. Время установки показаний прибора после погружения электродов в раствор составляет не менее 2 мин.

#### 6.3. Определение фторид-аниона

Проводится в той же последовательности, как и измерение любых ионов. Рабочий электрод – ИСЭ на анион фтора, электрод сравнения – хлорсеребряный электрод, наполненный 3,5 М раствором

КСІ. Фторид-анионы образуют комплексы с некоторыми ионами. Необходимо вытеснять фторид-анион из комплексов и удалять мешающий ОН анион. Для этого, а также для увеличения ионной силы раствора, применяют буферный раствор. Для получения буферного раствора 58,500 г NaCl, 0,267 г безводного цитрата натрия и 61,500 г безводного ацетата натрия растворяют в стеклянном стакане приблизительно в 500 мл дистиллированной воды. Добавляют 15 мл уксусной кислоты. Раствор переносят в мерную колбу на 1000 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор тщательно перемешивают и через сутки переливают в стеклянную или полиэтиленовую посуду для хранения. Хранят при комнатной температуре не более 1 года. Калибровочные растворы с концентрацией NaF 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-4</sup> и 10<sup>-5</sup> моль/л готовят из предварительно высушенного при температуре 220°C реактива. Новый или давно не используемый электрод вымачивают в растворе NaF 10-4 моль/л в течение суток. После вымачивания электрод надо промыть в дистиллированной воде не менее 3-х раз. Калибрование или измерение проводят по следующей методике. В стакан с 45 мл исследуемого раствора добавляют 5 мл буферного раствора. Раствор перемешивают и проводят измерение. Время установки показаний прибора для измерения фторид-аниона больше, чем для других ионов и равно 5 мин. При использовании ионоселективных электродов на фториды, необходимо удалять пленку из фторид-анионов, адсорбированных на кончике электрода. Для этого перед каждым измерением кончик электрода слегка протирают смоченной в дистиллированной воде фильтровальной бумагой.

#### 6.4. Определение катиона аммония

Проводится в той же последовательности, как и измерение любых ионов. Рабочий электрод — ИСЭ на катион аммония, электрод сравнения — хлорсеребряный электрод с 1 М раствором  $\mathrm{Na_2SO_4}$  и двумя каплями 3,5 М КСІ. Калибровку проводят по стандартным растворам концентрацией катиона аммония (NH<sub>4</sub>Cl) равной 2, 3, 4, и 5 рХ. Растворы готовят перед использованием. Исходный раствор 0,1 М NH<sub>4</sub>Cl хранят не более 1 месяца в холодильнике. Калибровку и измерение проводят с использованием буферного раствора. В стакан с 40 мл исследуемого раствора добавляют 1 мл буферного раствора 1 М MgSO<sub>4</sub>.

При концентрации катиона аммония в природных водах больше 3 мг/л и концентрации катионов калия больше 1 мг/л, мешающее влияние катиона калия составляет около 2%. В этом случае, чтобы определить истинную концентрацию катионов аммония (устранить мешающее влияние ионов  $K^+$ ) нужно: измерить концентрацию калия с калий-селективным электродом  $C(K^+)$ , измерить кажущуюся концентрацию катионов аммония с аммоний-селективным электродом  $C(NH_{4+})$ каж. (кажущуюся, потому что она включает не только катион аммония, но и мешающий катион калия), вычислить истинную концентрацию катиона аммония:

 $C(NH_4)$ ист. =  $C(NH_4)$ каж.  $-0.06C(K^+)$ , концентрации выражены в мг/л,

 $C({\rm NH_4})$ ист. = 0,8[ $C({\rm NH_4})$ каж. – 0,06 $C({\rm K^+})$ ], концентрации выражены в мг N/л,

#### 6.5. Определение катиона калия

Проводится в той же последовательности, как и измерение любых ионов. Рабочий электрод – ионоселективный электрод на катион калия, электрод сравнения – хлорсеребряный электрод с NaCl концентрацией 1 моль/л.

Прибор калибруют по стандартным растворам KCl. Значения pX-2, 3, 4 и 5. При калибровании и определении к 40 мл раствора или природной воды добавляют 2 мл буферного раствора. Буферный раствор готовят следующим образом: в мерной колбе на 100 мл 12,115 г трис-(оксиметил)-аминометана растворяют в 50 мл дистиллированной воды и добавляют 6 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор доводят до метки дистиллированной водой. Хранят этот раствор в холодильнике.

#### 6.6. Определение катиона натрия

Проводится в той же последовательности, как и измерение любых ионов. Рабочий электрод — ионоселективный электрод на катион натрия, электрод сравнения — хлорсеребряный электрод с 3,5 M KCl. Прибор калибруют по стандартным растворам NaCl. Значения pX-2, 3, 4. При калибровании и определении к 30 мл раствора или природной воды добавляют 4 мл буферного раствора. Буферный раствор это 1 M раствор CaCl, . К раствору также добавляют

1 мл свежеприготовленного 0,1% раствора аммиака. Для этого 25% раствор разбавляют в 250 раз.

#### 6.7. Измерение рН

Проводится так же, как и измерение любых ионов, электрод сравнения — хлорсеребряный электрод с 3,5 М КСІ. Если берется комбинированный рН электрод, то раствор КСІ заливают непосредственно в корпус электрода. Калибровка проводится по двум точкам, либо на кислую 4,01 и нейтральную 6,86 области, либо на нейтральную 6,86 и щелочную 9,18 области рН. Поэтому, удобно иметь два заранее откалиброванных на кислую и щелочную область рН электрода на одном иономере. При калибровке для повышения точности измерения необходимо учитывать температуру растворов и при калибровании устанавливать рН стандартных растворов в соответствии с температурой. Для определения рН погрешность измерения составляет ±0,05.

#### Контрольные вопросы

- 1. Из каких узлов состоит установка для потенциометрического анализа?
- 2. Чем отличаются ионоселективные электроды от электрода для измерения рН?
- 3. Как выглядит калибровочный график ионоселективного электрода в координатах (E, pX)?
  - 4. Что такое крутизна электродной функции?
- 5. Каковы возможные источники ошибок при определении фторид-иона в питьевой воде ионометрическим методом?

## 7. ФИЗИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ГОРОДСКОЙ СРЕДЫ

# 7.1. Изучение пространственной изменчивости мощности экспозиционной дозы гамма-излучения в условиях городских территорий и общественных помещений

#### 7.1.1. Актуальность проблемы

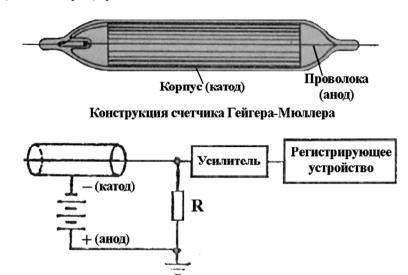
Изучение радиационной обстановки на местности является неотъемлемым компонентом любого экологического исследования. При этом наиболее простым и эффективным способом оценки интегрального радиационного воздействия на человека является дозиметрический, т. е. измерение мощности экспозиционной или эквивалентной дозы гамма-излучения на местности (в помещении). Преимущественное измерение гамма-излучения связано с его высокой проникающей способностью по сравнению с альфа- и бетачастицами. Современная дозиметрическая аппаратура имеет широкий энергетический диапазон регистрации гамма-квантов, что позволяет с приемлемой точностью оценивать мощности дозы на местности вне зависимости от состава загрязнения, данные о котором могут быть получены в процессе полевых и/или лабораторных альфа/бета- или гамма-спектрометрических изысканий.

#### 7.1.2. Метод исследований

Дозиметрические методы наблюдений и количественной оценки ионизирующих излучений основаны на способности частиц (гамма-квантов, альфа- и бета-частиц) вызывать ионизацию и возбуждение атомов среды.

Простейшим детектором для регистрации ионизирующих излучений является газоразрядный счетчик Гейгера—Мюллера. Газоразрядный счетчик обычно выполняется в виде наполненного инертным газом полого цилиндра с тонкой проволокой внутри, натянутой по оси цилиндра. К стенке цилиндра и проволоке подводится

высокое постоянное напряжение (400 В и выше), при этом стенка счетчика является катодом (минус батареи), а проволока анодом (плюс батареи), рис. 7.1.



**Puc. 7.1.** Конструкция счетчика Гейгера-Мюллера и принципиальная схема регистрирующего устройства на его основе

При попадании в счетчик гамма-квант ионизирует находящийся в нем газ, электропроводность среды возрастает и под действием высокого напряжения происходит электрический разряд. Ионизация газа может происходить как благодаря ионизирующей способности самого гамма-кванта, так и за счет электронов, «выбиваемых» им из стенки детектора. Таким образом, величина электрического тока, протекающего через счетчик Гейгера—Мюллера, пропорциональна плотности потока гамма-квантов и, следовательно, мощности экспозиционной дозы гамма-излучения.

Стенки счетчика Гейгера—Мюллера могут выполняться из различных материалов — металла и стекла (во втором случае для создания разности потенциала на поверхность стекла наносится фольга, на которую подается напряжение). В зависимости от толщины и плотности материала корпуса счетчика он может как пропускать, так и не пропускать бета-излучение (поток электронов). В

связи с этим дозиметрическая аппаратура, оснащенная счетчиком (счетчиками) Гейгера—Мюллера с толстыми стенками и/или внешним корпусом прибора, используется для измерения только гамма-излучения.

Счетчиком, сквозь стенки которого может проходить бета-излучение, можно измерять и плотность потока бета-частиц с загрязненных поверхностей. Для этого в корпусе прибора в месте расположения детектора оставляется прорезь, оснащенная съемным экраном — щитком, заведомо блокирующим бета-излучение. Измерения плотности потока бета-частиц проводятся в два этапа: сначала фиксируются показания прибора без щитка (бета-частицы + гамма-фон), а затем с поставленным щитком (только гаммафон); на основании разности показаний прибора вычисляют искомую величину — плотность потока бета-частиц с единицы поверхности в единицу времени.

Для измерения плотности потока альфа-частиц, которые практически полностью задерживаются большинством материалов, могут использоваться т. н. торцевые счетчики Гейгера—Мюллера, у которых один из торцов цилиндра закрыт тонким слоем слюды или полимерной пленки, сквозь которую альфа-частицы могут проникать в полость детектора. Аналогичный подход используется и при создании специализированных высокочувствительных детекторов бета-излучения.

Счетчики Гейгера—Мюллера различных конструкций и модификаций широко используются при создании дозиметрической аппаратуры общего назначения, в том числе предназначенной для экологического мониторинга территорий и помещений — дозиметров и дозиметров-радиометров. На практике чаще распространены модели дозиметров, представляющие из себя компактные приборы (размером 20х15 см и менее), питающиеся от батареи 9 В или двух—четырех пальчиковых батарей (1,5 В). При этом детектором излучения служат от 1 до 6 счетчиков Гейгера—Мюллера, подключенных к пересчетной схеме, обеспечивающей вывод результатов измерений пользователю непосредственно в единицах экспозиционной дозы (микрорентгенах в час — мкР/ч) или эквивалентной дозы (микрозивертах в час — мкЗв/ч). Описание единиц измерения ионизирующих излучений и соотношение между ними приведено в Приложении 4. Погрешность измерений пор-

тативных дозиметров колеблется в пределах 10–20% при естественном радиационном фоне.

Классификация технических средств измерений ионизирующих измерений включает в себя следующие классы приборов: дозиметры, радиометры и спектрометры. Дозиметры — средства измерений экспозиционной дозы и ее мощности, поглощенной дозы и ее мощности и эквивалентной дозы и ее мощности. Радиометры — средства измерений активности радионуклидов в образцах и объектах, удельной активности радионуклидов в твердых и сыпучих материалах, объемной активности радионуклидов в жидкостях и газах, объемной активности радиоактивных аэрозолей, удельной поверхностной активности, плотности потока частиц и др. Спектрометры — средства измерений энергии частиц ионизирующих излучений. В комбинированных приборах могут объединяться функции средств измерений из различных классов (Контроль физических факторов..., 2003).

## 7.1.3. Факторы, определяющие радиационную обстановку на местности и в помещениях

Радиационный фон земной поверхности определяется содержащимися в ней естественными радионуклидами — U238 и Th232, продуктами их распада, а также изотопом K40, содержащимся в качестве примеси (0,0117% по массе) к стабильному калию. Концентрации естественных радионуклидов в почвах и осадочных породах средней полосы европейской части РФ составляют в среднем порядка 1,5 г/т для U238, около 6,5 г/т для Th232 и около 1,4 г/т для K40 (для глин в среднем 3,4 г/т). При этом из-за активных геохимических процессов в почвах U238 и Th232 редко находятся в состоянии радиационного равновесия, например, содержание Ra226, который является достаточно подвижным элементом, в почвах существенно больше, чем должно быть, исходя из количества материнского нуклида — порядка 0,5—1,0 мкг/т (Титаева, 2000; Справочник по геохимии, 1990).

Естественный радиационный фон, соответствующий указанным выше концентрациям радионуклидов составляет 10–15 мкР/ч на высоте 1 м от поверхности земли. В целом для районов с развитой толщей осадочных пород нормальными считаются вариации мощности экспозиционной дозы (МЭД) гамма-излуче-

ния в диапазоне 10–20 мкР/ч, но в некоторых местах (Прикаспийская низменность, поверхность крупных водоемов) естественный фон может опускаться до 3–5 мкР/ч. При МЭД выше 20 мкР/ч в районах распространения осадочных грунтов обычно рекомендуется проводить более детальные обследования радиационной обстановки с целью выяснения причин наличия повышенных уровней МЭД.

Содержание U238 и Th232 в магматических породах (граниты, гнейсы, нефелиновые сиениты и др.) более высокое – в среднем 4–5 г/т для U238 и порядка 8–15 г/т для Th232, в ряде пород отмечается также и повышенное содержание K40 порядка 2–(5÷7) г/т при наличии в составе калиевых полевых шпатов и других калийсодержащих минералов (в естественных залежах калийных солей содержание K40 может составлять 30–40 г/т и более). В связи с этим, в районах выхода на поверхность скальных пород уровни МЭД на поверхности земли могут составлять от нескольких десятков до нескольких сотен мкР/ч, а в местах выхода на поверхность урановых, ториевых руд или руд, содержащих редкоземельные элементы, – до нескольких тысяч мкР/ч и более (Титаева, 2000; Справочник по геохимии, 1990).

Очевидно, что при использовании изделий (облицовка цоколей зданий, лестниц, полов в подземных переходах и метро, холлах зданий) из натурального камня вблизи них будет существовать повышенный радиационный фон. В большинстве случаев он может составлять 20–50 мкР/ч и фиксироваться на расстоянии до 3–5 м от источника, снижаясь с расстоянием. При этом, указанные величины МЭД более чем в 3–4 раза превышают естественный радиационный фон территории.

Повышенные или высокие уровни МЭД (десятки-сотни мкР/ч) могут фиксироваться на участках, подвергшихся радиационному загрязнению в результате аварии 26 апреля 1986 г. на Чернобыльской АЭС или на других объектах, а также в местах куда был привезен грунт/строительные материалы, древесина из загрязненных областей (Брянской, Тульской, Орловской, Калужской областей РФ, а также территории Украины и Белоруссии). Очевидно, что в этих случаях МЭД будет определяться содержанием в подстилающей поверхности искусственных радионуклидов, в первую очередь Cs137, Sr90, Am241 и другими.

Внутри помещений МЭД гамма-излучения определяется содержанием естественных радионуклидов в строительных материалах. В целом при выполнении нормативов, установленных НРБ 99 на удельную активность строительных материалов (Приложение 5), гамма-фон в помещении мало отличается от радиационного фона на улице, колеблясь в пределах от 10–15 до 20 мкР/ч. Помимо нормативов на удельную активность строительных материалов, НРБ 99 введен относительный норматив: МЭД внутри помещения должно быть не более чем на 20 мкР/ч выше, чем МЭД на высоте 1 м от земли на улице вблизи здания (при этом измерения проводятся преимущественно над естественным грунтом). Поэтому при радиационно-экологических обследованиях зданий необходимо контролировать МЭД как внутри помещения, так и снаружи.

Источниками радиационной опасности внутри помещений могут служить уже упомянутые изделия из натурального камня, а также ряд радиационно-опасных предметов, встречающихся в быту: часы, компасы или элементы декора со светосоставами постоянного действия, состоящими из сульфида цинка с добавлением солей Ra226. Такие предметы выпускались до начала 1960-х годов. Уровни МЭД вблизи них могут составлять десятки—сотни мкР/ч и фиксироваться на расстоянии 0,5—1,0 м. Кроме того, радиационную опасность внутри помещений могут представлять лабораторные и промышленные источники ионизирующих излучений, предметы, подвергшиеся радиационному загрязнению, коллекции минералов и т. п. объекты, привнесенные в жилое или общественное помещение.

#### 7.1.4. Порядок проведения практической работы

Перед началом работы необходимо ознакомиться с единицами измерений ионизирующих излучений (Приложение 4) и основными положениями Норм радиационной безопасности (НРБ 99), приведенными в Приложении 5.

Измерение МЭД гамма-излучения на местности ведется с учетом требований методических указаний МУ 2.6.1.715-98 «Проведение радиационно-гигиенического обследования жилых и общественных зданий», устанавливающих требования как к контролю радиационного фона в помещениях, так и на улице. В соответствии

с МУ 2.6.1.715-98 измерения МЭД на открытой местности проводятся на высоте 1 м от земли, а внутри помещений на высоте 1 м от пола. Вблизи потенциально-опасных объектов, таких как гранитная облицовка зданий, памятники и т. д. измерения МЭД проводятся на стандартных расстояниях 0 м; 0,1 м; 0,5 м и 1 м от поверхностей соответствующих объектов.

Для измерений фоновых уровней МЭД необходимо выбирать участки с естественным грунтом — газоны, лесопарковые полосы и т. п. Для контроля МЭД на антропогенно-измененных участках измерения проводятся над заасфальтированными участками, участками, выложенными тротуарной плиткой, местами с нарушенным, привезенным или насыпным грунтом. Для выявления мест с повышенным радиационным фоном проводят измерения вблизи элементов зданий и объектов местности, выполненных из гранита и другого натурального камня. Внутри помещений измерения проводят в центральных частях комнат (аудиторий), а при наличии отделки из натурального камня (пол, стены, подоконники) — на стандартных расстояниях от них.

Для измерений МЭД гамма-излучения используется цифровой широкодиапазонный носимый дозиметр мощности экспозиционной дозы фотонного излучения ДРГ–01Т1 или дозиметр гамма-излучения интегрального типа ДКГ-07Д «Дрозд». Их технические характеристики приведены в табл. 7.1 и 7.2.

#### Работа с дозиметром ДРГ-01Т1

Для измерения МЭД на местности дозиметром ДРГ-01T1 необходимо следующее.

- 1. Включить прибор.
- 2. Перевести переключатель диапазонов в режим «мР/ч», а переключатель режима работы в режим «Измерение» и дать прибору «прогреться» в течение 1–2 минут.
- 3. Зафиксировать прибор на высоте 1 м от земли так, чтобы нижняя его поверхность располагалась параллельно земле. Фиксация прибора в руках пользователя должна производиться таким образом, чтобы его руки не закрывали нижнюю поверхность прибора. В связи с этим прибор нужно держать в руках в районе батарейного отсека.

Таблица 7.1 Технические характеристики дозиметра ДРГ-01T1

Технические характеристики ДРГ-01Т1	Значения
Диапазон измерения МЭД Режим «Поиск»	100 мкР/ч — 100 Р/ч (1,0 мкЗв/ч — 1 Зв/ч)
Режим «Измерение»	10 мкР/ч — 10 Р/ч (0,1 мкЗв/ч — 0,1 Зв/ч)
Диапазон энергий, регистрируемых гамма-вантов, МэВ	0,05–3,0
Предел допускаемой основной погрешности измерения (для 95% доверительного интервала)	не более 15%
Время однократного измерения, с	
Режим «Поиск» Режим «Измерение»	2,5 25
Детекторы излучения	4 газоразрядных счетчика СБМ 20 и 2 газоразрядных счетчика СГ 34
Питание	Батарея 9 В типа «Крона»
Время автономной работы от батареи (при фоне менее 50 мкР/ч), ч	Не менее 100
Конструктивное исполнение	Металлический корпус
Рабочие условия Температура Относительная влажность воздуха	−10+40°C до 90% при +30°C
Продолжительность работы без подзарядки аккумуляторов, ч	8
Габаритные размеры, мм	175x90x55
Вес, кг	0,6

- 4. Кратковременным нажатием кнопки «Сброс» запустить процесс измерения (его длительность 25 с).
- 5. Произвести не менее 10–15 измерений МЭД гамма-излучения, записывая результат в журнал по форме табл. 7.3.
- 6. Не выключая прибор проследовать к следующей точке измерений и повторить действия по пунктам  $\mathbb{N}^3$ –5.
  - 7. После завершения измерений выключить прибор.

Таблица 7.2 Технические характеристики дозиметра ДКГ-07Д «Дрозд»

Технические характеристики ДКГ-07Д «Дрозд»	Значения
Диапазон измерения МЭД	0,1–1000 мкЗв/ч (10 мкР/ч–0,1 Р/ч)
Диапазон энергий регистрируе- мых гамма-вантов, МэВ	0,05–3,0
Предел допускаемой основной погрешности измерения (для 95% доверительного интервала)	не более 15%
Детектор излучения	Газоразрядный счетчик Бета-2М
Питание	2 батареи 1,5 типа АА
Время автономной работы от батарей, ч	200
Конструктивное исполнение	Пластиковый корпус
Рабочие условия	
Температура	−20+50°C
Относительная влажность воздуха	до 90% при + 25°C
Габаритные размеры, мм	122x28x73
Вес, кг	0,25

#### Работа с дозиметром ДКГ-07Д «Дрозд»

- 1. Включить прибор. После включения дозиметра, он автоматически переходит в режим индикации величины МЭД. Дать прибору «прогреться» в течение 1–2 минут.
- 2. Зафиксировать прибор на высоте 1 м от земли, при этом нижняя поверхность прибора должна располагаться параллельно земле. Фиксация прибора в руках пользователя должна производиться таким образом, чтобы его руки не закрывали нижнюю поверхность прибора. В связи с этим прибор нужно держать в руках в районе батарейного отсека.
- 3. Кратковременным нажатием кнопки «Пуск» запустить процесс измерения.
- 4. По уменьшении индицируемой прибором погрешности измерений (нижняя строка жидкокристаллического дисплея) до уровня 15–20% или менее (в соответствии МУ 2.6.1.715-98 она не должна превышать 20%) записать результат в журнал по форме в таблице 7.4.

- 5. Не выключая прибор проследовать к следующей точке измерений и повторить действия по пунктам  $\mathbb{N}_2$  2–4.
  - 6. После завершения измерений выключить прибор.

Таблица 7.3 Форма записи результатов измерений МЭД дозиметром ДРГ-01T1

Дата: 20 март	Маршрут: Участок вдоль Ломоносовского про- спекта от 2-го гуманитарного корпуса до ул. Ни-							
Исполнители	и: Иванов А. I Петров Н. П Сидорова Е	Ι.	колая Коперника. <b>Измерительный прибор</b> : дозиметр ДРГ-01Т1					
Номер пункта измерения (по карте или по порядку), краткое описание места измерения	$X_i$ , мкР/ч	Кол-во изме- рений	$X_{ m cp},$ мк $P$ /ч	σ, мкР/ч	±Д <sub>0,95</sub> , мкР/ч	Высота измерения (расстоя- ние до объекта), м	Тип поверхности объекта	
Пункт № 1 по карте местности; газон с древесной растительностью	12; 11; 10; 14; 12; 13; 16; 12; 10; 11; 13; 14; 12; 10; 11;	15	12,1	1,7	0,9	1,0	Естественный грунт (задернованный с ненарушенной травяной растительностью)	
Пункт № 2 по карте местности; участок, выложенный тротуарной плиткой	13; 15; 15; 14; 16; 20; 13; 14; 16; 17; 17; 15; 18; 19; 16;	15	15,9	2,1	1,1	1,0	Тротуарная плитка	
Пункт № 3 по карте местности; гранитный цоколь жилого дома	38; 35; 37; 38; 40; 42; 39; 37; 43; 44;	10	39,3	2,9	2,1	0,0	Гранитная плита толщиной 15 см (цвет светлокоричневый, структура породы мелкозернистая)	

Таблица 7.4 Форма записи результатов измерений МЭД дозиметром ДКГ-07Д «Дрозд»

Дата:		Маршрут:				
20 марта 2006 года		Ломоносовский проспект – северный вход в				
Исполнители:		ГЗ МГУ				
Иванов А. П.						
Петров Н. П.		Измерительный прибор:				
Сидорова Е. Н.		дозиметр ДКГ-07Д «Дрозд»				
Номер пункта измерения (по карте или по порядку), краткое описание место измерения	$X$ , мк $\mathrm{P}/\mathrm{ч}$	Погрешность измерения, ±%	Высота измерения (расстояние до объекта), м	Тип поверхности объекта		
Пункт № 5 по карте местности; заасфальтированный участок тротуара вдоль Ломоносовского проспекта	13,5	14,2	1,0	Асфальтовое покрытие		
Пункт № 6 по карте местности; газон с северной стороны главного здания МГУ	11,5	12,5	1,0	Естественный грунт (задернованный, с ненарушенной травяной растительностью)		
Пункт № 7 по карте местности; гранитная лестница северного входа главного здания МГУ	28,3	16,8	0,0	Гранитная плита светло- серого цвета (структура породы круп- нозернистая)		

#### Запись результатов измерений

Результаты измерений МЭД гамма-излучения на местности, выполненные дозиметром ДРГ-01T1, протоколируются по форме табл. 7.3, а дозиметром ДКГ-07Д «Дрозд» по форме табл. 7.4.

Результаты измерений МЭД записываются в микрорентгенах в час. При использовании ДРГ-01Т1 результаты выводятся пользо-

вателю в мР/ч, но если не учитывать десятичную точку в левой стороне экрана, то можно считать, что прибор индицирует результаты непосредственно в мкР/ч. При использовании ДКГ-07Д «Дрозд» перевод из мкЗв/ч в мкР/ч в силу равенства коэффициента пересчета ста прост: неучет десятичной запятой делает возможным производить считывание непосредственно в мкР/ч.

В табл. 7.3 рассчитываются и вписываются следующие параметры:  $X_{\rm cp}$  — среднее арифметическое значение отдельных измерений  $X_{\rm i}$ ;  $\sigma$  — среднеквадратическое отклонение результата от среднего арифметического значения;  $\pm \Delta 0,95-95\%$  доверительный интервал среднего арифметического значения. Ниже приведены формулы для расчета указанных величин.

Среднее арифметическое значение  $X_{\rm cp}$  серии единичных измерений  $X_{\rm cp}$ :

$$X_{\rm cp} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} \,. \tag{7.1}$$

Среднеквадратическое (также иногда называемое стандартным) отклонение результата от среднего арифметического значения

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{1}^{n} (X_i - X_{cp})^2}{n - 1}} . \tag{7.2}$$

95% доверительный интервал среднего арифметического значения

$$\Delta_{0,95} = t_{0,95} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}},\tag{7.3}$$

где  $t_{0.95}$  — значение коэффициента Стьюдента для 95% доверительной вероятности и количества степеней свободы равного (n-1), где n — число единичных измерений МЭД. Значения коэффициентов Стьюдента приведены в Приложении 6.

Для проведения расчетов по формулам (7.1)–(7.3) целесообразно использовать функции программы Microsoft Excel или аналогичного программного обеспечения. В среде MS Excel расчет  $X_{\rm cp}$  производится с помощью функции «СРЗНАЧ» (Вставка $\to$ Функция Статистические $\to$ СРЗНАЧ), величины  $\sigma$  с помощью функции «СТАНДОТКЛОН», а величины  $\Delta_{0.95}$  с помощью функции «ДОВЕ-

РИТ». В последнем случае доверительная вероятность в 95% соответствует уровню значимости 0,05 (параметр «Альфа» функции), а параметр «Размер» соответствует числу единичных измерений n.

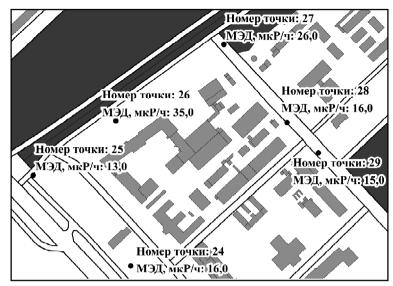
Все значения в табл. 7.3 и 7.4 приводятся с округлением до первого знака после запятой, в случае, если значение составляет целое число после запятой ставят ноль, например, 12,0 мкР/ч.

#### 7.1.5. Подготовка отчета по результатам работ

После заполнения всех граф в табл. 7.3 и 7.4 необходимо проанализировать результаты измерений. Анализ результатов должен быть представлен в виде ряда абзацев — выводов, в которых должно быть отражено следующее.

- 1. Фамилии исполнителей, время и место проведения исследования, измеряемый экологический фактор, использованный измерительной прибор (в заглавии).
- 2. Общее количество обследованных пунктов на местности или в помещении. Количество обследованных потенциально опасных объектов местности (помещений). Характерное расстояние между точками измерений (отдельно для помещений и открытых пространств).
- 3. Среднее, максимальное и минимальное измеренные значения МЭД для фоновых участков местности (газоны, тротуары, помещения без отделки гранитом и пр.).
- 4. Среднее, максимальное и минимальное измеренные значения МЭД вблизи источников радиации (гранитная облицовка зданий, бордюрный камень из гранита); зафиксированы ли в процессе измерений потенциально-опасные уровни МЭД (более 60 мкР/ч).
- 5. Радиус зоны, в которой фиксируется радиационное влияние выявленных в ходе исследования радиационно опасных объектов.
- 6. При наличии измерений внутри помещения и на улице вблизи здания, должна быть вычислена разница (МЭД<sub>помещение</sub> МЭД<sub>на открытой местности</sub>) и указано выше она или ниже предельно допустимой величины 20 мкР/ч.

К текстовому анализу результатов радиационно-экологического исследования должна прилагаться карта местности (схема помещения) с отмеченными на ней точками измерений, их номерами и результатами измерений (рис. 7.2). Полный перечень отчетных материалов включает в себя:



**Рис. 7.2.** Пример карты местности с результатами измерений

- заполненные протоколы измерений МЭД на местности и/или в помещении (по форме табл. 7.3 или 7.4);
- карту местности (схему помещения) с отмеченными на ней точками измерений с указанием их номеров и результатов измерений;
- текстовой анализ результатов радиационно-экологического обследования местности в виде ряда абзацев выводов.

# 7.2. Изучение пространственной изменчивости эквивалентных уровней шума в условиях городских территорий

#### 7.2.1. Актуальность проблемы

Шумовое загрязнение окружающей среды — одно из самых распространенных типов физических загрязнений. Современный город наполнен источниками шумов различного типа и интенсивности: это в первую очередь транспорт: автомобильный (особенно грузовой), авиационный, железнодорожный, промышленные предприятия, метрополитен и т. д.

Особенностью шумового загрязнения среды является тот факт, что в отличие от других видов загрязнений, человек может оценить его величину, используя свои органы чувств. Шумовое загрязнение среды воспринимается человеком непосредственно и проявляется в воздействии на его слуховой аппарат. Но в отдельных случаях, возникающих чаще всего в производственной среде, когда человек подвергается воздействию инфразвука и/или ультразвука, объективная оценка акустического состояния среды посредством органов чувств затруднена.

Биологические эффекты шумового загрязнения чаще всего проявляются в виде непосредственного воздействия звуковых колебаний на слуховой аппарат человека — потеря слуха, глухота, а также косвенных последствий такого воздействия, возникающих вследствие психофизиологического восприятия звука, — нарушения работы центральной нервной системы, сердечно-сосудистой системы и т. д.

#### 7.2.2. Метод исследований

Шум – это волновые колебания частиц воздуха (воздушный шум) или упругие колебания среды твердых тел (структурный шум). Распространение колебаний в материальной среде состоит в передаче импульса движения от одной молекулы (атома) к другой. Благодаря упругим межмолекулярным связям движение каждой из них повторяет движение предыдущей. Звуковыми волнами (колебаниями) называют колебательные движения частиц воздуха тех частот, которые воспринимаются слуховым аппаратом человека.

Передача импульса требует времени, в результате чего движение молекул в точках наблюдения происходит с запаздыванием по отношению к движению молекул в зоне возбуждения колебаний. Таким образом, колебания распространяются с некоторой конечной скоростью, определяемой свойствами данной материальной среды. Скорость звука в воздухе составляет 331 м/с при температуре 0°С.

Волновые колебания в воздухе приводят к его сжатию и разрежению. В областях сжатия давление воздуха возрастает, а в областях разрежения — понижается, т. е. распространение звука (инфразвука, ультразвука) в воздушной среде сопровождается изменением атмосферного давления. Разность между давлением воздуха в данный момент  $p_i$  и атмосферным давлением  $p_{\text{атм}}$  называют звуковым давлением  $p_{\text{за}} = p_i - p_{\text{атм}}$  (рис. 7.3).



**Puc. 7.3.** Возникновение шума вследствие изменения атмосферного давления

Интенсивность восприятия звука человеческим ухом связана со звуковым давлением логарифмической зависимостью, поэтому измерение и оценку уровней шума проводят с использованием логарифмических единиц разности уровня давлений — децибел относительно минимального ощущаемого изменения атмосферного давления ( $2 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$ ):

$$L = 20 \lg \frac{p}{p_0} \,, \tag{7.4}$$

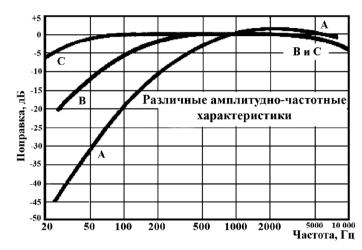
где L — уровень звукового давления, дБ; p — среднеквадратическая величина звукового давления, Па;  $p_0$  — исходное значение звукового давления в воздухе, равное  $2 \cdot 10^{-5}$  Па. В табл. 7.5 приведены уровни звукового давления в характерных ситуациях.

Человеческое ухо имеет различную чувствительность к звуковым волнам разных частот. Слышимый спектр звуковых колебаний для среднестатистического человека (без учета возрастных и индивидуальных особенностей) лежит в диапазоне 16 Гц–20 кГц, колебания более низких и более высоких частот человек не воспринимает слуховым аппаратом. Но и внутри данного диапазона частот чувствительность человеческого уха неравномерна. При частотах 1–4 кГц она максимальна и практически постоянна. На частотах ниже 1 кГц она значительно снижается. На частотах выше 1 кГц она также снижается, но гораздо меньше, чем на низких частотах. Наглядно амплитудно-частотную характеристику челове-

Таблица 7.5 Уровни звукового давления в типичных случаях

Источник звука	Звуковое давление, дБ	Источник звука	Звуковое давление, дБ
Порог слышимости	0	Шум на улице с интенсивным движением	80
Шорох листьев, слабый шепот на расстоянии 1 м	10	Шум в метро во время движения, гудок автомобиля	90
Шелест листьев в тихом саду, шепот на расстоянии 1 м	20	Автомобильная сирена, фортиссимо оркестра, громкая речь на расстоянии 15 см	100
Шум в квартире	30	Шум при работе пневматического молота	110
Негромкая музыка	40	Сильные удары грома, реактивный двигатель на расстоянии 5 м	120
Шум в учреждении с открытыми окнами, тихий разговор на расстоянии 1 м	50	Болевой порог, звук уже не слышен	130
Средняя громкость разговорной речи на расстоянии 1 м, шум в магазине, аплодисменты	60	Барабанный бой на расстоянии 3 см	140

ческого уха можно отобразить на графике, приняв за единицу чувствительность на частоте 1 к $\Gamma$ ц (рис. 7.4, кривая A). На графике по оси абсцисс отложена частота звуковых колебаний, а по оси ординат — количество децибел, на которое ощущаемый звук данной частоты тише/громче, чем звук на частоте 1 к $\Gamma$ ц.



**Puc. 7.4.** Различные амплитудно-частотные характеристики (весовые шкалы) шумоизмерительной аппаратуры

Амплитудно-частотная характеристика (АЧХ), обозначенная буквой «А» используется для целей санитарно-гигиенической оценки шума, т. к. наиболее точно моделирует восприятие шума человеческим ухом. Для этого шумоизмерительная аппаратура — шумомеры калибруются таким образом, чтобы максимально точно соответствовать приведенным на рис. 7.4 АЧХ. В зависимости от класса шумомера он может измерять уровни звука с использованием олной или нескольких весовых шкал.

При измерениях звукового давления с использованием весовой шкалы «А», результат измерений представляется в децибелах с индексом А, например 35 дБА. Величины, выраженные в дБА, также именуют эквивалентным уровнем звука. Другие весовые шкалы («В», «С») используются тогда, когда необходимо оценить истинный (физический) уровень звукового давления. Запись результатов измере-

ния по соответствующим весовым шкалам аналогична вышеприведенному примеру: 55 дБС; 83 дБВ.

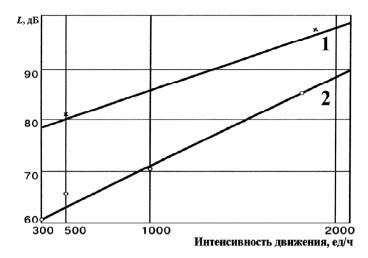
По разности уровней шума, измеренных с использованием разных АЧХ, можно оценить спектральные характеристики шума. Например, если уровень шума по шкале «С» более чем на 10 дБ выше, чем по шкале «А», то шум в этой точке можно считать низкочастотным, с преобладанием колебаний на частотах менее 1000 Гц (см. рис. 7.4).

Кроме различных АЧХ, шумомеры обычно имеют несколько временных характеристик (временных весовых коэффициентов), т. е. режимов работы с различной длительностью одиночного измерения уровня звукового давления. Имеются 4 стандартные временные характеристики шумомера: «медленно» («Slow») — длительностью 1,0 с; «быстро» («Fast») — 0,2 с; «импульс» («Impulse») — 0,04 с; «пик» («Pic») — 0,02 с. Характеристики «медленно» и «быстро» применяются для гигиенической оценки шумов различного типа для их усреднения; «импульс» — при импульсных шумах, а «пик» — при импульсных шумах в виде одиночных ударов, выстрелов и т. п.

## 7.2.3. Факторы, определяющие акустический климат городских территорий

Основным источником шума в городах является автомобильный транспорт, поэтому самые шумные места в городе – крупные автомагистрали и территории, к ним прилегающие. Шум, создаваемый автомагистралью, зависит в первую очередь от количества и типа транспорта (грузовой, легковой), проезжающего сквозь поперечное сечение магистрали в единицу времени, рис. 7.5. Например, для крупных магистралей Москвы интенсивность движения автомобильного транспорта на основных магистралях составляет от 1000 до 7400 единиц автотранспорта в час и лишь на некоторых участках спадает до 500–1000 ед/ч.

Вклад железнодорожного транспорта в общий шумовой фон города невелик, однако он может создавать зоны локального акустического дискомфорта, протягивающиеся вдоль железнодорожных путей. На расстоянии в 7,5 м от оси движения электропоездов максимальные уровни шума могут достигать 93 дБА, товарных поездов — 92 дБА, пассажирских поездов — 91 дБА. Кроме типа состава существенное влияние на шум оказывает и скорость движения.



**Рис. 7.5.** Уровни шума L (дБ) по шкале C, дБС (1) и по шкале A, дБА (2); по оси абсцисс отложена интенсивность движения транспорта по магистрали, ед/час (Измеров и др., 2001)

Так, электропоезд при скорости 35 км/ч создает уровень звука 83 дБА, при скорости 43 км/ч – 84 дБА, а при скорости 55 км/ч уровень звука увеличивается до 89 дБА. При фронтальном и торцевом расположении жилых домов к железной дороге при санитарном разрыве 49 м максимальные уровни шума, создаваемые поездом у первой линии застройки достигают 80–85 дБА, при увеличении разрыва до 100 м они снижаются до 70 дБА и только на расстоянии 250 м уровни звука приближаются к фоновым показателям и равны 60 дБА (Измеров и др., 2001).

В глубине микрорайонов уровень шума составляет 51–55 дБА в дневное время и 45–50 дБА – в ночное. Максимальные уровни звука внутри кварталов фиксируются при работе мусороуборочных машин и другой хозяйственной техники, проведении хозяйственноремонтных работ и т. п. и составляют обычно от 70–77 до 80–90 дБА.

Санитарные нормы на уровни шума вводятся СН 2.2.4/2.1.8.562-96 «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки» и составляют 55 дБА для селитебных территорий и 45 дБА для жилых помещений (в Приложении 7 положения СН 2.2.4/2.1.8.562-96 рассмотрены более подробно).

#### 7.2.4. Порядок проведения практической работы

Перед началом работы необходимо ознакомиться с единицами измерения уровней шума (раздел 7.2.3) и с основными положениями санитарных норм на уровни шума на селитебных территориях и жилых/общественных помещениях в Приложении 7.

В качестве измерителя уровня шума в ходе занятий используется портативный интегрирующий измеритель уровня звука (шумомер) АТТ–9000. Этот прибор предназначен для контроля акустических параметров в условиях улицы и жилых/производственных помещений с использованием двух амплитудно-частотных характеристик (АЧХ): типа «А», моделирующей восприятие звука человеческим ухом, и типа «С», используемой для оценки истинных (физических) уровней звукового давления. В табл. 7.6 приведены его тактико-технические характеристики.

В ходе практического занятия проводятся измерения уровня шума вдоль автомобильных магистралей и на прилегающей территории. Для изучения пространственной зависимости уровней шума

Таблица 7.6 Технические характеристики шумомера ATT-9000

Технические характеристики	Значения
Диапазон частот, в котором	
производится измерение уровня	31,5 Гц–8000 Гц
звукового давления	
Диапазон измерений уровня	30–130 дБ
звукового давления	30—130 дВ
Разрешающая способность	0,1 дБ
Погрешность	±1,5 дБ
Тип внешнего микрофона	электрический,
тип внешнего микрофона	конденсаторного типа
Диаметр внешнего микрофона	12,7 мм
Режимы измерения (временные	
характеристики):	
быстрый режим	200 мс
медленный режим	500 мс
Питание	батарея 9 В
Габариты, мм	255×70×28
Масса, г	280

от расстояния расположение точек измерения выбирается вдоль линии, перпендикулярной продольной оси автомагистрали. Первая точка профиля располагается на расстоянии не более 5–7 м от проезжей части (на тротуаре или газоне), последующие точки измерений в количестве не менее 8–10 единиц следуют с шагом 20–40 м в зависимости от локальных условий. Таким образом, измерение уровней шума производится на расстоянии до 200–400 м от автомагистрали. Располагать акустические профили целесообразно в местах, где автомагистраль окружена открытыми участками местности (парки, газоны, пешеходные зоны). При наличии застройки вдоль автомагистрали должны быть измерены уровни шума непосредственно перед зданием и за ним (но не ближе 3–5 м от стен здания с его внутренней стороны) для оценки экранирующей способности сооружения.

Последовательность действий при измерении уровня шума шумомером АТТ-9000 в выбранном пункте следующая.

- 1. Включить прибор.
- 2. Направить прибор микрофоном на источник шума (автомагистраль) и поднять его на высоту 1,2–1,5 м от земли.
- 3. Зафиксировать прибор в положении, при котором обеспечивается четкая визуальная фиксация записывающим исполнителем работ текущих показаний на жидкокристаллическом дисплее.
  - 4. Перевести переключатель весовых шкал в режим «шкала А».
- 5. Перевести переключатель временных режимов в положение «Fast» (быстро).
- 6. Установить переключатель диапазона измерения, соответствующий текущему уровню шума.
- 7. При постоянном движении транспорта приступить к записи показаний прибора; при прерывистом движении автотранспорта дождаться прихода «автомобильной волны» с ближайшего светофора или перекрестка и производить запись показаний во время ее движения в точке проезжей части, максимально близкой к лицам, производящим измерения.
- 8. Во время записи показаний шумомера один из исполнителей фиксирует прибор в руках, а другой записывает текущие показания уровней шума в таблицу по форме табл. 7.7. Фиксироваться

уровней шума шумомером АТТ-9000

Исполнители: Иванов А. П. Петров Н. П. Сидорова Е. Н. Сидорова Е. Н. Номер пункта измерения (по карте или по порядку), краткое описание места пункт № 1 по карте местности: тротуар у перекрестка Мичуринского и Ломоносовского проспектов Пункт № 2 по карте местности; тротуар Ломоносов- гического ф-та Пункт № 3 по карте местности; газон, расположенный вдоль Ломоносовского ф-та по карте местности; газон, расположенный вдоль Ломоносовского ф-та пункт № 4 по карте местности; газон, расположен-		Маршрут: Перекресток Ломоносовского и Мичуринского проспектов – перекресток Ломоносовского проспекта и улицы Менделеева	оносовско проспект	ого и Ми а и улиц	чуринского проспектов – ы Менделеева
		Измерительный прибор: АТТ – 9000	ATT - 900	9	
		Весовая шкала: «А»			
		Временная характеристика: «Быстро»	са: «Быст	,od	
	о карте или	Текущие уровни шума	/	t	
Пункт № 1     по карте местности; тротуар у пер стка Мичуринского и Ломоносовс проспектов     Пункт № 2     по карте местности; тротуар Ломо ского проспекта, напротив здания гического ф-та     Пункт № 3     ный вдоль Ломоносовского проспеный вдоль Ломоносовского облического облического облического обличет № 4     пункт № 4     по карте местности; газон, располи напротив здания биологического обличет № 4     по карте местности; газон, располи напротив здания биологического обличения в троти проспеция напротив здания биологического обличения в троти проспеция на пределения в троти проспеция на пределения в троти проспеция на пределения в троти предел	ие места	дБА	дБА ЛБА	дБА	Примечания
1 стка Мичуринского и Ломоносовс проспектов Пункт № 2 по карте местности; тротуар Ломо ского проспекта, напротив здания гического ф-та Пункт № 3 по карте местности; газон, располе напротив здания биологического б Пункт № 3 Пункт № 4 по карте местности; газон, располе напротив здания биологического б Пункт № 4		68,5 70,0 75.0 74,5 73,0			Расстояние до проез-
троспектов Пункт № 2 по карте местности; тротуар Ломо ского проспекта, напротив здания гического ф-та Пункт № 3 по карте местности; газон, располе ный вдоль Ломоносовского проспений вдоль Ломоносовского проспений вдоль Ломоносовского проспений вдоль Ломоносовского проспения в дания биологического образования № 4 по карте местности; газон, располе	у перекре-	65.0 76,0 76.8 75,6 74,7	7 22	•	жей части 3 м
1 проспектов  Пункт № 2 по карте местности; тротуар Ломо ского проспекта, напротив здания гического ф-та Пункт № 3 по карте местности; газон, располе ный вдоль Ломоносовского проспекто напротив здания биологического б Пункт № 4 по карте местности; газон, располе на пределенный вдоль Помоносовского проспекто марте местности; газон, располе	носовского	69.0 68.0 70.0 75.7 79.8	0,0	7,0	$L_{max} = 78,4$ дБА
Пункт № 2     по карте местности; тротуар Ломо ского проспекта, напротив здания гического ф-та     Пункт № 3     ный вдоль Ломоносовского проспеный вдоль Ломоносовского проспенапротив здания биологического образования № 4     пункт № 4     по карте местности; газон, располе		75,4 78,5 78,7 75,4 73,2			$t_{\text{ii3Mep}} = 4.3 \text{ MHHyTbI}$
2 ского проспекта, напротив здания гического ф-та Пункт № 3 по карте местности; газон, располе напротив здания биологического и Пункт № 4 по карте местности; газон, располе напротив здания биологического облачаето по карте местности; газон, располе на по карте местности; газон, располе		62,8 57,3 65,9 71,6 71.2			Расстояние до проез-
ского проспекта, напротив здания     гического ф-та     Пункт № 3     по карте местности; газон, располе     ный вдоль Ломоносовского проспенапротив здания биологического ф     Пункт № 4     по карте местности; газон, располе	Ломоносов-	74.2 52,3 63,2 70,6 58,4	0 0	7 9	жей части 10 м
Тического ф-та Пункт № 3 по карте местности; газон, располе ный вдоль Ломоносовского проспенапротив здания биологического с Пункт № 4 по карте местности; газон, располе	здания биоло-	60,6 55,0 54,2 59,0 60,2	0,70	<b>t</b> ,	$L_{max} = 66.5  \text{дБA}$
Пункт № 3 по карте местности; газон, располе ный вдоль Ломоносовского проспенапротив здания биологического с Пункт № 4 по карте местности; газон, располе		52,6 61,3 62,2 65,3 62,5			$t_{\text{H3Mep}} = 5.5 \text{ MWHyTbI}$
з ный вдоль Ломоносовского проспо- напротив здания биологического с Пункт № 4 по карте местности; газон, располи		58,4 54,7 56,4 55,2 46,2			Расстояние до проез-
3 ный вдоль Ломоносовского проспе напротив здания биологического с Пункт № 4 по карте местности; газон, располе	засположен-	51,6 62,8 57,2 61,0 52,7	7 75	7 8	жей части 25 м
напротив здания биологического с   Пункт № 4   по карте местности; газон, располе	проспекта,	47,9 65,7 58,7 54,4 58,9	<b>t</b> ,00	9.	$L_{max} = 58,3  \text{дБA}$
Пункт № 4 по карте местности; газон, располе	ского ф-та	46,3 64,8 44,0 53,2 77,0			$t_{\text{II3MED}} = 4.0 \text{ MMHyTbI}$
4 по карте местности; газон, располе		54,1 52,1 43,5 41,5 45,8			Расстояние до проез-
Total Montage accordance Transfer in the	засположен-	53,4 52,8 49,4 40,8 45.5	47.8	7	жей части 50 м
HEIM BAUJIE JIOMOHOCOBONOI O ILPOCITONIA;	проспекта,	46.3 43.7 44.7 50.6 47.6	) }	, ,	$L_{max} = 54.5  \text{дБA}$
напротив здания биологического ф-та	ского ф-та	44,9 44,1 54,8 51,8 49,2			$t_{\text{inmep}} = 5.0 \text{ MMHyT}$

показания должны каждые 3—5 секунд в течение не менее 2—3 минут при постоянном движении или на протяжении 2—3 «автомобильных волн» с ближайшего светофора или перекрестка при прерывистом движении автотранспорта. Общее количество единичных измерений должно быть не менее 30—40 единиц.

- 9. После окончания записи результатов перевести переключатель временных режимов в положение фиксации максимальных уровней шума «Мах». После этого неподвижно зафиксировать прибор и выдержать его в данном режиме не менее 2–3 минут при постоянном движении или на протяжении 2–3 «автомобильных волн». Результаты (максимальный уровень шума и длительность измерения) занести в столбец «Примечания» табл. 7.7 (выполняется по особому указанию преподавателя).
- 10. Перевести переключатель весовых шкал в режим «шкала С», а переключатель временных режимов в положение «Slow» (медленно) и повторить действия по пунктам 7–9.
- 11. Не выключая прибор, проследовать к очередной точке измерений и повторить действия по пунктам 6–8 и 10, а при необходимости еще и по пункту 9.
  - 12. После завершения измерений выключить прибор.

Все значения в табл. 7.7 приводятся с округлением до первого знака после запятой, в случае, если значение составляет целое число, после запятой ставят ноль (например, 74,0 дБА). При проведении измерений с использованием различных весовых шкал («А» и «С») результаты их измерений заносятся в разные таблицы. В столбцы  $L_{\rm cp}$ , дБА и s, дБА (или  $L_{\rm cp}$ , дБС и s, дБС) вносятся рассчитанные значения среднего арифметического уровня шума в пункте наблюдений и среднеквадратического отклонения средней величины, соответственно. Их расчет осуществляется на основе данных единичных измерений.

#### 7.2.5. Подготовка отчета по результатам работ

После заполнения всех граф в табл. 7.7 необходимо проанализировать результаты измерений. Результаты анализа должны быть представлены в виде ряда текстовых абзацев — выводов, а также иллюстраций, включенных в текст или прилагаемых к нему, в которых должно быть отражено следующее.

- 1. Фамилии исполнителей, время и место проведения исследования, измеряемый экологический фактор, использованный измерительной прибор (в заглавии).
  - 2. Общее количество точек измерения шума на местности.
- 3. Количество автомагистралей, внутриквартальных участков, жилых дворов, стоянок автотранспорта или других объектов, вблизи которых производились измерения шума. Длина построенных акустических профилей и количество точек в них (отдельно для каждого профиля), характерные расстояния между точками измерений.
- 4. Значения уровней звукового давления для пунктов, ближайших к автомагистралям и перекресткам; причем отмечается соответствие фактических уровней шума требованиям санитарных норм (какой норматив превышен/не превышен и на сколько децибел).
- 5. Значения уровней звукового давления для пунктов, удаленных от источников шума (парки, замкнутые дворы жилых/общественных зданий), с указанием соответствия фактических уровней шума требованиям санитарных норм (какой норматив превышен/ не превышен и на сколько децибел).
- 6. Для всех акустических профилей должны быть построены графики изменения уровней звукового давления по мере увеличения расстояния от источника шума (по оси абсцисс откладывается расстояние, а по оси ординат уровень шума в дБА или дБС; при наличии измерений по разным весовым шкалам в пределах одного профиля рекомендуется нанесение кривых на один график, а также выделение на графике уровня шума, соответствующего предельно-допустимому). Для построения графиков рекомендуется использовать программу Microsoft Excel или аналогичное программное обеспечение.
- 7. В заключении необходимо дать общую оценку акустико-экологической обстановке на местности, в которой должны быть указаны:
  - выявленные причины превышения санитарных норм на уровень шума (при наличии превышений);
  - расстояние от автомагистралей (или иных источников шума), на котором превышаются предельно-допустимые уровни шума для открытой местности;

- расстояние от автомагистралей (или иных источников шума), на котором превышаются предельно-допустимые уровни шума при ослаблении шума застройкой (зелеными насаждениями);
- степень ослабления шума застройкой или иными объектами местности (на какое количество децибел ослабляется шум строениями или зелеными насаждениями);
- спектральные характеристики шума вблизи источников шумового загрязнения и вдали от них, определенные на основании разности показаний шумомера по весовым шкалам «А» и «С».

К текстовому анализу результатов изучения акустической обстановки должна прилагаться карта местности с отмеченными на ней точками измерений (с указанием номера) и результатами измерений (см. пример карты в задаче по изучению пространственной изменчивости радиационного фона, рис. 7.2). Таким образом, полный перечень отчетных материалов включает в себя:

- заполненные протоколы измерений уровней шума по форме табл. 7.7;
- карту местности с отмеченными на ней точками измерений, с указанием их номеров и результатов измерений, построенные акустические профили;
- результаты обследования акустико-экологической обстановки в виде текстовых абзацев выводов.

# 7.3. Изучение пространственной изменчивости уровней магнитного поля 50 Гц в условиях городских территорий и общественных помещений

#### 7.3.1. Актуальность проблемы

Источниками электрических и магнитных полей (ЭМП) промышленных частот служат все средства генерации, передачи и распределения электроэнергии: линии электропередачи (ЛЭП), трансформаторные подстанции, силовая электропроводка зданий и помещений, а также бытовые и промышленные электроустановки. Частота промышленной электросети в РФ и Европе 50  $\Gamma$ ц, в Северной Америке – 60  $\Gamma$ ц.

Исследования биологической опасности влияния ЭМП промышленной частоты интенсивно ведутся, начиная с 1979 г. в США, Ка-

наде, Великобритании, Швеции и других странах. На сегодняшний день пристальное внимание исследователей приковано к магнитному полю (МП) промышленной частоты, поскольку электрические поля гораздо легче экранируются и быстрее затухают с расстоянием. Кроме того, именно с воздействием магнитного поля 50 Гц связывают ряд последствий для здоровья людей. Относительно безопасной интенсивностью магнитного поля 50 Гц считается величина 0,2 мкТл (микротесла), т. к. при более низких интенсивностях эпидемиологические исследования не выявили повышения риска развития негативных последствий, а при уровнях МП выше 0,2-0,4 мкТл наиболее вероятным эффектом считается увеличение (в 2–4 раза) риска развития лейкемии у детей; взаимосвязи развития заболеваний и воздействия электрического поля 50 Гц пока не выявлено. В связи с этим величину 0,2 мкТл целым рядом европейских исследователей предложено рассматривать как рекомендательный предельно-допустимый уровень магнитного поля 50 Гц для непроизводственных помещений и селитебных территорий, который пока не принят в качестве официального ПДУ на МП 50 Гц в какой-либо стране. Исключением являются нормы на переменные магнитные поля мониторов ЭВМ, для которых в Сан-ПиН 2.2.2./2.5.1340-03 введена норма 0,25 мкТл, но не для частоты 50 Гц, а для широкой полосы 5 Гц–2000 кГц, поэтому указанный норматив не распространяется на МП 50 Гц ЛЭП, кабельных линий и т. д.

Неравномерное расположение источников ЭМП промышленной частоты как в плане, так и по высоте в условиях открытых пространств и жилых/общественных помещений является причиной формирования сложной пространственной структуры электромагнитного загрязнения с достаточно резкими перепадами в интенсивности физических полей, в том числе с превышением считающегося безопасным уровня в 0,2 мкТл. По данным российских исследователей, в условиях городских помещений сильные (от нескольких мкТл и выше) магнитные поля 50 Гц приблизительно в половине случаев генерируются кабельными линиями как локального, так и магистрального назначения. На втором месте по встречаемости следуют распределительные устройства (распределительные щиты, электрощитовые), и на третьем месте по значимости идут токи утечки по металлоконструкциям здания.

#### 7.3.2. Метод исследований

Для измерений магнитного поля 50 Гц чаще всего используются специальные приборы магнитометры, имеющие в качестве измерительного датчика катушку индуктивности. Принцип работы катушки индуктивности основан на явлении электромагнитной индукции, описываемом законом электромагнитной индукции Фарадея:

$$\varepsilon = -\frac{dF}{dt},\tag{7.5}$$

где  $\varepsilon$  — электродвижущая сила — э. д. с. (напряжение), наведенная на зажимах катушки индуктивности, Вольт; dF — изменение магнитного потока, Вебер; t — время, за которое происходит изменение магнитного потока, с.

Из вышеприведенного соотношения следует, что в замкнутом контуре (которым является катушка индуктивности) под воздействием внешнего переменного магнитного поля наводится э. д. с., величина которой пропорциональна изменению величины магнитного потока. Под воздействием э. д. с. в замкнутом контуре возникает электрический ток, магнитное поле которого противоположно по направлению внешнему полю (правило Ленца).

Единицей магнитного потока является Вебер (Вб). 1 Вб — магнитный поток, проходящий сквозь плоскую поверхность площадью  $1 \text{ м}^2$ , расположенную перпендикулярно однородному магнитному полю, индукция которого равна 1 Тл (тесла):  $1 \text{ Вб=1 Тл} \cdot \text{м}^2$ . Исходя из данного соотношения, становится возможным проводить измерения величины магнитного поля (в теслах) катушкой индуктивности, подключенной к прибору (магнитометру), который после соответствующих преобразований электрического сигнала на зажимах катушки индуктивности показывает результат измерения непосредственно в единицах магнитной индукции, на практике, чаще всего в дольных единицах — микротеслах (мкТл).

При применении для измерения переменного магнитного поля катушки индуктивности в каждый момент времени измеряется проекция вектора поля на координатную ось, перпендикулярную плоскостям витков катушки и проходящую через ее геометрический центр. С точки зрения экологической безопасности, определяющее значение имеет не величина проекции вектора, а его абсо-

лютная величина (модуль), поэтому по результатам измерений отдельных проекций (компонент) вектора необходимо найти его абсолютную величину по следующему соотношению:

$$|B| = \sqrt{B_x^2 + B_y^2 + B_z^2}, (7.6)$$

где |B| — абсолютная величина (модуль) вектора;  $B_{\rm x}$ ,  $B_{\rm y}$ ,  $B_{\rm z}$  — абсолютные величины взаимно ортогональных проекций вектора на координатные оси X, Y, Z. Измерение пространственных компонент вектора магнитного поля  $(B_{\rm x}, B_{\rm y}, B_{\rm z})$  производится путем фиксации показаний прибора при последовательном расположении его катушки индуктивности в трех взаимно перпендикулярных плоскостях в точке измерения.

## 7.3.3. Факторы, определяющие электромагнитную обстановку в условиях селитебных территорий и общественных помещений

Наиболее напряженная электромагнитная обстановка складывается вблизи мощных электротехнических объектов — линий электропередачи, высоковольтных кабельных линий и т. д. Вблизи них напряженность электрических полей может достигать нескольких тысяч вольт на метр, а индукция магнитного поля составлять до 20–30 мкТл и более. На рис. 7.6 приведены данные об интенсивности электрических и магнитных полей вблизи ЛЭП основных напряжений.

Из рис. 7.6 видно, что ЛЭП формирует неблагоприятную электромагнитную обстановку на расстоянии до 30–100 м от ее оси. Таким образом, при расположении ЛЭП вдоль линии жилой застройки, может существенно ухудшиться электромагнитная обстановка в большом количестве домов, в том числе с превышением уровня 0,2 мкТл по магнитной составляющей. Причем интенсивность ЭМП будет неоднородной как по высоте здания из-за разницы расстояния до токоведущих проводов на разных этажах дома, так и на одном высотном уровне при ориентации дома торцом или под углом к оси ЛЭП.

Кабельные линии как локального, так и магистрального назначения также являются сильными источниками магнитных полей 50 Гц. Причем это связано как с усилением нагрузки на существующую проводку вследствие увеличения количества бытовой и

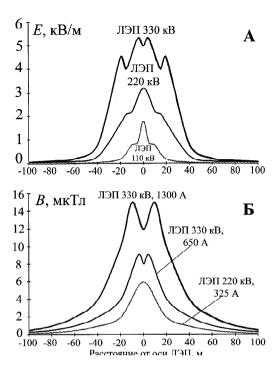


Рис. 7.6. Пространственная структура электрических (A) и магнитных (Б) полей 50 Гц вблизи ЛЭП различных напряжений; Е — напряженность электрического поля, В/м; В — магнитная индукция, мкТл (Краткая энциклопедия..., 1998 г.)

оргтехники в пользовании у граждан, так и с прокладкой дополнительных электрических кабелей открытым способом по внешним стенам зданий непосредственно под окнами жилых квартир, из-за интенсивного освоения первых и цокольных этажей, а также подвалов коммерческими организациями. Кабельные линии, прокладываемые в жилых и общественных зданиях, могут создавать магнитные поля с интенсивностью до 5–10 мкТл на расстоянии до 0,5–1 м и до 1–2 мкТл на расстоянии 5–6 м от поверхности кабеля.

Бытовая техника и электроника, в отличие от систем передачи и перераспределения электроэнергии, отличается менее интенсив-

ными ЭМП, которые, кроме того, быстрее затухают с расстоянием. На расстоянии менее 0,5 м от внутренних источников ЭМП (бытовая электроаппаратура и квартирная электропроводка) магнитное поле 50 Гц может доходить до 0,5–1 мкТл; однако с расстоянием оно быстро затухает, и уже на расстоянии 0,7–1,5 м практически не фиксируется. Что касается электрических полей 50 Гц, то их уровни вблизи работающей аппаратуры сильно зависят от наличия/отсутствия заземления, материала корпуса и т. д. В среднем значения напряженности электрического поля на расстоянии до 0,5 м от электроприбора составляют от 30–80 до 100–250 В/м.

Для непроизводственных помещений в условиях города характерно наличие и так называемых фоновых интенсивностей ЭМП промышленных частот, фиксирующихся на удалении от бытовой электротехники и в отсутствии в непосредственной близости от точки измерения таких электротехнических объектов, как трансформаторы и электрощитовые. Для жилых и офисных помещений Москвы фоновая напряженность электрического поля 50 Гц составляет от 1–10 до 10–30 В/м. Фоновая интенсивность магнитного поля промышленной частоты обычно находится в диапазоне от 0,05–0,2 до 0,2–0,3 мкТл, причем повышенные значения магнитной индукции (0,25–0,35 мкТл) при прочих равных условиях фиксируются в квартирах на первых этажах зданий. Причина – кабельные системы распределения электричества между подъездами, проходящие в подвальных помещениях и токи утечки по металлическим трубопроводам.

#### 7.3.4. Порядок проведения практической работы

Перед началом работы необходимо ознакомиться с основными положениями санитарно-гигиенического нормирования электрических и магнитных полей промышленной частоты, приведенными в Приложении 8.

Для измерений интенсивности магнитного поля промышленной частоты в ходе занятий используется прибор «Учебный магнитометр», предназначенный для измерения величины магнитной индукции 50 Гц в условиях как открытой местности, так и жилых, общественных и производственных помещений. В табл. 7.8 приведены технические характеристики магнитометра.

Таблица 7.8 Технические характеристики прибора «Учебный магнитометр»

Тактико-технические характеристики	Значения
Частота измерения (полоса пропускания)	50 Гц ±2,5 Гц
Диапазон измерения индукции переменного магнитного поля	0,05–19,99 мкТл
Диапазон индикации величины индукции переменного магнитного поля	0,00–19,99 мкТл
Погрешность измерения, %	не более 20
Тип датчика	катушка индуктивности
Питание	батарейка 9 В
Потребление тока, мА	5
Габариты, мм	180x75x35
Масса прибора (с батареей), г	400

В ходе практического занятия проводятся измерения индукции магнитного поля 50 Гц вблизи элементов электротехнической инфраструктуры зданий (распределительные щиты, кабельные каналы), а также вблизи работающего электрооборудования (телевизоров, компьютерных мониторов, источников бесперебойного питания ЭВМ и т. д.), а также в местах длительного пребывания людей — рабочих мест, мест отдыха и т. п. Измерения могут проводиться и на местности вблизи трансформаторных подстанций, ЛЭП и других аналогичных объектов.

Полоса пропускания магнитометра узкая, всего  $50\pm2,5$  Гц. В связи с этим возможен только контроль поля на частоте 50 Гц, поэтому полученные данные не могут быть напрямую соотнесены с требованиями СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03, устанавливающим ПДУ на переменное магнитное поле компьютерных мониторов в полосе частот 5-2000 Гц.

Измерения проводятся вдоль прямой линии (профиля), первая точка которой находится на расстоянии  $5{\text -}10$  см от поверхности кожуха или корпуса источника ЭМП. После измерения МП 50  $\Gamma$ ц в непосредственной близости от источника ЭМП проводятся изме-

рения на расстоянии 0,5, 1,0 и 1,5 м от него. В случае, если интенсивность МП 50  $\Gamma$ ц быстро убывает с расстоянием от источника ЭМП, падая ниже уровня 0,15–0,10 мкТл, измерения на расстоянии 1,0 и/или 1,5 м можно не проводить. Если на расстоянии до 1 м от обследуемого объекта наблюдаются существенные колебания величины МП 50  $\Gamma$ ц (между ранее указанными точками измерения), то проводятся дополнительные замеры через каждые 20–30 см от источника ЭМП.

Последовательность действий при измерении магнитного поля 50 Гц прибором «Учебный магнитометр» следующая.

- 1. Проверить надежность подсоединения разъема катушки индуктивности к корпусу прибора.
  - 2. Включить прибор.
- 3. Зафиксировать катушку индуктивности в одном из трех взаимно перпендикулярных положений на расстоянии 5–10 см от обследуемого объекта. Записать не менее 5–8 показаний прибора по форме табл. 7.9, отсчеты должны браться через каждые 4–5 секунд.
- 4. Повторить действия по пункту 3 для двух других взаимно перпендикулярных положений катушки индуктивности.
- 5. Не выключая прибор, переместить измерительный датчик к следующей точке измерений вблизи данного объекта и повторить действия по пунктам 3 и 4.
- 6. Не выключая прибор, проследовать к очередному запланированному объекту и провести действия по измерению МП 50  $\Gamma$ ц по пунктам 3–5.
  - 7. Завершив измерения, выключить прибор.

Все значения в табл. 7.9 приводятся с округлением до второго знака после запятой. В случае, если значение составляет целое число, после запятой ставят два ноля, например: 1,00 мкТл. Столбец  $B_{\rm сред}$ , табл. 7.9 соответствует средним арифметическим значениям магнитной индукции отдельных ортогональных компонент магнитного поля, а  $B_{\rm полн}$  — величине полного вектора магнитной индукции в пункте измерений, рассчитанной на базе средних значений отдельных ортогональных компонент по формуле (7.6).

Таблица 7.9 Форма записи результатов измерений индукции магнитного поля 50 Гц прибором «Учебный магнитометр»

<b>Дата</b> : 20 марта 2006 г	Дата: 20 марта 2006 года				Маршрут: Холл гидрофизического корпуса				
	в А. П. в Н. П. ова Е. І		<b>Измерительный прибор</b> : Учебный магни- тометр						
Номер пункта измерения (по карте или по порядку), краткое	Рез	ультаты изм	ерений MI	П 50 Гц	$B_{\text{полн}}$ ,	Применания			
описание места измерения	Te	кущие уровн 50 Гц, мкТ		$B_{ m cpeд,\ MKTл}$	мкТл	Примечания			
Пункт № 1	$B_x$	0,25 0,26 ( 0,24 0,22 (		0,26		Расстояние от кожуха электрощита 5 см. Высота измерения 1,2 м от пола			
по схеме помещения; точка вблизи элек- трического распре-	$B_y$	0,34 0,38 ( 0,35 0,36 (		0,36	1,20				
делительного щита	$B_z$	0,95 1,20 ( 1,40 1,23 (		1,11					
Пункт № 2	$B_x$	0,14 0,15 0,16 0, 0,14 0,15 0,15 0,		0,15		Расстояние от кожуха электрощита 25 см. Высота изме-			
по схеме помещения; точка вблизи элек- трического распре-	$B_y$	0,21 0,22 0,23 0,2 0,23 0,21 0,22 0,2		0,22	0,75				
делительного щита	$B_z$	0,68 0,69 ( 0,72 0,71 (		0,70		рения 1,2 м от пола			
Пункт № 3	$B_x$	0,08 0,09 ( 0,09 0,08 (				Расстояние от кожуха элек-			
по схеме помещения; точка вблизи элек- трического распре-	$B_y$	0,03 0,02 ( 0,02 0,03 (	, ,	0,02	0,11	трощита 50 см. Высота измерения 1,2 м от пола			
делительного щита	$B_z$	0,03 0,04 ( 0,03 0,06 (		0,04					

118

#### 7.3.5. Подготовка отчета по результатам работ

После заполнения всех граф в табл. 7.9 необходимо проанализировать результаты измерений. Анализ результатов должен быть представлен в виде ряда текстовых абзацев — выводов, а также иллюстраций, включенных в текст или прилагаемых к нему. В отчете должно быть отражено следующее.

- 1. Фамилии исполнителей, время и место проведения исследования, измеряемый экологический фактор, использованный измерительной прибор (в заглавии).
- 2. Количество обследованных источников магнитных полей 50 Гц с указанием их типов (электрические щиты, кабельные каналы и т. д.), длина построенных профилей уровня МП 50 Гц и количество точек в них (отдельно для каждого профиля); количество точек измерения в местах длительного пребывания людей.
- 3. Значения уровней МП 50  $\Gamma$ ц для ближайших и удаленных от источника поля точек измерения; в данном пункте отражается соответствие фактических МП требованиям санитарных норм  $P\Phi$  на МП 50  $\Gamma$ ц для жилых помещений и рекомендательному нормативу в 0,2 мкТл (какой норматив превышен/не превышен и на сколько).
- 4. Для всех профилей магнитного поля 50 Гц должны быть построены графики изменения уровней магнитной индукции в зависимости от расстояния до источника ЭМП (по оси абсцисс откладывается расстояние, а по оси ординат уровень МП 50 Гц; при этом рекомендуется выделение на графике уровней МП 50 Гц, соответствующих предельно-допустимым, если это не препятствует корректному визуальному восприятию графика). Для построения графиков рекомендуется использовать программу Microsoft Excel или аналогичное программное обеспечение.
- 5. В заключении должна быть сделана общая оценка электромагнитной обстановки на обследованных территории/помещении, в которой должны быть указаны:
- доля площади обследованных помещения/территории с неблагоприятной электромагнитной обстановкой;
- наличие/отсутствие мест длительного пребывания людей в зонах с неблагоприятной электромагнитной обстановкой и зафиксированные там уровни МП 50 Гц;

• скорость убывания величины МП 50 Гц по мере удаления от обследованных объектов (на сколько процентов/крат ослабляется уровень МП 50 Гц при увеличении расстояния на 0,5, 1,0 1,5 м и т. д.).

К текстовому анализу результатов обследования электромагнитной обстановки должна прилагаться схема помещения (карта местности), с отмеченными на ней обследованными объектами, точками измерений с их номерами и результатами измерений. Полный перечень отчетных материалов включает в себя:

- заполненные протоколы измерений МП 50 Гц (по форме табл. 7.9);
- схему помещения (карту местности), с отмеченными на ней обследованными объектами, точками измерений, с указанием их номеров и результатов измерений, графики профилей МП 50 Гц;
- текстовой анализ результатов обследования электромагнитной обстановки в виде ряда абзацев выводов.

# 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Работая в лабораторном практикуме, студентам необходимо освоить управление анализатором «Спектроскан» в двух режимах: качественного определения элементного состава образца почвы и количественного измерения валового содержания никеля, цинка, свинца, хрома, кобальта, марганца, железа и меди в этом образце. Инструкция пользователю в виде бумажной копии доступна и рекомендуется для предварительного ознакомления. Имеется также электронная справка (Help) на русском и английском языках.

Подготовка проб для проведения химического экспресс-анализа состоит в следующем: пробы почвы высушиваются до воздушносухого состояния. Из отобранной в маршруте смешанной пробы выделяется методом квартования небольшая (20–25 г) осредненная проба, которая измельчается в ступке до размера частиц не более 1 мм и просеивается через сито с диаметром ячейки 1 мм. Порошкообразные образцы озоляются в муфельной печи при температуре 450°С и с максимальной аккуратностью запрессовываются в цилиндрические кюветы, запечатываются тонкой полиэтиленовой пленкой, которая закрепляется запорным кольцом. Для достижения достоверного результата материал образца должен заполнять кювету точно до краев, образец уплотняется стеклянной пробкой. Плотность набивки должна быть максимально возможной.

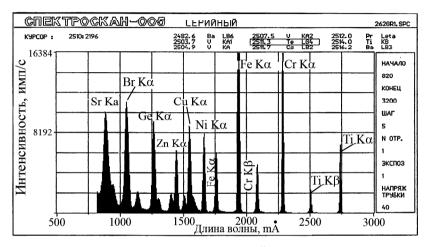
Измерения на приборе «Спектроскан» состоят из двух этапов: качественного и количественного анализа.

Анализатор «Спектроскан» включают заранее. Время прогрева для количественного анализа — не менее 40 мин.

При включении прибора на экране управляющего компьютера появится меню. В меню следует выбрать пункты:

- настройка;
- язык меню (русский или английский);
- настроить реперную линию (FeKb 1757 mA).

- В загрузочное устройство поместить реперный образец (железный диск).
- Щелкнуть мышью на значке *Пуск*. После записи реперной линии выбрать пункт *Качественный анализ*.
- В загрузочное устройство поместить исследуемый образец почвы и щелкнуть на кнопке *Пуск*. Прибор начнет запись спектра, который должен выглядеть, как показано на рис. 8.1.



**Puc. 8.1.** Пример спектра рентгеновской флуоресценции сложно-го образца с высоким содержанием металлов

- По длинам волн записанных максимумов и обратясь к Приложению 12, установить, какие химические элементы присутствуют в пробе. Затем проводится измерение концентрации обнаруженных элементов.
- Выбрать пункт меню «Количественный анализ».
- Выбрать из архива типов образцов вариант «SOIL», из архива градуировочных стандартных образцов вариант SOIL STANDART. Этот выбор определяет режим записи.
- Поместить в загрузочное устройство контрольный образец (КО) и щелкнуть на кнопке  $\Pi y c \kappa$ .
- По окончании записи КО поместить в загрузочное устройство исследуемый образец почвы и щелкнуть на кнопке *Пуск*.
- Результаты измерений будут занесены в файл protocol 513.txt. Файл нужно просмотреть на экране, сохранить на внешнем диске,

- флеш-карте или распечатать на принтере. Вид качественного спектра также может быть распечатан.
- Сравнить полученные данные с региональным фоном, кларками и санитарно-гигиеническими нормативами ПДК и ОДК, если изучаемые почвы подлежат такому нормированию (почвы населенных пунктов, земли сельскохозяйственного назначения и т. п.).
- Использовать полученные данные при составлении отчетной карты в геоинформационном пакете ArcView.

#### 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕНОЛА И ФОРМАЛЬДЕГИДА В ВОЗДУХЕ ПОМЕЩЕНИЙ

Большое значение для оценки экологического состояния помещений имеет анализ качества воздуха как самой динамической среды. Наиболее часто встречающимися загрязнениями в воздухе жилых помещений являются пары фенола и формальлегила.

# 9.1. Основные источники поступления паров фенола и формальдегида в воздух жилых помещений

Древесно-стружечные плиты для изготовления мебели и внутренней отделки квартир. Они разделяются на 3 класса: Е1 (0–10) мг; Е2 (10–20) мг; Е3 (30–60) мг соединений фенола и формальдегида на 100 г абсолютно сухой плиты. Предполагалось, что с 1993 г. плиты класса Е3 выпускаться не будут. Для детской мебели используется только класс Е1.

**Древесно-волокнистые плиты (оргалит), фанера** – для задних стенок шкафов, днищ ящиков столов. Содержание свободного формальдегида, как в ДСП класса Е1.

Плёночные материалы – для облицовки ДСП.

**Аппретирующие добавки** (обеспечивающие несминаемость) – к изделиям из натуральных волокон – меламино- и мочевиноформальдегидные смолы.

Специальные клеи: «Феникс», «Момент», «Контактол» выделяют токсичные мономеры: фенол-пары и формальдегид.

**Паркетный лак «П-257»**, мочевиноформальдегидная смола выделяет токсичный мономер — формальдегид.

**Карбамидо-формальдегидный клей с**одержит свободный формальдегид до 0.8%.

**Отдельные виды линолеума**. Содержащиеся пластификаторы могут быть источником формальдегида.

125

**Ковры и ковровые дорожки**, изготовленные из полимерных материалов (акрилон, нейлон, полиэфир, полиуретан, поливинилхлорид), выделяют фенол и формальдегид.

## 9.2. Влияние паров фенола и формальдегида на здоровье человека

Формальдегид (НСОН, водный раствор носит название формалин) — 2-й класс опасности, внесён в список достоверно изученных канцерогенных веществ, обладает хронической токсичностью, негативно воздействует на наследственную генетическую и хромосомную мутацию, дыхательные пути, глаза, кожный покров, репродуктивные органы.

**Фенол** ( $C_6H_5OH$ , карболовая кислота) — химическое вещество, обладающее сильным токсическим эффектом. Токсические свойства фенола выражаются в нарушении функций нервной системы, дыхания, кровообращения, в раздражении слизистой оболочки дыхательных путей и глаз.

Таким образом, в связи с наибольшей частотой встречаемости значительных концентраций паров фенола и формальдегида в воздухе жилых помещений и высокой степенью токсичности этих веществ, оценку качества воздуха населенных мест и помещений необходимо проводить с учетом концентраций этих веществ.

## 9.3. Методика определения концентрации фенола и формальдегида в воздухе

Метод определения содержания паров фенола и формальдегида в воздухе основывается на поглощении загрязняющего вещества поглотительным раствором с дальнейшим измерением концентрации исследуемого вещества непосредственно в растворе.

Вначале отбираются пробы путем прокачки (продувки) необходимого объема воздуха через поглотительный раствор. Затем проводят пробоподготовку и фотометрический анализ пробы с измерением оптической плотности раствора.

#### Этап 1. Отбор пробы воздуха

#### Необходимое оборудование

- 1. Поглотительные приборы Рихтера (2 шт. на каждую точку).
- 2. Аспирационное устройство (типа 822).
- 3. Каплеуловитель.
- 4. Силиконовые шланги.
- 5. Поглотительные растворы.

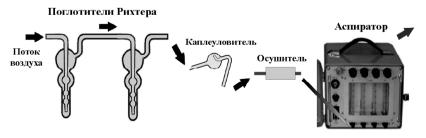
Для формальдегида — 150 г ацетата аммония растворяют в 800 мл дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1 л. К раствору прибавляют 2 мл ацетилацетона и 3 мл уксусной кислоты, содержимое колбы перемешивают и доводят до метки водой.

**Для фенола** -0.8% раствор карбоната натрия: растворяют 8 г карбоната натрия в 1 л дистиллированной воды.

6. Устройство для отбора раствора – дозатор или пипетка необходимого объема со шприцовкой.

#### Ход отбора

- 1. Поглотители Рихтера заполняют 5 мл необходимого поглотительного раствора.
  - 2. Каждый поглотитель закрывают силиконовыми шлангами.
- 3. Собирают схему для прокачивания воздуха: два поглотителя Рихтера, соединенные последовательно, затем каплеуловитель, осущитель и аспиратор типа 822, (рис. 9.1). Все детали схемы соединяются силиконовыми шлангами. Особое внимание при сборе схемы необходимо уделить правильному подключению поглотителей Рихтера боковой канал должен быть направлен в сторону аспиратора.



**Puc. 9.1.** Схема отбора проб воздуха на определение фенола и формальдегида

- 4. Поплавковым регулятором (на аспираторе) устанавливается скорость прокачивания воздуха. Для анализа паров формальдегида рекомендуется устанавливать скорость не более 5 л/мин, для фенола не более 3 л/мин.
- 5. Для анализа воздуха на содержание формальдегида необходимо прокачивать 20–40 л, на содержание фенола 30–60 л.
- 6. После отбора поглотители Рихтера закрываются силиконовыми шлангами попарно. При отсрочке проведения анализа проб более чем на 12 ч поглотители необходимо хранить в холодильнике.
- 7. В лабораторных практикумах для сравнения необходимо проводить по 2 измерения на каждый компонент (в проветриваемом и непроветриваемом помещениях).

#### Этап 2. Анализ отобранных проб

#### Анализ проб на формальдегид

Определение основано на реакции взаимодействия формальдегида с ацетилацетатом в среде ацетата аммония с образованием продукта реакции, окрашенного в желтый цвет.

#### Оборудование:

- водяная баня;
- дозатор;
- спектрофотометр СФ или КФК.

#### Реактивы

- 1. Стандартный образец раствора формальдегида с концентрацией 1 мг/мл.
- 2. Рабочий стандартный раствор с содержанием формальдегида  $10~{\rm Mkr/mn}$ .
  - 3. Поглотительный раствор см. раздел «Отбор пробы воздуха».

#### Ход определения

- 1. Поглотители Рихтера вместе с холостой пробой, содержащей 5 мл поглотительного раствора, помещают в водяную баню при температуре 40°C и выдерживают в течение 30 мин.
- 2. После охлаждения пробы измеряют величину оптической плотности окрашенных растворов в каждом поглотителе Рихтера при длине волны 412 нм в кювете толщиной 10 мм против холостой пробы.

3. Количество формальдегида определяют по калибровочному графику. Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов в соответствии с данными табл. 9.1. Стандарты обрабатывают аналогично пробам и измеряют величину оптической плотности каждого стандарта.

Таблица 9.1 Шкала стандартов для определения формальдегида

		Ho	мер ста	андарт	ного р	аствор	a	
	0	1	2	3	4	5	6	7
Объем стандартного раствора, см <sup>3</sup>	0	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Объем поглотительного раствора, см <sup>3</sup>	5,0	4,95	4,9	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0
Содержание формальдегида, мкг	0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0

- 4. По полученным средним данным из 3–4 определений строят график зависимости C = f(D), где C масса формальдегида в пробе, мкг; D значение оптической плотности при длине волны 412 нм. Затем вычисляют коэффициент пересчета  $k = C_i/D_i$ .
- 5. Определяют суммарное количество формальдегида в мкг в первом  $(D_1)$  и втором  $(D_2)$  поглотителях Рихтера для каждой точки измерения:  $C = k(D_1 + D_2)$ .
- 6. Концентрацию формальдегида в воздухе (мкг/л) для каждой точки отбора определяют по формуле: X = C/V, где V объем прокаченного воздуха в литрах (1 мкг/л = 1 мг/м³). Указанная в формуле концентрация численно равна удельной концентрации загрязняющих веществ (мг/м³), принятой для установки ПДК в санитарно-гигиенических нормативах.

#### Анализ проб на фенол

При взаимодействии фенола с диазотированным паранитроанилином в растворе карбоната натрия образуется соединение, окрашенное в желтый цвет. По интенсивности окраски раствора опре-

деляют концентрацию фенола. На результат измерения влияют крезолы и сероводород.

#### Оборудование:

- дозатор;
- спектрофотометр СФ или КФК.

#### Реактивы

- 1. Стандартный образец раствора фенола с концентрацией 1 мг/мл.
- 2. Рабочий стандартный раствор с содержанием фенола 10 мкг/мл.
- 3. Поглотительный раствор см. раздел «Отбор пробы воздуха».
- 4. 4%-й раствор НСІ.
- 5. 25%-й раствор нитрита натрия.
- 6. Паранитроанилин -0,1%-й раствор, 0,1 г паранитроанилина растворяют в 100 мл 4%-ного раствора HCl и охлаждают до 0 ...-5°C.
- 7. Диазотированный паранитроанилин приливают 2,5 мл раствора нитрата натрия ( $NaNO_2$ ) и через 2 мин доводят до объема 50 мл дистиллированной водой. Срок хранения раствора в холодильнике не более 3 дней.

#### Ход определения

- 1. Для анализа пробы в поглотители Рихтера добавляют 0,4 мл диазотированного паранитроанилина, содержимое тщательно встряхивают и через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора в кювете толщиной 10 мм при длине волны 494 нм, против холостой пробы.
- 2. Время от добавления последнего реактива до измерения оптической плотности пробы должно быть одинаковым. Одновременно проводят измерение оптической плотности холостой, или нулевой пробы, для чего в пробирку с 5 мл поглотительного раствора добавляют 0,4 мл раствора диазотированного паранитроанилина, тщательно встряхивают и через 20 мин измеряют оптическую плотность аналогично пробам, против дистиллированной воды. Величина оптической плотности холостой пробы должна быть не более 0,01.
- 3. Количество фенола в пробе определяют по калибровочному графику. Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов в соответствии с данными табл. 9.2. Стандарты обрабатывают аналогично пробам и измеряют величину оптической плотности каждого стандарта.

Таблица 9.2 Шкала стандартов для определения фенола

		Н	омер с	станда	ртного	расть	вора	
	0	1	2	3	4	5	6	7
Объем стандартного раствора, см <sup>3</sup>	0	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Объем поглотительного раствора, см <sup>3</sup>		До 100 см <sup>3</sup> в каждую колбу						
Содержание фенола, мкг	0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0

- 4. По полученным средним данным из 3—4 определений строят график зависимости C = f(D) и вычисляют коэффициент пересчета  $k = C/D_i$ .
- 5. Определяют суммарное содержание фенола в мкг в двух поглотителях Рихтера (для каждой точки измерения):  $C = k(D_1 + D_2)$ .
- 6. Концентрацию фенола в воздухе для каждой точки отбора определяют по формуле: X = C/V мкг/л, где V объем прокаченного воздуха в литрах (1 мкг/л=1 мг/м³). Указанная в формуле концентрация численно равна удельной концентрации загрязняющих веществ (мг/м³), принятой для установки ПДК в санитарно-гигиенических нормативах.

# 10. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ (УГЛЕВОДОРОДОВ) ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА АНАЛИЗАТОРЕ «ФЛЮОРАТ-02-3М»

Для определения нефтепродуктов (НП) применяют гравиметрический, спектрофотометрические (в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра), флуориметрические и газохроматографические методы. Газохроматографические методы обычно используются для определения качественного и количественного состава нефтепродуктов (Новиков и др.; 1990; Другов, Родин, 2002). Универсальным является метод инфракрасной спектрофотометрии, так как он учитывает алифатические и нафтеновые углеводороды, содержание которых в нефти составляет 70–90%. Ультрафиолетовая спектрофотометрия дает возможность обнаружить в основном ароматические углеводороды, которых в НП содержится до 30%.

Флуориметрический (люминесцентный) анализ – чувствительный и простой. По содержащимся в нефтепродуктах (НП) ароматическим углеводородам (УВ) он позволяет оценить их концентрацию. К сожалению, этим методом можно только количественно определять сумму углеводородов. Он не специфичен для углеводородов различного происхождения, как другие методы, например хроматография и инфракрасная спектроскопия. Флуориметрический анализ применяется для мониторинга загрязнения нефтепродуктами (НП) поверхностных вод и почв, так как он достаточно прост, точен, дешев, обладает высокой чувствительностью и не требует высокой квалификации лаборантов. При мониторинге нефтяных загрязнений мы можем говорить о большей или меньшей суммарной концентрации, зная, какими углеводородами загрязнены природные воды. (Пиковский, 1993; Практикум..., 1992).

На результаты определения нефтепродуктов могут оказывать влияние углеводороды естественного происхождения. Однако обыч-

но их концентрация в поверхностных водах рек и водохранилищ невелика  $(0,005\ \text{мг/л})$ . Санитарно-гигиенические нормативы  $(\Pi \mbox{ДK})$  допускают присутствие нефтепродуктов (интегрально для всех их типов) не более чем  $0,05\ \text{мг/л}$  для воды водоемов рыбохозяйственного назначения,  $0,1\ \text{мг/л}$  для питьевой воды и  $0,3\ \text{мг/л}$  для воды водоемов культурно-бытового и хозяйственного назначения. Поскольку нефтепродукты — это смесь веществ, в России не существует их  $\Pi \mbox{ДK}$  для почвы. Обычно, концентрацию  $H\Pi$  в почвах сравнивают с фоновой концентрацией для данной территории, или со средним по России содержанием в почвах —  $20\ \text{мг/кг}$ . Как исключение, существует  $\Pi \mbox{ДK}$  по нефтепродуктам в почвах для Ленинградской области, также равная  $20\ \text{мг/кг}$ .

**Принцип метода** измерения массовой концентрации нефтепродуктов флуориметрическим методом на анализаторе «Флюорат-02-3М» основан на экстракционном извлечении нефтепродуктов из проб природных вод или почв и дальнейшем измерении сигнала флуоресценции нефтепродуктов в гексановом растворе и автоматическом приборном пересчете с выдачей результатов в виде концентраций НП в гексановом растворе (или экстракте). Принцип работы анализатора «Флюорат-02-3М» иллюстрируется оптической (рис. 10.1) и структурной (рис. 10.2) схемами.

В опорном канале излучение ксеноновой лампы 1, работающей в импульсном режиме, проходит через собирающую линзу 2, светофильтр 3, выделяющий спектральную область возбуждения, отражается от светоделительной пластины 4 и попадает на приемник излучения 5 опорного канала. Электрический сигнал от этого приемника называется сигналом сравнения и служит для учета нестабильности работы лампы от импульса к импульсу, а также для запуска импульсной электронной схемы регистрации и обработки сигналов.

В канале пропускания излучение ксеноновой лампы 1 проходит через собирающую линзу 2, светофильтр канала возбуждения 3, светоделительную пластину 4, кварцевую кювету с образцом 6 и, отражаясь от поворотной пластины 10 и зеркала 11, попадает на приемник излучения 12 канала пропускания. Электрический сигнал от этого приемника зависит от оптической плотности образца и называется сигналом пропускания.

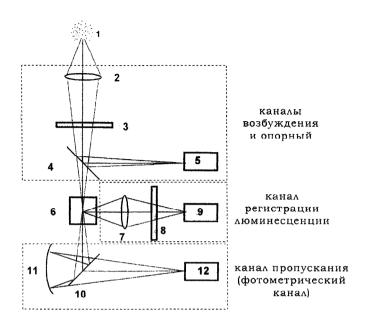


Рис. 10.1. Оптическая схема анализатора «Флюорат-02-3М»: 1 — источник света; 2 — фокусирующая линза канала возбуждения; 3 — светофильтр канала возбуждения; 4 — светоделительная пластина опорного канала; 5 — фотоприемник опорного канала; 6 — кювета; 7 — фокусирующая линза канала регистрации; 8 — светофильтр канала регистрации; 9 — фотоприемник канала регистрации; 10 — светоделительная пластина канала пропускания; 11 — фокусирующее зеркало канала пропускания; 12 — фотоприемник канала пропускания

Под действием излучения ксеноновой лампы в кювете с образцом происходит возбуждение люминесценции растворенных веществ. В канале регистрации излучение люминесцирующих компонентов пробы из кварцевой кюветы 6 проходит через собирающую линзу 7, светофильтр\ 8, выделяющий спектральную область регистрации и попадает на приемник излучения канала регистрации люминесценции 9. Электрический сигнал этого приемника зависит от концентрации и состава определяемых веществ в растворе и называется сигналом люминесценции. Результаты измерений по всем трем каналам связаны между собой.



Рис. 10.2. Структурная схема анализатора «Флюорат-02-3М»

Структурная схема анализатора состоит из низковольтного блока питания, импульсного источника света, измерительного блока, включающего в себя фотоприемники всех трех каналов, микропроцессорного контроллера и пульта управления с жидкокристаллическим графическим дисплеем и клавиатурой.

Низковольтный блок питания преобразует переменное напряжение сети в нестабилизированное постоянное напряжение 12 В (при питании от сети переменного тока 220 В), а затем в постоянное стабилизированное напряжение (+5, +15, -15 В), необходимое для питания измерительного блока и контроллера. Импульсный источник света вырабатывает световые импульсы длительности 100 мкс с частотой 5 Гц, определяемой микропроцессорным контроллером. Измерительный блок содержит приемники излучения, служащие для преобразования световых сигналов в электрические сигналы пропускания, сравнения и люминесценции и осуществляет регистрацию сигналов, поступающих от приемников. Панель управления служит для выбора режимов работы прибора, ввода и вывода значений исходных параметров и результатов измерений на жидкокристаллический дисплей. Микропроцессорный контроллер обеспечивает выполнение команд, поступающих с клавиатуры, хранение в оперативной памяти значений исходных параметров, контролирует работу всех систем, управляет запуском импульсного источника света, обменом данными по каналу RS-232, выводом данных и сообщений об ошибках на дисплей.

Измерение массовой концентрации НП происходит в режиме работы прибора по методу люминесценции (флуоресценции). Длительность флуоресценции составляет от единиц до нескольких десятков наносекунд. При измерении нефтепродуктов на анализаторе задействованы все три измерительных канала. Для реализации метода на анализаторе «Флюорат-02-3М» требуется установить светофильтры возбуждения и регистрации, выделяющие необходимую спектральную область, в соответствующие гнезда кюветного отделения. Номера светофильтров указаны в методиках выполнения измерений (МВИ), состав и спектральная область светофильтров фирмой не раскрывается. Система пользования меню анализатора дана в руководстве по эксплуатации к прибору (Анализаторы, 2006).

В эколого-аналитическом практикуме предусмотрено выполнение двух задач по измерению содержания НП для природных вод и почв, при этом концентрации НП в пробах определяются по упрощенным методикам (Измерение массовой концентрации..., 1997), а пробы для аналитической работы студентов подбираются так, чтобы в них не было мешающих ионов и концентрации НП были близки к стандартным растворам НП в гексане. Такой подход исключает использование хроматографической колонки с оксидом алюминия и дополнительных реагентов.

# 10.1 Определение массовой концентрации нефтепродуктов (углеводородов) в пробах природной воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02-3М»

Задача разработана в соответствии с требованиями документа: «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». ПНД Ф 14.1:2:4.128-98, Государственный Комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, Москва, 1998».

#### Химические реактивы и посуда

1. Государственный стандартный образец раствора нефтепродуктов в гексане и стандартные растворы из него (1, 10, 100 мг/л) для градуировки анализатора (хранить в склянках с притертой проб-

кой в холодильнике не более 3 месяцев), вода дистиллированная, оптически чистый гексан «Криохром».

- 2. Цилиндры мерные на 100 и 10 мл, колбы конические со шлифом и пришлифованной пробкой на 250 мл в количестве, равном количеству образцов, делительная воронка вместимостью 125 мл, пробирки на 10–15 мл со шлифами и пришлифованными пробками в количестве, равном количеству образцов.
  - 3. Ультразвуковые бани 2 штуки.

Метод измерения. Флуориметрический метод измерения массовой концентрации нефтепродуктов основан на экстракции их гексаном и измерении интенсивности флуоресценции экстракта на анализаторе жидкости «Флюорат-02-3М». Экстракционные определения проводятся параллельно. В случае несовпадения параллельных измерений более чем на 10%, пробы переделываются. При выполнении измерений массовой концентрации нефтепродуктов необходимо соблюдать требования техники безопасности (Приложение 9).

#### Последовательность выполнения анализа

- 1. Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: контроль чистоты гексана и кюветы и градуировка анализатора жидкости «Флюорат-02-3М».
- 2. Заранее проверяют чистоту кюветы. В кювету помещают гексан, выбирают режим «градуировка» и измеряют параметр  $J_{\varrho}$ . Выливают гексан, заполняют кювету новой порцией гексана и измеряют сигнал. Если наблюдается уменьшение сигнала, процесс повторяют до тех пор, пока сигнал не перестанет уменьшаться (обычно кювета отмывается за  $1{\text -}2$  раза).
- 3. Проверка чистоты гексана. Устанавливают в кюветное отделение кювету с гексаном, регистрируют значение параметра  $J_{\theta}$ . Оно должно быть в диапазоне 0,0020–0,0030.
- 4. Градуировку анализатора проводят путем измерения сигналов флуоресценции раствора нефтепродуктов и чистого растворителя гексана. При градуировке прибора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр  $\mathfrak{N}_2$ 1, а в канале регистрации светофильтр  $\mathfrak{N}_2$ 3.
- 5. Для калибрования флюората также выбирают режим «градуировка» и последовательно помещают в кюветное отделение

кювету со стандартными растворами НП с концентрациями  $1,\,10\,\mathrm{u}\,100\,\mathrm{mr/n}$  и калибруют прибор.

- 6. Пробу воды 100 мл переносят в коническую колбу со шлифом вместимостью 250 мл. Цилиндром на 10 мл отмеряют 10 мл гексана и осторожно приливают к пробе воды.
- 7. Коническую колбу с пробой и гексаном закрывают пришлифованной пробкой, встряхивают и помещают в ультразвуковую баню на 3 минуты.
- 8. После ульразвуковой бани, пробу с гексаном еще раз встряхивают и оставляют на 5–10 минут.
- 9. Затем пробу осторожно переливают в делительную воронку и отделяют гексановый слой (экстракт).
- 10. Экстракт переносят в пробирку с пришлифованной пробкой и измеряют концентрацию НП на приборе «Флюорат 02 3М» в режиме «Измерение». Измерение проводят 3 раза, и из полученных результатов находят среднее значение.
- 11. При высоких концентрациях НП процент пропускания T-уменьшается. Это приводит к занижению полученных результатов, так как часть электромагнитного излучения рассеивается. При T<50 экстракт разбавляют гексаном в несколько раз.

#### Обработка результатов измерений

Концентрацию  $X_{\rm np}$  (мг/л) нефтепродуктов в пробе воды вычисляют по формуле:

 $X_{\rm np} = \frac{X_{\rm \tiny MSM} \cdot V_{\rm \tiny \it C}}{V_{\rm \tiny np}},$ 

где  $X_{_{\rm изм}}$  — концентрация НП в гексановом экстракте пробы, мг/л;  $V_{\it c}$  — объем гексана, взятый для экстракции, мл;  $V_{_{\rm пp}}$  — объем пробы, мл. Результат представляют с учетом погрешности измерений метода  $X_{_{\rm np}}\pm\Delta$ , мг/л, где  $\Delta=10\%$ . Результат записывают до третьего знака после запятой.

Таблица 10.1

	Результаты измерений				⊔П (VR)	
Описание пробы воды	1	2	3	среднее значение	тпт (у <i>Б)</i> , мг∕л	±Δ

Примечание. Пробу разбавляют в 10 и более раз, и учитывают или указывают разбавление только в случае T < 50%.

# 10.2. Определение массовой доли нефтепродуктов (углеводородов) в пробах почв флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02-3М»

Задача разработана в соответствии с требованиями документа: «Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв на анализаторе жидкости «Флюорат-02». ПНД Ф 16.1.21-98, Государственный Комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, Москва, 1998».

#### Химические реактивы, оборудование и посуда

- 1. Государственный стандартный образец раствора нефтепродуктов в гексане и его растворы с концентрацией 1, 10 и 100 мг/л для градуировки анализатора (хранить в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более 3 месяцев), вода дистиллированная, оптически чистый гексан «Криохром».
  - 2. Весы аналитические, ультразвуковая баня.
- 3. Цилиндр на 10 мл; пробирки на 15–25 мл со шлифом и пришлифованной пробкой в два раза больше, чем число параллельных проб; штативы для пробирок; стеклянные конические воронки в два раза больше, чем число проб; фарфоровая ступка с пестиком; фильтры бумажные «красная лента», сито для просеивания проб почв диаметром 0,5 мм.

#### Метод измерения

Флуориметрический метод измерения массовой доли нефтепродуктов в пробах почв на анализаторе жидкости «Флюорат-02-3М» основан на экстракции их гексаном из почвы и измерении интенсивности флуоресценции гексанового раствора на анализаторе жидкости «Флюорат-02-3М». Все экстракционные анализы выполняются параллельно. При выполнении измерений массовой доли нефтепродуктов необходимо соблюдать требования техники безопасности (Приложение 9).

Перед анализом образцов должны быть проведены следующие работы:

1. Отбор проб почв, высушивание проб при комнатной температуре или в сушильном шкафу при температуре 60°C.

2. Подготовка проб почвы для получения гексанового экстракта: высушенные пробы почвы необходимо тщательно растереть в фарфоровой ступке (органические включения и остатки растений удаляются); растертые пробы просеять через сито с диаметром пор 0,5 мм.

#### Последовательность выполнения анализа

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: контроль чистоты гексана и кюветы и градуировка анализатора жидкости «Флюорат-02-3М» так, как это описано в разделе 10.1.

- 1. Навеску пробы почвы (около 0,5 г), пользуясь конической воронкой, поместить в пробирку на 20 мл в штативе №1, так поступить со всеми исследуемыми образцами. Вес каждого образца под соответствующим номером записать в таблицу 10.2.
- 2. Мерным цилиндром добавить 10 мл гексана в пробирку с навеской. Сразу же закрыть эту пробирку пришлифованной пробкой и энергично встряхнуть ее, так, чтобы на дне пробирки не оставалось слипшегося осадка и все частицы почвы смочились гексаном. Так последовательно поступать с каждой пробиркой: приливать и сразу же встряхивать.
- 3. Все пробирки экстрагировать 30 мин в ультразвуковой бане. Далее экстракты при извлечении из ультразвуковой бани еще раз встряхивают.
- 4. В это время в штатив №2 в каждую чистую пробирку надо вставить коническую воронку с фильтром «красная лента». Из стандартного круглого фильтра делается складчатый фильтр (это убыстряет процесс фильтрации и уменьшает процесс испарения гексана).
- 5. Полученный экстракт фильтруем через фильтр «красная лента» в пробирку в штативе №2 и по достижении достаточного для измерения объема фильтрата (приблизительно не менее 5 мл), проводим измерение.

#### Обработка результатов измерений

Концентрацию X мг/кг (мкг/г) нефтепродуктов в пробе почвы вычисляют по формуле:

 $X = \frac{C_{u_{3M}} \cdot 10}{M},$ 

где  $C_{_{\rm изм}}$  — концентрация НП в гексановом растворе, измеренная на приборе, мг/дм³; M — масса навески почвы в г. Результат представляют с учетом погрешности измерений метода  $X\pm\Delta$ , мг/кг, где  $\Delta$ =10% от X. Погрешность округляют до того же десятичного разряда, что и результаты измерений, и записывают в таблицу 10.2, в которой уже указано: описание пробы (номер, источник, дата отбора и анализа), навеска в г, результаты измерений (и разбавление, если таковое имеется), среднее значение результата измерения, концентрация X, мг/кг углеводородов (нефтепродуктов) в пробе почвы  $\pm$  погрешность.

Таблица 10.2

Описание пробы	Результаты			ьтаты		
(координаты или		измерений			НП,	<b>⊥</b> ∧
название места отбора,	1	٠	2	среднее	мг/л	ΔΔ
почвенный горизонт)	1	2	י	значение		
			,			

Примечание. Пробу разбавляют в 10 и более раз, и учитывают или указывают разбавление только в случае T<50%.

#### Контрольные вопросы

- 1. Перечислите наиболее распространенные методы определения концентрации НП, в чем их отличие друг от друга?
- 2. Опишите принцип работы анализатора «Флюорат 02 3М», основываясь на его оптической схеме.
  - 3. Каковы величины ПДК нефтепродуктов для природных вод?
- 4. Рассчитайте, во сколько раз концентрации НП, определенные вами для речной воды, меньше (или больше) ПДК $_{\rm p}$  и ПДК $_{\rm s}$ .
- 5. Опишите, какие особенности отбора проб вы должны учитывать на летней практике.
- 6. Перечислите источники загрязнения НП природных вод и почв.

### 11. ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРИРОДНЫХ ВОД ПОРТАТИВНЫМИ ПРИБОРАМИ

В экспедиционных условиях удобно определять температуру, общую минерализацию и рН портативными (карманными) термометрами, кондуктометрами и рН-метрами. Точность этих современных приборов достаточно велика. Электропитание приборов осуществляется от батареек. Калибровка и настройка их производится по стандартным растворам прямо на месте отбора проб. Практика определения гидрохимических параметров в момент отбора проб показывает некоторое отличие от параметров, определенных через некоторое время в лаборатории. Навыки работы и знание особенностей измерения гидрохимических параметров in situ необходимы геоэкологам и природопользователям как при прохождении студенческих экспедиционных практик, так и при дальнейшей работе по выбранной специальности.

### 11.1. Определение времени инерции электротермометра

Инерционность свойственна любому датчику, мы изучаем это явление на примере электротермометра. Для определения времени инерции нужно снять зависимость показаний термометра от времени при перемещении датчика из горячей воды в воду комнатной температуры. Поскольку термометр быстро перемещается из среды с одной температурой в другую, введем следующие обозначения:  $T_0$  — температура горячей воды, °C;  $T_1$  — температура воды в конце опыта, т. е. комнатная температура, °C;  $T_{\rm t}$  — температура воды в момент времени t, °C.

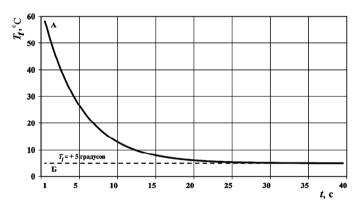
Динамика показаний электротермометра ( $T_t$ ) при мгновенном изменении температуры внешней среды (в рассматриваемом случае при быстром переносе его из горячей воды в холодную) носит экспоненциальный характер и описывается следующей функцией:

$$T_t = (T_0 - T_1) \cdot e^{-\frac{t}{r}} + T_1,$$
 (11.1)

где t – время от начала изменения температуры среды (в рассматриваемом случае с момента погружения термометра в воду с комнатной температурой), с; e – основание натуральных логарифмов (2,71828...); r – время (показатель) инерции, с.

Из соотношения (11.1) видно, что показатель инерции r есть время, за которое разница между показаниями прибора и реальной температурой среды уменьшается в e раз. Иными словами, r характеризует скорость остывания датчика термометра в холодной воде. На рис. 11.1 приведен график функции (11.1) при следующих условиях:  $T_0 = +70^\circ$ ,  $T_1 = +5^\circ$ , r=5 с.

Первый член правой части (11.1) с экспоненциальным множителем описывает уменьшающуюся со временем ошибку показаний прибора, асимптотически приближающуюся к нулю с течением времени, а второй член правой части равенства  $(T_1)$  соответствует величине, к которой стремятся показания прибора (в данном случае к температуре холодной воды, в которую переносится термометр). Как видно из рис. 11.1, при проведении измерений необходимо учитывать время инерции измерительного датчика, так как показания прибора начинают отражать параметры внешней среды с приемлемой точностью только по прошествии периода в 5–7 раз превышающего время инерции.



**Рис. 11.1.** Динамика показаний термометра с течением времени  $T_{_1}$  при остывании от  $T_{_0}$  = +70° до  $T_{_1}$  = +5°, при показателе инерции датчика r = 5 c (A); температура  $T_{_1}$  (Б)

Исходя из соотношения (11.1), легко видеть, что значение показателя инерции можно найти из следующего соотношения:

$$r = -\frac{t}{\ln\left(\frac{T_t - T_1}{T_0 - T_1}\right)}. (11.2)$$

В идеальном случае (при строго экспоненциальном характере изменения показаний) значение r будет одинаково для всех точек графика на рис. 11.1 с координатами  $T_{\rm t}$  и t. Но на практике ход показаний прибора может несколько отклоняться от идеально экспоненциального. Поэтому в ходе лабораторной работы фиксируются показания термометра  $T_{\rm t}$  через несколько промежутков времени (при разных значениях t) и вычисляется несколько значений показателя инерции  $r_i$  по формуле (11.2), а затем вычисляется его среднее значение  $r_{\rm cn}$  по формуле (11.3).

$$r_{\rm cp} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} r_i \ . \tag{11.3}$$

Из соотношения (11.1) также легко получить выражение для оценки времени t, которое понадобится для прибора с известным показателем инерции r, чтобы достичь данного значения  $T_t$ :

$$t = -r \ln \left( \frac{T_t - T_1}{T_0 - T_1} \right). \tag{11.4}$$

Исходя из соотношения (11.4), в рассматриваемом примере (рис. 11.1) с термометром, для которого r=5, получим, что показания термометра составят  $10^\circ$  через 12.8 с;  $7^\circ$  через 17.4 с;  $5.5^\circ$  через 24.3 с и  $5.1^\circ$  через 32.4 с. Таким образом, если аппаратная погрешность рассматриваемого термометра составляет  $\pm 0.1^\circ$ , то для получения корректных результатов время выдержки термометра в воде с температурой  $5^\circ$  должно составлять не менее 32.4 с, или около 7 периодов инерции.

В том случае, если необходимо оценить зависимость абсолютной величины погрешности прибора, связанной с инерцией датчика,  $\Delta_{\text{инерц}}$ , от времени измерения t, то необходимо использовать соотношение (11.5), которое также очевидным образом следует из (11.1):

$$\Delta_{\text{инерц}} = \left| (T_0 - T_1) \cdot e^{-\frac{t}{r}} \right|. \tag{11.5}$$

Применительно к рассматриваемому примеру с термометром, для которого r=5, получим, что абсолютная величина погрешности  $\Delta_{\text{инерц}}$  через 10 с будет составлять 8,8°, через 20 с - 1,2° и опустится до величины 0,1° приблизительно через 32,4 с, или 7 периодов инерции. Если соотношение (11.5) использовать без знака модуля, то при уменьшении температуры (как в рассматриваемом случае) величина  $\Delta_{\text{инерц}}$  положительна (показания завышаются), а при увеличении температуры — отрицательна (показания термометра занижаются).

# 11.2. Оценка погрешности определения величины пространственной температурной аномалии из-за инерции детектора при подвижных измерениях

Инерция детектора измерительного прибора существенно сказывается на результатах подвижных измерений. Примером таких работ может служить измерение температуры воды погружным зондом, который буксируется катером, при проведении поиска температурных аномалий в воде.

Очевидно, что при попадании зонда в область аномально теплой (холодной) воды (это может быть связано с промышленными сбросами или природными причинами — впадением в водоем другого водотока) в силу инерциальности датчика величина аномалии будет оценена с ошибкой, если время прохождения зонда сквозь аномалию будет менее 5—7 периодов инерции термометра, как было показано в предыдущей задаче.

Таким образом, возможность правильной оценки величины температурной аномалии зависит от ее размера — амплитуда малоразмерной аномалии будет недооценена или она даже может быть пропущена на фоне фоновых колебаний температуры. Поэтому перед началом проведения подвижных измерений необходимо оценить протяженность аномалии (вдоль маршрута измерений), амплитуду которой можно оценить корректно. Протяженность температурной аномалии L, для которой  $\Delta_{\text{инерц}}$  равна практически нулю, составляет:

$$L = v \cdot 7r, \tag{11.6}$$

где L — протяженность аномалии вдоль маршрута измерения, м; v — скорость перемещения измерительного зонда, м/с; r — показатель инерции термометра, с.

 $L_{1/2}$  – протяженность температурной аномалии, для которой величина  $D_{\rm инерц}$  составит S от ее амплитуды. Для данной аномалии, исходя из (11.5), должно выполнятся следующее условие

$$e^{-\frac{t}{r}} = \frac{1}{2},\tag{11.7}$$

откуда

$$t = 0.693 \cdot r \tag{11.8}$$

и, соответственно

$$L_{1/2} = v \cdot 0.693 \cdot r \,. \tag{11.9}$$

Исходя из соотношений (11.6) и (11.9), в табл. 11.1 приведены протяженности температурных аномалий L и  $L_{1/2}$  в зависимости от скорости перемещения зонда, время инерции термометра принято равным 5 с.

Таблица 11.1 Протяженность температурных аномалий L и  $L_{1/2}$  вдоль маршрута измерений в зависимости от скорости движения измерительного зонда, r=5 с

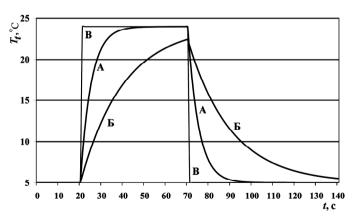
Скорость движения измерительного зонда, (м/с)/(км/ч)	<i>L</i> , м	$L_{1/2},\mathrm{M}$
0,7/2,5	24,5	2,4
1,4/5,0	49,0	4,9
2,5/9,0	87,5	8,7
2,8/10,0	98,0	9,7
5,0/18,0	175	17,3
5,6/20,0	196	19,4

По данным табл. 11.1, минимальная протяженность аномалий, для которых ошибка определения их величины из-за инерции измерителя не превысит половины их амплитуды, в 10 раз меньше, чем для аномалий с пренебрежимо малым значением  $\Delta_{\text{инспи}}$ . При изме-

нении скорости движения зонда в диапазоне от 2,5 до 20 км/ч минимальный размер аномалий L и  $L_{\rm 1/2}$  также изменяется приблизительно в 8 раз.

Обычно при использовании погружных буксируемых зондов сигналы с них поступают на портативную ЭВМ. Запись показаний проводится автоматически, а данные зонда совмещаются с данными GPS-приемника. Таким образом, по окончании работ пользователю выводится график температуры (и/или других параметров) как функция времени. При анализе этих данных также необходимо учитывать инерциальность датчика.

На рис. 11.2 смоделирована ситуация обнаружения температурной аномалии двумя термометрами с различными периодами инерции. При построении рис. 11.2 были приняты следующие условия: фоновая температура воды  $5^{\circ}$ С, температура воды аномального участка  $24^{\circ}$ С; границы аномального участка резкие (изменение температуры происходит мгновенно); временной диапазон измерения от 0 до 140 с; измерительный зонд находился в пределах аномального участка в период с 20-й по 70-ю секунду включительно; время инерции первого термометра (кривая A) – 5 с; второго термометра (кривая B) – D0 с; ход истинной температуры забортной воды иллюстрируется кривой D.



**Рис. 11.2.** Временная динамика показаний термометров с разными показателями инерции (кривая A, термометр 1, r = 5 с; кривая B — термометр 2, r = 20 с; кривая B — истинный ход изменений температуры во времени)

Время прохождения термометров сквозь температурную аномалию составило 50 с, или 10 периодов инерции для термометра 1 и 2,5 периода инерции для термометра 2 (см. рис. 11.2). В связи с этим термометр 1 (кривая А) смог корректно оценить ее амплитуду, тогда как термометр 2 недооценил ее на 1,6°. Помимо амплитуды аномалии на практике важно знать и расположение ее границ.

Необходимо отметить, что графики на рис. 11.2 представляют собой зависимость температуры от времени, но если скорость передвижения зонда известна (обычно это именно так), то на оси абсцисс значения времени можно преобразовать в расстояние (от начала маршрута или иной опорной точки) или в географические координаты, если одновременно фиксировались координаты с GPS-приемника. В связи с этим при обработке данных можно определить пространственное местоположение границ выявленной аномалии. Как следует из рисунка 11.2, на обеих кривых границам аномалии будут соответствовать точки перегиба, где меняется направление хода кривой (возрастание/убывание). На рис. 11.2 они расположены в точках пересечения кривых А и Б с кривой В; как легко убедиться, расстояние между этими точками для обеих кривых одинаково и по величине существенно меньше, чем ширина «волн», которые образуют кривые (особенно кривая Б).

В ходе реальных практических изысканий, когда местоположение границ аномалий априори неизвестно, а кроме того присутствуют естественные колебания температурного фона среды, случайные и систематические ошибки измерителя, точки перегиба в экспериментальных кривых могут быть выражены менее четко, поэтому данные реальных измерений требуют очень аккуратного и внимательного анализа и четкого знания технических характеристик используемой измерительной аппаратуры (величин систематических и случайных погрешностей, времени инерции датчика и т. п.).

### Порядок проведения лабораторной работы

- 1. Измерить комнатную температуру воды, дав показаниям прибора выйти на постоянные значения.
- 2. Измерить температуру горячей воды и БЫСТРО перенести термометр в воду комнатной температуры.
- 3. Записывать показания термометра каждые 5 с по форме табл. 11.2.

- 4. Провести расчеты по формуле (11.2) и определить значения r для каждого момента времени. Отбросить крайние значения.
- 5. Определить среднее значение показателя инерции  $r_{\rm cp}$  по формуле (11.3) и записать его в табл. 11.2.
- 6. Построить график зависимости температуры от времени (изменения величины  $T_t$  во времени) по форме табл. 11.2.

Таблица 11.2 Форма записи результатов показаний электротермометра при определении его показателя инерции

t, c	$T_t$	r
5		
10		
15		
$r_{c}$	ер	

### 11.3. Определение температуры воды при отборе проб природных вод

Определение температуры при отборе проб необходимо для документирования сезонности отбора, режима хранения и оценки ряда параметров качества воды, зависящих от температуры (например, общая минерализация и электропроводность, общая и карбонатная щелочность, концентрация растворенного кислорода и т. д.), прогнозирования поведения загрязняющих веществ на температурном геохимическом барьере.

Температура воды — важнейший фактор, влияющий на протекающие в водоеме физические, химические и биологические процессы. От температуры зависит кислородный режим водоема и процессы его самоочищения. При сбросе сточных вод с более высокой температурой возникает тепловое загрязнение водоема, сопровождающееся его эвтрофикацией.

Температура воды в водоеме определяется несколькими факторами: солнечной радиацией и температурой воздуха, испарением с поверхности водоема, теплообменом с атмосферой, переносом тепла течениями, турбулентным перемешиванием вод, поступлением атмосферных осадков, стоками с водосбора, поступлением сточных вод и т. д.

В требованиях к качеству воды водоемов, используемых для купания, спорта и отдыха, указано, что летняя температура воды в результате спуска сточных вод не должна повышаться более чем на 3°C по сравнению со среднемесячной температурой самого жаркого месяца года за последние 10 лет. В водоемах рыбохозяй-

ственного назначения допускается повышение температуры воды в результате спуска сточных вод не больше чем на 5°C по сравнению с естественной температурой (Экологический энциклопедический словарь, 2000).

### Практическая работа. Проверка работоспособности термометра и определение температуры природных вод

Включить термометр (ON), переключатель (RUN – TEST) установить в положение TEST, записать поправку для данного электротермометра. Вернуть переключатель в рабочее положение (RUN). Выключить электротермометр. Отобрать пробу воды батометром или любым другим пробоотборником. Сразу погрузить электротермометр в пробоотборник с водой. При использовании

Таблица 11.3 Форма записи показаний электротермометра

Проба воды	Температура, °С
1	
2	
3	

батометра быстро слить часть воды в пластиковый сосуд и погрузить в него электротермометр. Когда температура установится на постоянном значении (время измерения должно быть не менее 1–2 периодов инерции, способ определения времени инерции рассмотрен в первой задаче настоящего раздела), записать показания электротермометра по форме табл. 11.3.

## 11.4. Определение общей минерализации воды портативным кондуктометром

Природные воды представляют собой растворы различных солей – сильных электролитов. Электрическая проводимость природной воды зависит от концентрации растворенных минеральных солей и температуры. По значениям электропроводности природной воды можно оценить ее общую минерализацию кондуктометрическим методом. Он применим для оценки общей минерализации природных вод по удельной электропроводности растворенных в воде неорганических веществ. Единицей электропроводности является Сименс (1 Сим=1 Ом-1). Единицей удельной электропроводности служит 1 Сим/м и его производные единицы: мСим/см, мкСим/см и т. д. Для природных вод (кроме рассолов) величины удельной

электропроводности и общей минерализации связаны линейной зависимостью, которая и лежит в основе кондуктометрического метода определения общей минерализации природных вод. Коэффициент пересчета между электропроводностью и минерализацией определяется в процессе калибровки кондуктометра путем измерения удельной электропроводности нескольких стандартных растворов известного состава и концентрации.

Общая минерализация природных вод обычно выражается в мг/л (до  $1000~\rm Mr/n$ ) и  $^{\rm o}/_{\rm oo}$  (более  $1000~\rm Mr/n$ ). Большинство рек имеет минерализацию от нескольких десятков до нескольких сотен мг/л (например, минерализация р. Москвы в мае  $2007~\rm r.$  составляла  $160~\rm Mr/n$ , р. Сетунь –  $300~\rm Mr/n$ ). Минерализация подземных вод и соленых озер изменяется от  $40–50~\rm Mr/n$  до  $650^{\rm o}/_{\rm oo}$ , атмосферные осадки –  $3–60~\rm Mr/n$ , морская вода в океане –  $30–40^{\rm o}/_{\rm oo}$  (Химическая энциклопедия, 1998). Классификация природных вод по минерализации представлена в табл. 11.4.

Многие производства, сельское хозяйство, предприятия питьевого водоснабжения и рекреации предъявляют различные требования к качеству вод. Предельная величина общей минерализации для питьевого водоснабжения —  $1000 \, \text{мг/л}$ .

Воды, содержащие большое количество солей, отрицательно влияют на растительные и животные организмы, технологию производства и качество продукции, вызывают образование накипи на стенках сосудов при нагревании, коррозию, засоление почв и т. д.

Таблица 11.4 Классификация природных вод по общей минерализации

Общая минерализация природных вод, г/л	Наименование вод	
менее 0,2	ультрапресные	
0,2-0,5	пресные	
0,5–1,0	с относительно повышенной минерализацией	
1,0-3,0	солоноватые	
3,0-10,0	солёные	
10,0–35,0	с повышенной солёностью	
35,0-50,0	переходные к рассолам	
50,0–400,0	рассолы	

У населения, использующего в качестве питьевой солоноватые воды (1000–3000 мг/л), отмечена повышенная гидрофильность тканей, задержка организмом выпитой воды, снижение диуреза на 30–60%. Вода с повышенной минерализацией отрицательно влияет на секреторную деятельность желудка, нарушает водно-солевое равновесие в организме, хуже утоляет жажду. Использование маломинерализованной воды (<200 мг/л) в качестве питьевой также отрицательно сказывается на здоровье человека. Длительное употребление такой воды нарушает водно-солевое равновесие организма. Нижний предел минерализации, при которой поддерживается гомеостаз организма, составляет 100 мг/л, оптимальный уровень минерализации для питьевой воды соответствует 200–500 мг/л.

### Практическая работа

- 1. Включить портативный кондуктометр, снять колпачок с электродов и опустить в стакан с дистиллированной водой (так, чтобы в раствор были погружены только электроды).
- 2. Через 1 мин перенести включенный кондуктометр (обсушив его фильтровальной бумагой) в стандартный раствор NaCl.
- 3. Когда показания прибора станут постоянными, настроить его. Показания прибора должны численно соответствовать концентрации наиболее разбавленного раствора (например, 100 мг/л).
- 4. Вынуть кондуктометр из исследуемого раствора и перенести его, предварительно обсушив фильтровальной бумагой, в стакан с дистиллированной водой.
- 5. Продолжить работу по определению электропроводности стандартных и исследуемых растворов.
- 6. Измерить электропроводность стандартных растворов NaCl (C = 50, 100, 250, 500 и 1000 мг/л).
- 7. Построить график зависимости электропроводности прибора от концентрации NaCl в стандартных растворах  $\chi = f(C)$ .
  - 8. Измерить электропроводность исследуемых растворов.
- 9. В конце работы, после выдерживания кондуктометра в течение 1 мин в стакане с дистиллированной водой, обсущить электроды и закрыть их колпачком.
- 10. Графически определить общую минерализацию для проб природных вод и записать все полученные результаты по форме табл. 11.5. Погрешность измерения  $\pm 1\%$ .

Таблица 11.5 Форма записи результатов измерений электропроводности растворов

Стандартный раствор NaCl, мг/л	Электро- проводность (показания прибора в мкСим/см или мг/л)	Проба воды	Электро- проводность (показания прибора в мкСим/см или мг/л)	Общая минера- лизация, мг/л

### 11.5. Определение водородного показателя рН водных растворов

Водородный показатель – количественная характеристика кислотности водных растворов. Водородный показатель природной воды, pH = -lg [H], где [H] – концентрация ионов  $H^+$  в растворе (в моль/л). В чистой воде, как и в любых других нейтральных растворах,  $[H] = [OH] = 10^{-7}$  и, следовательно, pH = 7. При добавлении в раствор кислоты pH становится меньше 7, при добавлении щелочи – больше 7.

Водородный показатель рН - очень важная характеристика качества природной воды. В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водоемов у пунктов питьевого водопользования, воды водных объектов в зонах рекреации, а также воды водоемов рыбохозяйственного назначения величина рН (ПДК) не должна выходить за пределы интервала значений 6,5–8,5. ПДК для питьевой воды имеет значение 6–9. Величина концентрации ионов водорода имеет большое значение для химических и биологических процессов, происходящих в природных водах. От величины рН зависит развитие и жизнедеятельность водных растений, устойчивость различных форм миграции элементов, агрессивное действие воды на металлы и бетон, рН воды также влияет на процессы превращения различных форм биогенных элементов (например, формы азота), изменяет токсичность загрязняющих веществ.

В речных водах значение рН обычно 6.5-8.5, в болотных водах 5,5-6,0, в атмосферных осадках 4,6-6,1, в океане - 7,9-8,3, в шахтных и рудных водах иногда 1,0, а в озерах – очень широкий диапазон рН: от 3,0 в вулканических до 9,0-9,5 в эвтрофных и до 10,0 в содовых озерах и термальных источниках. Значения рН воды повышаются при интенсификации фотосинтеза водных растений и понижаются при усилении деструкции органических веществ гидробионтами, рН определяет многие химические процессы трансформации веществ в природных водах, карбонатное равновесие, степень агрессивности воды и др. Некоторые из веществ, не имеющих характерных для кислот формул, при растворении в воде образуют кислые растворы. Одним из таких веществ является хлорид аммония NH<sub>4</sub>C1. Дождевая вода обычно имеет слабокислые свойства. Происходит это, как правило, вследствие растворения в ней диоксида углерода СО<sub>2</sub>. Многие основания представляют собой ионные соединения, имеющие в своей структуре гидроксил-ион (OH-), который легко отщепляется от остальной части молекулы. Некоторые вещества, например аммиак (NH3) и питьевая сода (бикарбонат натрия NaHCO<sub>2</sub>), не содержат OH<sup>-</sup> -ионов, но при растворении в воде образуют основные растворы из-за того, что они взаимодействуют с водой и эта реакция сопровождается образованием ОН--ионов. Человеческая кровь имеет слабощелочные свойства именно из-за наличия в ней бикарбоната натрия. Некоторые вещества не проявляют ни основных, ни кислотных свойств, поэтому их называют нейтральными. Вода, хлорид натрия (NaCI), обычный сахар – примеры нейтральных соединений.

Очень важную роль играет определение pH in situ при мониторинге эвтрофных зон водоемов, при сезонных измерениях. Показано, что для эвтрофных водоемов весной и летом характерен довольно высокий показатель pH. Это объясняется увеличением первичной продукции и при израсходовании всего растворенного углекислого газа потреблением для фотосинтеза гидрокарбонат-аниона. Уменьшение pH характерно для зимнего периода, когда первичной продукции мало, водоемы находятся подо льдом и аэрация затруднена. Тогда начинают преобладать процессы брожения с образованием органических кислот и pH – уменьшается.

#### Практическая работа

- 1. Внимательно ознакомьтесь с описанием задачи и правилами работы рН-метра.
  - 2. Включите рН-метр и убедитесь, что он работает.
- 3. Опустите pH-метр в стаканчик с дистиллированной водой и выдержите его там 15 минут.
- 4. Перед измерением pH, портативный (карманный) pH-метр калибруют для работы либо в кислой и нейтральной, либо в щелочной и нейтральной областях. Для работы в полевых условиях лучше иметь 2 pH-метра и заранее откалибровать их для работы в кислом и щелочном диапазоне pH. Измерьте температуру одного из стандартных растворов или хотя бы температуру воздуха, т. к. pH растворов зависит от температуры.
- 5. Возьмите 3 стандартных буферных раствора: нейтральный (рH=6,86), кислый (рH=4,01) и щелочной (рH=9,18); рН даны для температуры 25°С. В соответствии с температурой воды, выберите реальные рН (см. таблицу 11.6).
- 6. Опустите pH-метр последовательно либо в нейтральный и далее в щелочной, либо в нейтральный и далее в кислый буферный растворы и откалибруйте его с учетом температуры, сначала для работы в щелочной, а потом в кислой области. (После каждого

раствора промывайте pH-метр в стакане с дистиллированной водой до установления постоянных показаний прибора).

7. Определите рН в пробах воды, запишите показания в таблицу. Показания прибора устанавливаются не ранее, чем через 2 минуты. Погрешность измерения  $\pm 1\%$ .

Таблица 11.6 Форма записи результатов измерения рН

Исследуемый раствор	рН

### Контрольные вопросы

- 1. Для чего нужно определение температуры воды при отборе проб?
- 2. Рассчитайте необходимое время измерения температуры воды с погрешностью из-за инерции термометра менее  $0,1^{\circ}$ . Ориентировочное значение температуры воды  $5^{\circ}$ С; ориентировочная

температура термометра 25°C. Расчет произвести для следующих показателей инерции термометра: 5, 7, 10 и 15 с.

- 3. Чем обусловлена электропроводность природных вод?
- 4. Какова общая минерализация вод, относящихся к питьевым?
- 5. Карманный кондуктометр калибруется только по одной точке. Если вы точно настроили прибор по стандартному образцу 100 мг/л, какова будет погрешность измерения при минерализации природной воды около 500 мг/л? Используйте данные табл. 11.5 и построенного вами калибровочного графика.
- 6. Как влияет общая минерализация питьевой воды и ее микроэлементарный состав на здоровье человека? Приведите примеры для конкретных территорий (эндемических ареалов).
- 7. Чем объясняется закисление атмосферных осадков, сформированных в районах повышенной грозовой деятельности?
- 8. Охарактеризуйте роль руслослагающих пород и почв водосбора. Каковы пути поступления в водоемы кислотных атмосферных осалков?

### 12. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

### 12.1. Определения суммы тяжелых металлов в пресной воде

В настоящее время многим лабораториям, занимающимся мониторингом качества природных вод, требуются простые методы определения загрязнения тяжелыми металлами. Не всегда лаборатории оснащены современными приборами для проведения определений методом атомной адсорбции, часто в лабораториях не хватает персонала, времени и места для одновременного проведения анализа каждого металла традиционными колориметрическими методами. Именно в этом случае для быстрой оценки загрязнения природной воды может быть востребован колориметрический метод определения суммы тяжелых металлов (Zn, Cu, Pb) с дитизоном.

В лаборатории кафедры рационального природопользования географического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова метод адаптирован к количественному определению суммы тяжелых металлов в пресных и морских (до  $10-15^{\circ}/_{oo}$ ) водах в соответствии с унифицированным методом, приведенным в ГОСТ 18293, и методом, описанным в сборнике (Другов, Муравьев, Родин, 2010). Следует отметить, что в литературе этот метод описан как качественный для визуального сравнения с колориметрической шкалой.

В работах, посвященных проблемам загрязнения окружающей природной среды, к тяжелым металлам относят более 40 элементов Периодической системы Д. И. Менделеева с атомной массой >50. Наиболее опасными из них являются: Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni. Обычно к «тяжелым» относят металлы с плотностью более 5 мг/см³ и высокой токсичностью соответствующих соединений для живых организмов в относительно низких концентрациях, а также за способность этих элементов к биоаккумуляции. Тяжелые металлы, попадая в воду, могут существовать в растворенном и взвещенном состоянии в виде свободных металлов (Hg), оксидов, гид-

роксидов, солей и комплексных соединений, адсорбатов на высокомолекулярных органических веществах (например, гумусовых кислотах), ассоциатов с глинистыми минералами.

Главными источниками загрязнения воды тяжелыми металлами являются гальванические производства, предприятия горнорудной, черной и цветной металлургии, машиностроительные заводы, выбросы двигателей внутреннего сгорания, теплоэнергетические установки, коррозия металлических конструкций и металлов на свалках, автотранспорт и др.

Предлагаемый адаптированный вариант к унифицированному колориметрическому методу определения суммарного содержания металлов является экстракционно-колориметрическим. Метод основан на групповой реакции катионов металлов, относимых к тяжелым, – цинка, меди и свинца, а также некоторых других, с дитизоном. В результате этой реакции образуются окрашенные в красный цвет дитизонаты металлов. Металлы в виде дитизонатов извлекаются и концентрируются экстракцией их из природной воды четыреххлористым углеродом. Концентрацию суммы металлов определяют спектрофотометрическим методом, измеряя оптическую плотность раствора при длине волны 535 нм (Новиков и др., 1990). Большое значение для успешного анализа имеют чистота посуды, бидистиллированной воды, аккуратность в работе. Чувствительность метода до 0,01·10<sup>-3</sup> ммоль/дм<sup>3</sup>. Колориметрическая реакция с дитизоном протекает в слабощелочной среде, которая устанавливается боратным буферным раствором и регулируется раствором аммиака. Окраска красного комплекса дитизоната металла устойчива около 60 мин. Ориентировочное предельно допустимое значение содержания в водах суммы тяжелых металлов для питьевой воды составляет 1·10-3 ммоль/дм3 (ГОСТ 24902; Другов, Родин, 2012).

### Приборы

Для проведения анализа необходим любой спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

#### Посуда

Стеклянная посуда: воронка делительная на 125 мл, мерные пипетки на 1, 2, 5, 10 и 50 мл, цилиндр мерный на 10 мл, цилиндр

мерный на 100 мл, 2 мерных колбы на 100 мл, колба мерная на 500 мл, колбы конические на 250 мл в количестве, равном количеству исследуемых образцов со шлифом и притертыми пробками, пробирки объемом 10–25 мл со шлифом и притертыми пробками в количестве, равном количеству исследуемых образцов +1. Штатив для делительной воронки и штатив для пробирок. Кюветы кварцевые или стеклянные для спектрофотометра.

#### Реактивы

Раствор дитизона (0,01%) в четыреххлористом углероде осч или хч, 25% раствор аммиака в капельнице, раствор буры ( ${\rm Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O}$ ) с концентрацией 0,05 моль/дм³, раствор соляной кислоты (HCl) с концентрацией 0,1 моль/дм³, углерод четырёххлористый осч или хч.

Для выполнения анализа нужно приготовить следующие растворы.

- 1. Раствор дитизона (0,01%). В мерную колбу на 100 мл поместите навеску дитизона марки чда или хч 10 мг, добавьте четырех-хлористый углерод и тщательно перемешайте. Срок годности 0,01% раствора дитизона 1-2 месяца при условии хранения в герметично закрытой затемненной склянке.
- 2. Стандартные растворы суммы тяжелых металлов. Стандартный раствор суммы тяжелых металлов готовят из металлов, оксидов или солей цинка, меди и свинца в молярных соотношениях 3:1:1=Zn:Cu:Pb. Можно использовать Zn металлический (х.ч.), CuO (х. ч.) и Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (х. ч.). Берутся навески реактивов: Zn металлический – 390 мг, CuO – 159 мг, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 657 мг. Сначала навеску цинка металлического помещают в термостойкий стакан на 500-800 мл и осторожно мерным цилиндром приливают 20 мл концентрированной азотной кислоты. После растворения цинка, последовательно добавляют навески оксида меди (II) и нитрата свинца (II). Для их растворения стакан осторожно нагревают на электроплитке почти до кипения и до полного растворения оксида и соли. Цвет раствора становится голубоватым, раствор - абсолютно прозрачный. После остывания раствора, его количественно переносят в мерную колбу на 1000 мл. Стенки стакана обмывают бидистиллированной водой и тоже переносят в колбу. Раствор в колбе доводят до метки бидистиллированной водой и перемеши-

вают. Раствор готов к употреблению через 24 часа. Его переливают и хранят в стеклянной бутыли при комнатной температуре. Полученный раствор имеет концентрацию 0,01 моль/дм<sup>3</sup> по сумме тяжелых металлов. Срок годности стандартного раствора один год.

- 3. Вспомогательный раствор для шкалы стандартных растворов: стандартный раствор с концентрацией 0,01 моль/дм³ по сумме тяжелых металлов разбавляют в 100 раз (1 мл в мерной колбе на 100 мл) и получают раствор с концентрацией 0,0001 моль/дм³ по сумме тяжелых металлов. Вспомогательный раствор обычно не хранят.
- 4. Далее из вспомогательного раствора готовят стандартный раствор 0,000001 моль/дм<sup>3</sup> =  $1\cdot 10^{-3}$  ммоль/дм<sup>3</sup> для самого концентрированного раствора калибровочной шкалы (5 мл разбавляют в мерной колбе на 500 мл). Срок годности раствора одна неделя.

#### Контрольная шкала

Контрольная шкала для стандартных концентраций суммы металлов готовится из разбавленного стандартного  $1 \cdot 10^{-3}$  ммоль/дм<sup>3</sup> раствора из расчета 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5;  $1 \cdot 10^{-3}$  ммоль/дм<sup>3</sup>. Растворы действительны не более 60 мин.

В колбы на 250 мл помещают:

Концентрация раствора 10 <sup>-3</sup> ммоль/дм <sup>3</sup>	Объем стандартного раствора $1 \cdot 10^{-3}$ ммоль/дм <sup>3</sup>
0 –	рабочий раствор дитизона (0,0005%) – 5мл
0,1 -	5 мл стандарта
0,2 -	10 мл стандарта.
0,3 –	15 мл стандарта
0,5 –	25 мл стандарта
1,0 -	50 мл стандарта

Для уменьшения погрешности измерения, к объемам стандартного раствора шкалы не прибавляют бидистиллированную воду, а сразу проводят стандартный ход анализа, описанный в разделе «выполнение анализа». В случае стандартов 0,1–0,3 при проведении колориметрической реакции добавляют 5 мл дитизона 0,0005%. В случае 0,5 для соблюдения линейности зависимости оптической плотности от концентрации добавляют 10 мл дитизона 0,0005% (полученную оптическую плотность умножают на 2). В случае 1,0

добавляем 20 мл дитизона 0,0005% (полученную оптическую плотность умножают на 4). По зависимости оптических плотностей растворов (y) и их концентраций (x) строится график. Точки y(x) должны находиться на калибровочной прямой. По уравнению  $D=D_{\rm o}+\kappa C$  рассчитывается коэффициент  $\kappa$ .

### Ход работы

Непосредственно перед выполнением анализа готовят:

- 1. 0,0005% раствор дитизона (рабочий раствор дитизона). Для этого разбавляют 5 мл стандартного раствора 0,01% дитизона в 20 раз в колбе на 100 мл. Раствор устойчив 8–10 часов.
- 2. Рабочий раствор буферный боратный (pH = 8,0). Для этого смешивают 56 мл раствора буры (Na $_2$ B $_4$ O $_7$ · 10H $_2$ O) с концентрацией 0,05 моль/дм $^3$  с 44 мл раствора соляной кислоты (HCl) с концентрацией 0,1 моль/дм $^3$ .

При выполнении анализа в коническую колбу с пришлифованной пробкой пипеткой Мора вносят 50 мл анализируемой воды. Прибавляют туда же мерной пипеткой 2,0 мл раствора буферного боратного и мерным цилиндром 5 мл 0,0005% раствора дитизона. Содержимое колбы встряхивают и вносят пипеткой-капельницей 2 капли раствора очищенного аммиака (25%) и опять встряхивают 2–3 раза. Колбы оставляют на 5–10 мин до расслоения жидкости. Далее, содержимое аккуратно переливают в делительную воронку на 125 мл. Органический, нижний слой (экстракт) сливают в пробирку с пришлифованной пробкой (около 5 мл).

Спектрофотометрическое определение оптической плотности экстракта пробы проводят при длине волны 535 нм в кюветах 1 см. В кювете сравнения — чистый четыреххлористый углерод. Оптическую плотность нулевого раствора измеряют для 5 мл 0,0005% раствора дитизона. Количество суммы тяжелых металлов рассчитывают по калибровочному графику или по формуле  $C = D015 - D_0/\kappa$ , где C — концентрация суммы тяжелых металлов в ммоль/дм³,  $D_0$  — оптическая плотность нулевого раствора, D — оптическая плотность исследуемого раствора,  $\kappa$  — коэффициент, рассчитанный по поглощению шкалы стандартных растворов по формуле  $\kappa = D - D_0/c$ . Погрешность метода определения  $\Delta = 10\%$ . Результаты измерения заносят в таблицу 12.1.

#### Таблина 12 1

Результаты измерения концентрации суммы тяжелых металлов в пробах воды

№	Описание пробы	К	D 535 нм	$\Sigma$ тяж.мет. $10^{-3}$ ммоль/л

### 12.2. Определение форм железа в природных водах с $\alpha$ 1, $\alpha$ -дипиридилом

ПДК общего железа в воде водоемов культурно-бытового и хозяйственного назначения равна  $0.3 \, \mathrm{mr/n}$  (установлена по органолептическому принципу).

Принцип метода. Метод основан на образовании в области рН 3–9 ярко-красного комплексного соединения ионов двухвалентного железа с α1, α-дипиридилом. Содержание общего железа определяют после предварительного восстановления железа (III) хлоридом гидроксиламина до железа (II). Метод позволяет находить железо (II). Для раздельного определения форм железа проводят анализ без восстановления (добавления гидроксиламина) и с восстановлением. Количество железа (III) находят по разности между концентрацией общего железа и железа Fe(II).

Предел обнаружения 0,05 мг/л. Диапазон измеряемых концентраций 0,05—2,0 мг/л. Метод адаптирован для определения суммы катионов Fe(II) и Fe(III) или раздельного определения Fe(II) и Fe(III) в природных водах.

Влияние РОВ (растворенного органического вещества) более 30 град. цветности устраняют предварительным кипячением с хлористоводородной кислотой и персульфатом калия ( $K_2S_2O_8$ ). К 25 мл пробы прибавляют 0,5 мл концентрированной соляной кислоты (х. ч. или осч.) и несколько кристалликов персульфата калия и кипятят до обесцвечивания в течение 5 мин. В этом случае возможно определение только суммы форм железа.

#### Реактивы

 $1. \, \alpha 1, \, \alpha$ -дипиридил (2,2-дипиридил) 0,1% спиртовой раствор. В 5 мл этанола растворяют 0,1 г дипиридила и разбавляют бидистиллированной водой до 100 мл. Раствор хранят в холодильнике.

- 2. Аммиак 25% раствор в капельнице.
- 3. Гидроксиламин хлорид, 10% раствор.
- 4. Хлористоводородная кислота HCl (концентрированная).
- 5. Ацетатный буферный раствор (pH 3,5–4). В мерной колбе на  $1\,\mathrm{n}$  в приблизительно  $150\,\mathrm{m}$ л бидистиллированной воды растворяют  $250\,\mathrm{r}$  ацетата аммония, добавляют  $70\,\mathrm{m}$ л ледяной уксусной кислоты и доводят объем до  $1\,\mathrm{n}$ .
  - 6. Вода бидистиллированная.
- 7. Стандартные растворы железа (шкала). Соль Мора  $(NH_4)_2$ Fe(SO $_4)_6$ H $_2$ O. 0,351 г соли Мора растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды в мерной колбе на 500 мл, добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты, доводят до метки бидистиллированной водой. В 1 мл содержится 0,1 мг железа. Хранят в холодильнике не более 1 недели. Рабочий раствор готовят разбавлением основного в 20 раз. Применяют свежеприготовленным. В 1 мл содержится 0,005 мг железа (т. е. 5 мг/л).

### Посуда и приборы

- 1. Для приготовления растворов реактивов и их хранения: колбы мерные на 50, 100, 500 и 1000 мл; цилиндр мерный на 25 и 100 мл; склянки для хранения реактивов на 50 мл 2 шт., или на 100 мл 2 шт., на 500 мл 1 шт., на 1000 мл 1 шт.
- 2. Посуда для проведения анализа: колбы конические на 100 мл 6 шт., колбы мерные с пришлифованной пробкой на 50 мл 6 шт., набор пипеток мерных на 1, 2, 5 и 10 мл.
  - 3. Промывалка с бидистиллированной водой.

### Ход определения

- 1. Из тщательно перемешанной пробы отбирают 25 мл, помещают в колбу на 100 мл и подкисляют 0,5 мл концентрированной соляной кислоты (если кислота не вводилась при консервировании пробы).
- 2. Если цветность больше 30 град., то устраняют ее, как описано выше.
- 3. Добавляют 1 мл 10% раствора хлорида гидроксиламина, перемешивают и кипятят 10 мин. В случае раздельного определения форм железа Fe(II) и Fe(III), раствор гидроксиламина не приливают.

- 4. Приливают 10–15 мл бидистиллированной воды. Охлаждают.
- 5. Приливают 2-3 капли 25% аммиака. Перемешивают.
- 6. Вводят 1 мл 0,1% дипиридила и добавляют 2 мл ацетатного буферного раствора. Перемешивают.
- 7. Пробу количественно переносят в мерную колбу на 50 мл и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Перемешивают.
- 8. Через 15 мин фотометрируют при длине волны 490 нм (синезеленом светофильтре) в стаклянных кюветах толщиной 5 см по отношению к бидистиллированной воде.
- 9. При оптической плотности >1,000 пробу разбавляют в 10 или более раз.
- 10. Содержание общего железа (мкг) находят по калибровочному графику или рассчитывают по формуле, приведенной ниже.

#### Калибровочный график и расчеты

- 1. В ряд конических колб на 100 мл вносят 0–0,5–1–3–5 мл рабочего стандартного раствора, что соответствует содержанию железа 0–2,5–5–15–25 мкг.
- 2. Добавляют 25–30 мл бидистиллированной воды и проводят стандартную процедуру анализа. Следует отметить, что полученная окраска устойчива в течение 2–3 дней.

Калибровочный график строят в координатах D–C железа (мкг) или рассчитывают  $K_1$  для D до 0,1 и  $K_2$  для D больше 0,1.

$$K = D - Do/\tilde{C}$$
,

$$K$$
cp =  $\sum K_n / n$ .

Концентрацию железа (мг/л) рассчитывают по формуле:

$$X = D - Do/KV$$
,

где X — содержание железа в мг/л; V — объем пробы, взятой для анализа, мл, равный 25 мл.

Полученные результаты заносят в таблицу 12.2.

### Таблица 12.2 Результаты измерения концентрации железа общего в пробах воды

No	Описание пробы	$K_1(D\leq 0,1)$	$K_2(D>0,1)$	<i>D</i> (490 нм)	Fe общ., мг/л

#### 164

#### Контрольные вопросы

- 1. Что такое колориметрическая реакция?
- 2. Что характеризует такой гидрохимический параметр, как сумма тяжелых металлов?
- 3. Почему вода из-под крана содержит больше металлов, чем вода в р. Москве?
  - 4. Назовите ПДК железа общего.
- 5. Какие методы очистки питьевой воды от форм железа вы знаете?

#### 13. МЕТОДЫ БИОИНДИКАЦИИ

#### 13.1. Основные понятия биоиндикации

О возможности использования живых организмов в качестве показателей определенных природных условий писали еще ученые Древнего Рима и Греции. В России в рукописях XV и XVI вв. уже упоминались такие понятия, как «лес пашенный» и «лес непашенный», т. е. участки леса, пригодные для его сведении под пашню и непригодные. В трудах М. В. Ломоносова и А Н. Радищева есть упоминания о растениях — указателях особенностей почв, горных пород, подземных вод.

В XIX в. с развитием экологии растений была показана связь растений с факторами окружающей среды. О возможности растительной биоиндикации писал геолог А. М. Карпинский. Другой геолог – П. А. Ососков – использовал характер распределения растительных сообществ для составления геологических карт, а почвовед С. К. Чаянов – почвенных карт. Большой вклад в развитие биоиндикации внес русский ученый-почвовед В. В. Докучаев.

В начале XX в., когда началось освоение окраин России, биоиндикационные исследования стали развиваться особенно интенсивно. Под биоиндикацией в эти годы в основном понимали регистрацию наличия или отсутствия того или иного явления, в основном природного фактора среды. Основоположниками развития направлений индикационной геоботаники в СССР в период с 1945 г. по 1970 г. были С. В. Викторов, Д. Д. Вышивкин, Е. А. Востокова, Б. В. Виноградов. К концу XX в. биоиндикационные исследования претерпели существенные изменения, определяя степень воздействия антропогенного фактора на окружающую среду. В настоящее время биоиндикация широко используется у нас в стране и во всем мире.

Биологический контроль окружающей среды включает две группы методов: биоиндикацию и биотестирование. В биоиндикационных исследованиях используют живые организмы — индикаторные

виды, которые в силу генетических, физиологических, анатомических и поведенческих особенностей способны существовать в узком интервале определенного фактора, указывая присутствием на наличие этого фактора в среде. Применение в качестве биоиндикаторов растений, животных и даже микроорганизмов позволяет проводить биомониторинг воздуха, воды и почвы. Благодаря специальным индексам и коэффициентам результаты биоиндикации оказываются достоверными и сопоставимыми.

**Биоиндикация (bioindication)** — обнаружение и определение экологически значимых природных и антропогенных нагрузок на основе реакций на них живых организмов непосредственно в среде их обитания. Биологические индикаторы обладают признаками, свойственными системе или процессу, на основании которых производится качественная или количественная оценка тенденций изменений, определение или оценочная классификация состояния экологических систем, процессов и явлений.

Биотестирование (bioassay) - процедура установления токсичности среды тест-объектами, сигнализирующими об опасности независимо от того, какие вещества и в каком сочетании вызывают изменения жизненно важных функций у тест-объектов. Для оценки параметров среды используются стандартизованные реакции живых организмов (отдельных органов, тканей, клеток или молекул). В организме, пребывающем контрольное время в условиях загрязнения, происходят изменения физиологических, биохимических, генетических, морфологических или иммунных систем. Объект извлекается из среды обитания, и в лабораторных условиях проводится необходимый анализ. Живой организм может тестироваться также в специальных камерах или на стендах, где создаются условия изучаемого загрязнения (что очень важно для выявления реакций организма на то или иное доминирующее загрязнение или целый комплекс известных загрязняющих веществ на территории обитания).

В биоиндикации индикатор рассматривается как биотический компонент геосистем, находящийся под влиянием литосферы и атмосферы и обладающий большой чувствительностью к условиям среды обитания. Основными исходными понятиями в биоиндикации являются «биоиндикатор» и «объект индикации».

Объектами индикации могут быть различные природные тела или иные свойства и протекающие в них процессы. Ими могут быть:

- определенные типы природных объектов (почва, вода, воздух);
- различные свойства этих объектов (механический, химический состав и др.);
- определенные процессы, протекающие в окружающей среде (эрозия, дефляция, заболачивание и т.п.);
- антропогенные процессы, происходящие под влиянием человека.

Показатели, которые при этом используются, называются био-индикаторами.

Биоиндикаторы (от био и лат. indico – указываю, определяю) – организмы, присутствие, количество или особенности развития которых служат показателями естественных процессов, условий или антропогенных изменений среды обитания. Их индикаторная значимость определяется экологической толерантностью биологической системы. В пределах зоны толерантности организм способен поддерживать гомеостаз. Любой фактор, если он выходит за пределы «зоны комфорта» для данного организма, является стрессовым. В этом случае организм реагирует ответной реакцией различной интенсивности и длительности, проявление которой зависит от вида и является показателем его индикаторной ценности. Именно ответную реакцию определяют методы биоиндикации. Биологическая система реагирует на воздействие среды в целом, а не только на отдельные факторы, причем амплитуда колебаний физиологической толерантности модифицируется внутренним состоянием системы – условиями питания, возрастом, генетически контролируемой устойчивостью.

При выборе биоиндикаторов один из крупнейших американских экологов Ю. Одум предлагает учитывать следующие соображения.

- 1. Стенотопные виды (то есть виды, приспособленные к существованию в строго определенных условиях), более редкие в сообществах, как правило, являются лучшими индикаторами, нежели эвритопные (широко распространенные, обладающие широким диапазоном экологической выносливости).
- 2. Более крупные виды являются обычно лучшими индикаторами, чем мелкие, так как скорость оборота последних в биоценозах

выше и они могут не попасть в пробу в момент исследований (при наблюдениях с длительной периодичностью).

- 3. При выделении вида (или группы видов), используемого в качестве индикатора воздействия того или иного фактора, необходимо иметь полевые и экспериментальные сведения о лимитирующих значениях данного фактора с учетом возможных компенсаторных реакций организма и толерантности вида (группы видов).
- 4. Численное соотношение разных видов (популяций или сообществ) более показательно и является более надежным индикатором, нежели численность одного вида («...целое лучше, чем часть, отражает общую сумму условий»).

В качестве биоиндикаторов обычно выступают живые организмы, обладающие хорошо выраженной реакцией на внешнее воздействие: различные виды бактерий, водорослей, грибов, растений, животных и т. д. Ведущая роль при этом принадлежит фитоиндикации – изучению реакций растений на стрессовые воздействия. Чаще всего в качестве биоиндикаторов используются сосудистые растения (древесные растения – дендроиндикация), лишайники (лихеноиндикация), мхи (бриоиндикация). Зооиндикация – это биоиндикация с использованием животных.

Фитоиндикация как одно из направлений биоиндикации сформировалась еще в XIX в. в связи с необходимостью решения практических задач для определения глубины залегания грунтовых вод, засоления, геохимических аномалий и т. п. По состоянию высших растений можно проводить биоиндикацию всех природных сред. Индикаторные растения используются при оценке:

- механического и кислотного состава почв,
- плодородия, увлажнения и засоления почв,
- уровня залегания грунтовых вод,
- степени минерализации грунтовых вод,
- степени загрязнения атмосферного воздуха газообразными соединениями,
- трофических свойств водоемов и степени их загрязнения поллютантами,
- техногенного загрязнения почв.

В фитоиндикации, в зависимости от объекта индикации, выделяют ряд направлений. Например – геоиндикация, литоиндикация, галоиндикация и гидроиндикация и т. д.

Направление геоиндикации рассматривает связь биоиндикаторов с таким объектом индикации, как почвенная разность. Например, если в составе лесных насаждений широко встречается сосна, а также можжевельник обыкновенный (Juniperus communis), то, скорее всего, в этих местах развиты легкие почвы, песчаные или супесчаные. Леса с преобладанием ели чаще всего распространены на более тяжелых, суглинистых и глинистых почвах. Кроме того, хвойный состав древостоев обычно свидетельствует о кислой реакции почвы.

Большинство широколиственных древесных пород – вязы и клены, липы и ясени, а также осина, которая считается мелколиственной породой, – предпочитают слабокислые и нейтральные, достаточно богатые почвы суглинистого состава. А вот березу и рябину, повсеместно встречающиеся в наших лесах, использовать для целей индикации характера почвы затруднительно. Дело в том, что они способны неплохо расти в различных условиях, в достаточно широком диапазоне кислотности, плодородия и механического состава почвы.

О характере почвы, в известной степени, можно судить также по составу травянистой растительности. Известно, что сильнокислый субстрат предпочитают лютик едкий (Ranunculus acris), щавель малый (Rumex acetosella), хвощ лесной (Equisetum sylvaticum), клюква и ожика волосистая (Luzula pilosa). На среднюю кислотность почвы указывают вереск, фиалка собачья (Viola canina), лапчатка прямостоячая (Potentilla erecta), брусника и подорожник, а также такие мелкие лесные травы, как кислица, седмичник европейский (Trientalis europaea), грушанка круглолистная (Pyrola rotundifolia) или майник двулистный (Majanthemum bifolium), часто растущие в еловых лесах.

Показателями слабокислой реакции почвы служат многие папоротники и злаки, например овсяница лесная (Festuca sylvestris), полевица собачья (Agrostis canina) и бор развесистый (Milium effusum), а кроме того, ветреница дубравная (Anemone nemorosa) и в. лютичная (A. ranunculoides), ландыш и купена, зеленчук желтый (Galeobdolon luteum) и живучка ползучая. Вообще говоря, почвы невысокой кислотности осваиваются очень большой группой растений.

Таблица 13.1 Растения-индикаторы кислотности почв (по Л. Г. Раменскому, 1956)

Группа	Биоиндикатор	рН почвы
1.Ацидофилы 1.1. Крайние ацидофилы	Сфагнум, зеленые мхи: гилокомиум, дикранум; плаун булавовидный, плаун годичный, плаун сплюснутый, ожика волосистая, пушица влагалищная, подбел многолистный, кошачьи лапки, кассандра, цетрария, белоус, щучка дернистая, хвощ полевой, щавелек малый	3,0–4,5
1.2. Умеренные ацидофилы	Черника, брусника, багульник, калужница болотная, сушеница, лютик ядовитый, толокнянка, седмичник европейский, белозор болотный, фиалка собачья, сердечник луговой, вейник наземный	4,5–6,0
1.3. Слабые ацидофилы	Папоротник мужской, ветреница лютиковая, медуница неясная, зеленчук, колокольчик крапиволистный, колокольчик широколистный, бор развесистый, осока волосистая, осока ранняя, малина, смородина черная, вероника длиннолистная, горец змеиный, орляк, иван-да-марья, кисличка заячья	5,0–6,7
1.4. Ацидофильно- нейтральные	Зеленые мхи: гилокомиум, плеврози- ум; ива козья	4,5–7,0
2. Нейтрофильные 2.1. Околонейт- ральные	Сныть европейская, клубника зеленая, лисохвост луговой, клевер горный, клевер луговой, мыльнянка лекарственная, аистник цикутный, борщевик сибирский, цикорий, мятлик луговой	6,0–7,3
2.2. Нейтрально- базифильные	Мать-и-мачеха, пупавка красильная, люцерна серповидная, келерия, осока мохнатая, лядвенец рогатый, гусиная лапка	6,7–7,8
2.3. Базифильные	Бузина сибирская, вяз шершавый, бересклет бородавчатый	7,8–9,0

На слабокислых, нейтральных (с реакцией рН 6,0–7,5) можно встретить мать-и-мачеху, цикорий обыкновенный (Cichorium intybus), донник белый (Melilotus albus), клевер ползучий (Trifolium repens), манжетку, некоторые ромашки, полыни и ковыли, вьюнок полевой (Convolvulus arvense), мак-самосейку (Papaver rhoeas), а также многие луговые злаки, например, райграс высокий (Arrhenatherum elatius), полевицу белую (A. alba) лисохвост и тимофеевку. Нейтральные почвы предпочитают и многие распространенные сорняки, к примеру марь белая (Chenopodium album), осот, сурепка и лебеда.

В зависимости от кислотности почв выделяют несколько групп растений-индикаторов, таких как: ацидофилы – предпочитающие кислые почвы, и базифилы, произрастающие на почвах с щелочной реакцией (табл. 13. 1).

В направлении литоиндикации рассматривается зависимость биоиндикаторов от литологической основы. Литоиндикаторами можно выявлять характер почвообразующей породы, а также определять содержащиеся в них химические элементы. Например, на содержание в почвообразующей породе свинца указывают виды: овсяницы (Festuca ovina и др.), полевицы (Agrostis tenuis и др.); цинка — виды фиалки (Viola tricolor и др.), ярутки (Tlaspi alpestre и др.); меди и кобальта — смолевки (Silene vulgaris и др.), многие злаки и мхи.

Гидроиндикация позволяет определить уровень залегания грунтовых вод, степень ее минерализации. В гидроиндикации используют тесную связь растений-гидроиндикаторов с определенной глубиной залегания грунтовых вод. В местах, где грунтовые воды поднимаются до глубины 1 м, часто растут такие влаголюбивые травы, как таволга вязолистная (Filipendula ulmaria), или лабазник, вербейник обыкновенный (Lysimachia vulgaris), дудник лекарственный (Angelica officinalis), вейник тростниковидный (Calamagrostis arundinacea). Показателем переувлажненных почв и мест с высоким уровнем грунтовых вод могут служить ольха черная (Alnus glutinosa) и о. серая (A. incana), многие ивы, особенно кустарниковые, растения-гигрофиты: хвощи, аир обыкновенный (Acorus calamus), сабельник болотный (Comarum palustre) и калужница болотная (Caltha palustris). Список растений, которые можно найти на заболоченных почвах, пополнят кипрей болотный

(Epilobium palustre) и к. волосистый (E. hirsutum), незабудка болотная (Myosotis palustris), лютик ползучий (R. repens), рогозы. Диагностируют избыток воды и некоторые злаки: тростник обыкновенный (Phragmites communis), манник большой (Glyceria maxima), камыш лесной (Scirpus sylvestris) и к. укореняющийся (S. radicans), а также разные ситники и осоки.

На глубоко залегающих грунтовых водах (25–40 м) в аридных зонах произрастают сообщества черного саксаула. Глубину залегания грунтовых вод от 5 до 15 м индицирует верблюжья колючка. Тамарикс (*Tamarix ramosissima*), также может убедительно свидетельствовать о глубоком залегании грунтовых вод.

В галоиндикационных исследованиях используют растения-индикаторы для распознания легкорастворимых солей в почвах. Анализируя отношения растений к наиболее распространенным группам солей, выделяют кальцефилы, нитрофилы, галофиты и гипсофилы.

Кальцефилы — это растения карбонатных почв и пород. Растения-кальцефилы требуют для развития присутствия избытка кальция в почве, например, известны наблюдения за продвижением степных растений на север по карбонатным породам.

Нитрофилы — растения, произрастающие на почвах, богатых солями азотной и азотистой кислот. Большое значение для жизни растений имеет богатство почвы легкорастворимыми питательными веществами. К нитрофилам относится большинство рудеральных растений, многие сорные растения, а также растения лесных гарей, вырубок, например, иван-чай, или кипрей (*Chamaenerium angustifolium*), малина (*Rubus ideus*). Содержание в почве нитратов можно выявить и по такому растению, как крапива (*Urtica dioica*). Высота этого растения находится в прямой зависимости от количества азота в почве. Так, при содержании нитратов 108 мг/л почвы высота крапивы достигает 225 см. При слишком большом содержании нитратов они начинают действовать на скорость роста растения отрицательно: при содержании 225 мг/л высота крапивы только 200 см.

Галофиты – растения засоленных почв и пород. К группе галофитов относят растения солонцов и солончаков, которые позволяют выявить слабую, среднюю или сильную степень засоленности местообитания. Типичными представителями группы галофитов являются сарсазан, солерос и различные виды солянок.

Гипсофилы – растения гипсоносных почв и пород.

Помимо понятий биоиндикатор в биоиндикации используется понятие «индикационные признаки».

Индикационные признаки растений Б. В. Виноградов классифицировал как флористические, физиологические, морфологические и фитоценотические. Флористическими признаками являются различия состава растительности изучаемых участков, сформировавшиеся вследствие определенных экологических условий. Индикаторное значение имеет как присутствие, так и отсутствие вида. К физиологическим признакам относятся особенности обмена веществ растений, к морфологическим признакам — особенности внутреннего и внешнего строения, различного рода аномалии развития и новообразования, к фитоценотическим признакам — особенности структуры растительного покрова: обилие и рассеянность видов растений, ярусность, мозаичность, степень сомкнутости.

Очень часто в целях биоиндикации используются различные аномалии роста и развития растения — отклонения от общих закономерностей. Ученые систематизировали их в три основные группы, связанные:

- с торможением или стимулированием нормального роста (карликовость и гигантизм),
- с деформациями стеблей, листьев, корней, плодов, цветков и соцветий,
- с возникновением новообразований (к этой группе аномалий роста относятся также опухоли).

Гигантизм и карликовость многие исследователи считают уродствами. Например, избыток в почве меди вдвое уменьшает размеры калифорнийского мака, а избыток свинца приводит к карликовости смолевки.

В целях биоиндикации представляют интерес следующие деформации растений:

- фасциация лентовидное уплощение и сращение стеблей, корней и цветоносов,
- *махровость* цветков, в которых тычинки превращаются в лепестки,
- пролификация прорастание цветков и соцветий,
- *асцидия* воронковидные, чашевидные и трубчатые листья у растений с пластинчатыми листьями,

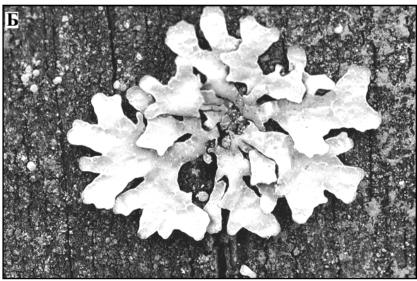
- редукция обратное развитие органов растений, вырождение,
- нитевидность нитчатая форма листовой пластинки,
- филлодий тычинок превращение их в плоское листовидное образование.

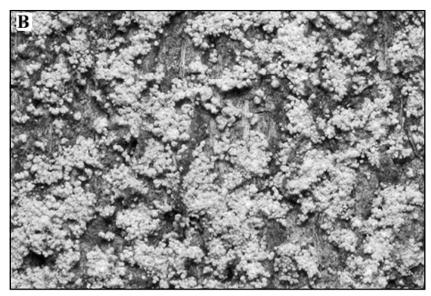
В настоящее время разработаны методы индикации, позволяющие оценить состояние окружающей среды в антропогенно измененных ландшафтах. Биомониторинг может осуществляться путем наблюдений за отдельными растениями-индикаторами, популяцией определенного вида и состоянием фитоценоза в целом. На уровне вида обычно производят специфическую индикацию какого-то одного загрязнителя, а на уровне популяции или фитоценоза общего состояния природной среды.

При проведении мониторинговых исследований растений особое внимание уделяется морфологическим признакам листьев, хвои, особенностям пигментации на стволе, листьях, цветах, выявлению разного рода аномалий вегетативных и генеративных органов (отмирают ли почки, изменяется ли ветвление побегов). Внешние признаки довольно просто регистрируются специальными приборами или без них: это изменение уровня фотосинтеза, содержания хлорофилла, пигментации, тургора, а также отмечаются морфологические изменения. Под влиянием загрязняющих веществ в зеленой массе растений уменьшается содержание хлорофилла и ткани растений становятся зелено-желтыми, их поражает заболевание хлороз. Более сильное и продолжительное воздействие техногенного загрязнения вызывает некроз тканей, при котором листья покрываются пятнами красно-бурого, коричневого цвета и лишаются участков тканей.

В последние годы среди методов оценки состояния окружающей среды определенное и достойное место приобрела лихеноиндикация (индикация по состоянию лишайников). В. С. Николаевским предложен лихенометрический метод индикации загрязнения атмосферного воздуха, в котором учитывается: количество видов лишайников на стволах деревьев, высота заселения и плотность колоний лишайников в баллах. Метод лихеноиндикации достаточно прост и удобен для индикации атмосферного загрязнения и картирования многолетних химических нагрузок на экосистемы. Лишайники являются одним из универсальных индикаторов загрязнения атмосферы полютантами. Они нуждаются в чистом воздухе.







**Puc. 13.1.** Жизненные формы лишайников. А) Кустистые, Б) Листоватые, В) Накипные

Поэтому малейшее загрязнение атмосферы, не влияющее на большинство высших растений, приводит к массовой гибели лишайников. Это объясняется тем, что:

- у лишайников отсутствует непроницаемая кутикула, благодаря чему обмен газами происходит свободно через всю поверхность,
- большинство токсичных газов концентрируются в дождевой воде, которую лишайники впитывают всей поверхностью,
- в отличии от цветковых растений, некоторые лишайники активны не только летом (когда уровень загрязнения минимальный), но и при температуре ниже нуля градусов,
- лишайники не способны избавляться от ядовитых примесей в своем теле.

Основная причина исчезновения лишайников — сернистый газ. Полное отсутствие лишайников — «лишайниковая пустыня» — означает, что концентрация двуокиси серы в воздухе превышает  $0,3 \text{ мг/м}^3$ . Например, эпифитные кустистые лишайники (Usnea, Alectoria, Bryopogon) выдерживают многолетние предельные допустимые

концентрации  $SO_2$  до 3 мкг/м³, HF – 1 мкг/м³, пыли – 0,01 мг/м³; эпифитные листоватые лишайники родов *Hypogymnia, Parmelia, Parmeliopsis* и мох *Sphagnum* выдерживают  $SO_2$  до 3–7 мкг/м³, HF – до 1–3 мкг/м³, пыли – до 0,01–0,02 мг/м³.

### 13.2 Оценка чистоты воздуха методом биоиндикации

В последние годы среди методов оценки состояния окружающей среды определенное и достойное место приобрела лихеноиндикация - биоиндикация чистоты воздуха лишайниками. Лишайники — симбиотическая ассоциация грибов и зеленых водорослей, имеющих практически повсеместную область распространения.

Лишайники получают питание непосредственно из воздуха и могут произрастать на разных субстратах: камнях, почве, древесных растениях, зданиях и т. д.

Способность лишайников аккумулировать загрязняющие вещества из атмосферного воздуха используется для оценки степени загрязнения воздуха. Метод исследования загрязнения воздуха с помощью лишайников называется лихеноиндикацией.

По внешнему виду таллома (т. е. непосредственно тела) выделяют три жизненные формы лишайников (рис. 13.1): накипные, листоватые, кустистые. Накипные лишайники – имеют форму корочки, нижняя поверхность которой плотно срощена с субстратом. Листоватые лишайники – имеют форму пластин, плотно прикрепленных к субстрату. Кустистые лишайники – имеют форму кустиков из цилиндрических или плоских веточек.

На рис. 13.2 представлен прикладной метод лихеноиндикации — измерение проективного покрытия древесных лишайников с использованием прозрачной палетки. Этот метод позволяет оценить относительную чистоту атмосферы (ОЧА) по обилию и плотности лишайников различных жизненных форм (см. рис. 13.2).

Видовое разнообразие лишайников является результатом воздействия многих природных факторов (субстрат, влажность, освещенность), а также зависит от чистоты воздуха. Уменьшение видового разнообразия лишайников при одинаковых природных условиях является следствием загрязнения воздуха. Наиболее устойчивыми к загрязнению, способными произрастать в сильно загрязненной среде являются накипные лишайники; к наиболее чув-



**Puc.13.2.** Исследование проективного покрытия лишайников с помощью палетки

ствительным видам, индикаторам чистого воздуха, относятся кустистые.

Лихенометрический метод индикации загрязнения атмосферного воздуха учитывает: число видов лишайников на стволах деревьев, высоту заселения и плотность колоний лишайников в баллах (рис. 13.3).

Частота встречаемости		Балл оценки
Очень редко	Менее 5%	1
Редко	5–20%	2
Средне	20–40%	3
Часто	40–60%	4
Очень часто	60–100%	5

$$\mathbf{OYA} = \frac{\mathbf{H} + \mathbf{2} \times \mathbf{J} + \mathbf{3} \times \mathbf{K}}{\mathbf{30}}$$

Н – балл встречаемости накипных лишайников

Л - балл встречаемости листоватых лишайников

К - балл встречаемости кустистых лишайников

**Puc. 13.3.** Расчет показателя относительной чистоты атмосферы (OЧA), (по Николаевскому В. С.)

По изменению размера и высоты таллома можно судить об изменении чистоты воздуха. При увеличении загрязнения воздуха (по мере приближения к источнику загрязнения) таллом уменьшается, приобретает асимметричную форму и меняет окраску.

Основная причина исчезновения лишайников — оксиды серы и азота, а также химические элементы из группы тяжелых металлов. Полное отсутствие лишайников — «лишайниковая пустыня» — означает, что концентрация двуокиси серы в воздухе превышает 0,3 мг/м. Например, эпифитные кустистые лишайники (*Usnea, Alectoria, Bryopogon*) выдерживают многолетние предельные допустимые концентрации  $SO_2$  до 3 мкг/м³, HF-1 мкг/м³, пыли — 0,01 мг/м³; эпифитные листоватые лишайники родов *Hypogymnia, Parmelia, Parmeliopsis* (Артамонов, 1986).

Оценить чистоту воздуха можно также по измерению минерализации водной вытяжки из высушенных образцов лишайников. Для этого отобранные в изучаемых районах образцы лишайников высушивают, измельчают и готовят водную вытяжку (Горецкая, Марголина, 2013). Исследование минерализации обычно проводят карманными кондуктометрами. На территориях, где в результате сильного антропогенного воздействия лишайники не произрастают. исследования проводят по отобранным в фоновых районах образцам (методом экспонирования). Лишайники, помещенные в сетки, развешивают в исследуемых точках на несколько месяцев, затем проводят исследования. Наибольшая поглощающая способность (адсорбирование) веществ у лишайников проявляется при высокой влажности воздуха. В сухую погоду лишайники теряют способность к поглощению и становятся хрупкими и ломкими, поэтому транспортировать образцы в такую погоду следует с особой осторожностью, а экспонировать лучше во влажный период.

Для зооиндикации используют различные виды животных: низших (инфузория-туфелька, дафния), беспозвоночных, насекомых, птиц, млекопитающих и др. Например, в зооиндикации рассматривают позвоночных животных, которые служат хорошими индикаторами состояния среды благодаря следующим особенностям:

- являются консументами и находятся на разных трофических уровнях экосистем и аккумулируют через пищевые цепи загрязняющие вещества,
- обладают активным обменом веществ, что способствует быстрому проявлению воздействия негативных факторов среды на организм,
- имеют хорошо дифференцированные ткани и органы, которые обладают разной способностью к накоплению токсических веществ и неоднозначностью физиологического отклика, что позволяет исследователю иметь широкий набор тестов на уровне тканей, органов и функций.

Сложные приспособления животных к условиям среды и четкие поведенческие реакции наиболее чувствительны к антропогенным изменениям, это дает возможность непосредственно наблюдать и анализировать быстрые отклики на оказываемое воздействие. Животных с коротким циклом развития и многочисленным потомством можно использовать для проведения ряда длительных наблюдений

и прослеживать воздействие фактора на последующие поколения; для долгоживущих животных можно выбрать особо чувствительные тесты в соответствии с особо уязвимыми этапами онтогенеза.

Действие загрязнителей на живые организмы вызывает у них различные реакции, которые зависят от многих факторов. К таким факторам относятся: вид вредных веществ, их концентрация, длительность воздействия, относительная восприимчивость видов растений к действию поллютантов и стадии физиологического развития. Признаки того, что на живой организм оказывается воздействие вредных веществ, могут быть различными, по ним определяют характер и интенсивность загрязнения (табл. 13.2).

### 13.3. Практические задания по применению метода лихеноиндикации

## Задание 1. Оценка загрязнения воздуха по видовому разнообразию лишайников

- По карточкам познакомьтесь с видовым разнообразием лишайников, обсудите основные факторы, влияющие на распространение лишайников в природе. Обсудите основные источники загрязнения воздуха в исследуемом районе.
- На разной удаленности от предполагаемого источника загрязнения заложите несколько пробных площадок. В случае точечного объекта (промышленного предприятия), площадки целесообразно заложить с подветренной и наветренной сторон от предприятия.
- При исследовании у автомобильных трасс с интенсивным движением исследования проводятся в непосредственной близости от дороги и на расстоянии 100 и 200 метров.
- Отберите образцы лишайников каждого вида в чашки Петри (входят в набор).
- По представленным карточкам видов и лупы проведите исследования видового разнообразия лишайников. Определите их принадлежность к накипным, листоватым и кустистым формам (по возможности определите вид).
- По изменению количества видов и видовых форм сделайте выводы об изменении загрязнения воздуха на разном расстоянии от объекта загрязнения.

Таблица 13.2 Реакции растений на различные загрязняющие вещества (по данным М. Г. Опекуновой, 2004 и В. И. Артамонова, 1986)

Сернистый газ	Гибель лишайников; у хвойных растений уменьшение дли- тельности жизни хвои, образование эпикулярного воска (от- мечено не только у хвойных), изменения в содержании фе- нольных соединений у ели обыкновенной; снижение рН со- держимого клеток; межжилковые хлорозы и некрозы (люцер- на Medicago sativa cv. Du Purts, гречиха Fagopirum esculentum, подорожник большой Plantado major, горох Pisum sativum, клевер инкарнатный Trifolium incarnatum).
Озон	Некроз на верхней стороне листа (табак Nicotine tabacum cv. Bel W3, шпинат Spinacea oleracea cv. Subito, соя Glusine max); у Веймутовой сосны возникают повреждения игл или побегов и изменение вторичного радиального прироста ствола.
Смесь 0 <sub>3</sub> и S0 <sub>2</sub>	Хлоротическая карликовость деревьев; увеличение смертности.
Фтор	Отмирание верхней части листа растения (гладиолусы, фрезия).
ПАН	Водянистость и глянцевитость нижней поверхности листа — сжимание клеток губчатого мезофилла и замещение их воздушными полостями, придающими нижней поверхности листа серебристую окраску — бурая окраска (через2—3 дня); «фасциация».
ПАУ	Накопление в организмах; обладают канцерогенным действием, ускоряет рост растений и патологически влияет на их развитие.
Пестициды	Накапливается в органах различных организмов; отрицательно влияет на репродуктивную функцию, снижает жизнеспособность потомства, обладает цитогенетическими и эмбриотоксическими свойствами, вызывает иммунологические изменения в организме животных.
Полихлориро- ванные бифени- лы (ПБХ)	Накопление в биоте; летальность; тератологические и репродуктивные нарушения, потеря массы тела, атрофия тимуса и селезёнки, кожная токсичность, канцерогенность.
Тяжелые металлы	Ограниченный и аномальный рост корней, гибель тонких корней, краевой хлороз листьев и хвои, деформация растений, снижение подроста и массы побегов и листьев или хвои.
ПХДД, диоксины и ПХДД/Ф, ПХДФ, фураны	Смертность эмбрионов; появления опухолей; иммунодефицит.

î À

### Задание 2. Оценка загрязнения воздуха по проективному покрытию лишайников

- Заложите несколько площадок 20х20 м, на разном удалении от источника загрязнения. При исследовании воздействия автодорог расстояние между площадками может быть 50–100 метров, при воздействии крупного промышленного предприятия, оказывающего значительное воздействие на состояние окружающей среды, расстояние может быть около 1–2 километров.
- На выбранных площадках произведите измерение палеткой площади, занимаемой лишайниками. В лесной зоне измерения проводят у основания ствола и на высоте 1,5 метра. Для этого приложите палетку (см. рис. 13.2), площадь ячейки которой равна 1 см², к стволу дерева и подсчитайте количество ячеек, полностью покрытых лишайниками, и количество ячеек, занятых лишайниками частично. Исследование проведите по четырем сторонам света (С, Ю, З, В), прикладывая палетку так, чтобы линия, проходящая через ее центр, была ориентирована по компасу на соответствующую сторону света.
- Проведите расчет площади проективного покрытия лишайников.
- Проанализируйте полученные результаты.
- Как изменяется площадь проективного покрытия при удалении от источника загрязнения.

## Задание 3. Расчет индекса относительной чистоты воздуха (ОЧА)

- Разделите поселок (район города на квадраты).
- Определите встречаемость накипных (Н), листоватых (Л) и кустистых (К) лишайников.
- По представленной формуле (рис. 13.3) рассчитайте показатель ОЧА.

Чем выше показатель ОЧА (ближе к 1), тем чище воздух исследуемого района.

### Задание 4. Оценка загрязнения воздуха по форме, цвету и длине таллома лишайников

При оказании внешнего воздействия, в том числе связанного с хозяйственной деятельностью, происходит изменение формы и цвета лишайников. Четко это прослеживается у группы листоватых лишайников, которые при повышенном загрязнении воздуха приобретают изменения в форме таллома и изменения окраски.

#### Ход исследования

- Заложите несколько площадок разноудаленных от источника загрязнения.
- На выбранных площадках отберите образцы одного и того же вида. Лучше использовать виды кладонии (*Cladonia*), разложив их в подписанные чашки Петри.
- Сравните образцы лишайников с различных площадок (длину таллома, форму верхушки таллома, окраску).
- Проанализируйте полученные результаты по разным точкам. Обратите внимание, что при увеличении загрязнения воздуха длина пластины таллома уменьшается, верхушка становится загнутой, деформированной, изменяется окраска.

### Задание 5. Оценка чистоты воздуха по минерализации водной вытяжки

- Для исследований минерализации водной вытяжки на площадках в различных зонах загрязнения отберите на одинаковой высоте один и тот же вид лишайника.
- Отобранные экземпляры высушите, измельчите (в стакане).
- Взвесьте на портативных аналитических весах 2 г лишайников, измельчите и залейте 50 мл дистиллированной воды, размешайте стеклянной палочкой и оставьте на двое суток, прикрыв стакан от испарения.
- Полученный раствор отфильтруйте через бумажный фильтр с воронкой.
- Измерьте минерализацию портативным кондуктометром (ход измерения дан в паспорте к прибору). При увеличении загрязнения минерализация увеличивается.
- Проанализируйте полученные результаты по разным точкам.

### Задание 6. Оценка чистоты воздуха методом экспонирования (развешивание лишайников)

Для исследования загрязнения в зонах, где в результате ряда факторов, в том числе и загрязнения, не произрастают лишайники, используют метод экспонирования. Для исследований выбирают влажный период года, когда поглощающие способности лишайников максимальные.

- В условно чистой зоне на высоте около 1,5 метра отберите лишайники (лучше всего подходят виды пармелии, кладонии, эвернии).
- В исследованных точках, на разном расстоянии от источника загрязнения развесьте сетки с отобранными лишайниками. Для каждой точки необходимо по объему примерно 2 стакана (0,5 л) образцов.
- Сетки развесьте в районах с предполагаемым разным загрязнением воздуха на высоте 1–1,5 метра, начиная от непосредственной близости к источнику загрязнения, до условно «чистых» районов, так чтобы на сетки могли попадать осадки.
- Сетки оставьте на 3-6 месяцев.
- После снятия сеток, лишайники высушите, измельчите и сделайте водную вытяжку, как рассмотрено в задании № 5, измерьте общую минерализацию.
- Проанализируйте полученные результаты по разным точкам.

### Контрольные вопросы

- 1. Дать определения основных понятий: биоиндикатор, объект индикации, индикационные признаки.
  - 2. Какие существуют направления в биоиндикации?
- 3. Какие природные условия можно выявить методом биоиндикации?
- 4. Привести примеры гидроиндикаторов, литоиндикаторов, гео-индикаторов и галоиндикаторов.
- 5. В чем заключается принцип использования биоиндикации для оценки антропогенного загрязнения?

#### ЛИТЕРАТУРА

#### Основная литература

- 1. *Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А.* Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А. Д. Семенова. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 320 с.
- Артамонов В. И. Растения и чистота природной среды. М.: Наука, 1986.
   172 с.
- 3. Биоиндикация загрязнения наземных экосистем / Под ред. Р.Шуберта. М.: Мир, 1998. 350 с.
- 4. Викторов С. В., Ремезова Г. Л. Индикационная геоботания. М.: Изд-во МГУ, 1988. 167 с.
- 5. Виноградов Б.В. Растительные индикаторы и их использование при изучении природных ресурсов, М.: Высш. шк., 1964. 328 с.
- 6. *Воробьева Т. А., Краснушкин А. В., Потапов А. А.* Изучение и картографирование физического загрязнения городской среды // Вестник Моск. ун-та. Серия 5. География. 2005. № 4. С. 35–39.
- 7. *Горецкая А.Г., Марголина И.Л.* Набор для оценки чистоты воздуха методом биоиндикации: Методические рекомендации. М.: Эдустронг, 2013. 8 с.
- 8. *Горшкова О. М., Люцарев С. В., Чубаров В. В.* Исследование растворенного коллоидного органического вещества морских и иловых вод методом лазерной флуориметрии // Океанология. 1984. Т. 24, вып. 1. С. 95–101.
- 9. *Горшкова О. М., Зайцев Н. К., Слипенчук М. В., Шорин С. В.* Использование ионоселективных электродов для определения некоторых гидрохимических параметров в пресной воде // Вода Magazine. 2014. №8 (84), Август. С. 36–40.
- 10. Другов Ю. С., Муравьев А. Г., Родин А. А. Экспресс-анализ экологических проб: Практическое руководство. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 424 с.
- 11. Другов Ю. С., Родин А. А. Анализ загрязненной воды: практическое руководство, М.:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 678 с.
- 12. Измеров Н. Ф., Суворов Г. А., Прокопенко Л. В. Человек и шум. М.: Гэотар-Мед, 2001. 384 с.
- 13. Контроль физических факторов производственной среды, опасных для человека: Энциклопедия «Экометрия» из серии справочных изданий по экологическим и медицинским измерениям. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 376 с.
- 14. Лабораторные методы изучения и контроля состояния окружающей среды: Учебное пособие / Под ред. А. П. Капицы, А.В. Краснушкина. М.: Географический факультет МГУ, 2008. 180 с.

- 15. Методы изучения и контроля состояния окружающей среды. Руководство к практическим работам / Под ред. И. Т. Гаврилова. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 62 с.
- 16. *Мигдли Д., Торренс К.* Потенциометрический анализ воды. М.: Мир, 1980, 516 с.
- 17. Новиков Ю. В., Ласточкина К. О., Болдина З. Н. Методы исследования качества воды водоемов. М.: Медицина, 1990. 400 с.
- 18. Определение фенола. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04. 186–89. Руководящий документ. М.: Госкомгидромет СССР; Минздрав СССР, 1991. С. 265–267.
- Определение формальдегида. Руководство к практическим занятиям по методам санитарно-гигиенических исследований. М.: Медицина, 1990.
- 20. Остроумов С. А. Загрязнение, самоочищение и восстановление водных экосистем. М.: МАКС Пресс, 2005. 100 с.
- 21. Пиковский Ю. И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993.
- 22. Практикум по инструментальным методам анализа вещества в ландшафтно-геохимических исследованиях: Люминесцентные и хроматографические методы анализа углеродистых веществ в окружающей среде / Под ред. А. Н. Геннадиева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992.
- 23. Ревенко А. Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. 264 с.
- 24. Савенко В.С. Введение в ионометрию природных вод. Л.: Гидрометео-издат, 1986. 77 с.
- 25. Титаева Н. А. Ядерная геохимия. М.: Изд-во МГУ, 2000. 336 с.
- 26. Шкиль А. Н., Гаврилов И. Т., Краснушкин А. В. Фотохимическое определение растворенного органического углерода с использованием ртутной лампы низкого давления // Журнал аналитической химии. 1989. Т. 44, № 1. С. 143–150.

### Дополнительная литература

- 1. Зуев Б. К., Филоненко Г. Г., Зволинский П. Г. Обобщенные показатели при мониторинге органических веществ в природных и сточных водах. Партнеры и Конкуренты // Журнал для органов по сертификации и испытательных лабораторий. 2003. № 4. С. 17–23.
- 2. *Люцарев С. В.* Прибор и метод для определения органического углерода в морской воде // Методы рыбохозяйственных химико-океанографических исследований. М.: ОНТИ, ВНИРО, 1981. № 2. С. 181–183.
- 3. Зайцев Н. К., Юрицын В. В., Шорин С. В., Павлюк А. В. Эконикс-Эксперт. Сборник методик. М., 2005. 127 с. <a href="http://www.ionomer.ru">http://www.ionomer.ru</a>.
- 4. Викторов С. В., Востокова Е. А., Вышивкин Д. Д. Введение в индикационную геоботанику. М.: Изд-во МГУ, 1962. 227 с.

- 5. Войткевич  $\Gamma$ . B., Кокин A. B., Мирошников A. E., Прохоров B.  $\Gamma$ . Справочник по геохимии. M.: Недра, 1990. 480 с.
- 6. Гигиенические требования по ограничению облучения населения за счет природных источников ионизирующего излучения. СП 2.6.1.1292-03. М.: Министерство здравоохранения Российской Федерации, 2003. 40 с.
- 7. ГН 2.1.8/2.2.4.2262—07. Предельно-допустимые уровни магнитных полей частотой 50 Гц в помещениях жилых, общественных зданий и на селитебных территориях. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2007. 5 с.
- 8. ГОСТ 8.207—76. Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов измерений. М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. 7 с.
- 9. *Ковалев В.* Натуральный камень и его радиоактивность // Интернетжурнал «Ремонт и строительство». 2002. <a href="http://www.remontinfo.ru/articles/17/ST50">http://www.remontinfo.ru/articles/17/ST50</a> 00/ST50 00P1.asp
- 10. Краткая экологическая энциклопедия. Вып. № 2: Человек среди электромагнитных полей. М.: Центр электромагнитной безопасности, Институт биофизики Минздрава РФ, 1998. 11 с.
- 11. МУ 2.6.715—98. Проведение радиационно-гигиенического обследования жилых и общественных зданий. Методические указания. СПб.: Любавич. 1998. 29 с.
- 12. Нормы радиационной безопасности. НРБ-99 СП 2.6.1.758-99. М.: Минздрав РФ, 1999.
- 13. Санитарные нормы CH 2.2.4/2.1.8.562-96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки. М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1997. 20 с.
- 14. СанПиН 2.1.2.1002—00. Санитарно-эпидемиологические требования к жилым зданиям и помещениям. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2000. 23 с.
- 15. СанПиН 2.2.2/2.4.1340—03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы: Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. 54 с.
- 16. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических элементов в почве: Гигиенические нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. 15 с.
- 17. Спектрометр «Спектроскан». Инструкция пользователя. СПб.: НПО: Спектрон-ОПТЕЛ, 2001.
- 18. Химическая энциклопедия / Под ред. Зефирова Н. С., Кулова Н. Н. М.: БРЭ, 1998.

- 19. Экологический энциклопедический словарь. М.: Издательский дом «Ноосфера», 2000.
- 20. Загрязнение воздуха и жизнь растений / Под ред. Майкла Трешоу. Л.: Гидрометеоиздат, 1988. 535 с.
- 21. Израэль Ю. А. Экология и контроль состояния природной среды. Л.: Гидрометеоиздат, 1984. 284 с.
- 22. *Криволуцкий Д. А.* Индикационная зоология // Природа. 1985. № 7. C. 86–91.
- 23. *Кулагин Ю.* 3. Древесные растения и промышленная среда. М., 1974. 125 с.
- 24. Мелехова О. П., Сарапульцева Е. И., Евсеева Т. И., Котелевцев С. В., Остроумов С.А., и др. Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование: Учеб. пособие / Под ред. О. П. Мелехова, Е. И. Сарапульцева. 3-е изд., испр. М.: Академия, 2010. 288 с.
- 25. *Мэннинг У. Дж., Федер У. А.* Биомониторинг загрязнения атмосферы с помощью растений. Л.: Гидрометеоиздат, 1995. 256 с.
- 26. Петров К. М. Общая экология. СПб.: Химиздат, 2000. 325 с.
- 27. *Солдатенкова Ю. П.* Малый практикум по ботанике. Лишайники. М.: Просвещение, 1977.

#### ПРИЛОЖЕНИЯ

### 1. Единицы измерения концентраций загрязняющих веществ

#### Единицы измерения концентрации вещества в воздухе

По рекомендации ВОЗ и Всемирной метеорологической организации в качестве унифицированных единиц концентраций газообразных, твердых и жидких соединений в воздухе приняты  $\text{мг/м}^3$  и  $\text{мкг/м}^3$  — весовое содержание (концентрация) вещества в миллиграммах или микрограммах в одном кубическом метре воздуха.

Для выражения концентраций газов в воздухе также используют объемные величины:

- миллионную долю (млн<sup>-1</sup>) или part per million (ppm). Концентрация какого-либо вещества в воздухе в 1 млн<sup>-1</sup> означает, что в воздухе на 1 000 000 молекул всех содержащихся в нем газов приходится одна молекула данного вещества газа. Поскольку молекулы любого газообразного вещества занимают равный объем, концентрация любого вещества в воздухе в 1 млн<sup>-1</sup> означает, что в 10<sup>6</sup> см<sup>3</sup> воздуха растворен 1 см<sup>3</sup> вещества;
- миллиардная доля (1 млрд<sup>-1</sup>) или part per billion (ppb) =  $10^{-3}$  млн<sup>-1</sup>. **Объемный процент** объемная (для газов) доля данного соединения по отношению к объему, занимаемому суммой соединений. Поскольку 1% это сотая доля, 1%= $10^4$  млн<sup>-1</sup>.

Используют также 1 см<sup>-3</sup> (обратный кубический сантиметр), который характеризует число частиц, содержащихся в 1 см<sup>3</sup> воздуха. В 1 см<sup>3</sup> чистого газа при нормальных условиях содержится  $2,69\cdot10^{19}$  молекул этого газа, следовательно, 1 млн<sup>-1</sup>= $2,69\cdot10^{13}$  см<sup>-3</sup>.

Все эти единицы используют при оценке стехиометрических молярных соотношений газов в их смесях, учитывая, что газообразные соединения реагируют друг с другом в строго стехиометрических, объемных соотношениях. Например  $2SO_2+O_2=2SO_3$ , т. е.  $1~{\rm cm^3}$  чистого кислорода реагирует строго с  $2~{\rm cm^3}$  чистого диоксида серы, и  $1~{\rm миллионная}$  доля кислорода реагирует с двумя миллионными долями диоксида серы.

Для того чтобы перейти от концентраций в миллионных долях к мг/м³ надо умножить концентрацию в миллионных долях на коэффициент пересчета K. Коэффициент пересчета зависит от молекулярной массы соединений и определяется из расчета, что 1 моль газообразного вещества занимает объем 22,4 л при нормальных условиях: C мг/м³= $K \cdot C$  млн-¹. В табл. П1 приведены значения K и молекулярной массы для некоторых газов.

Таблица  $\Pi 1$  Пересчетный коэффициент K и значения молекулярной массы некоторых газов

• •	•	
Газ	К	Молярная
1 43	IX.	масса
Водород	0,09	2
Метан	0,71	16
Оксид углерода	1,25	28
Диоксид углерода	1,96	44
Озон	2,14	48
Закись азота	1,96	44
Диоксид азота	2,05	46
Аммиак	0,76	17
Диоксид серы	2,86	64
Сероводород	1,52	34
Фтористый водород	0,89	20
Формальдегид	1,34	30
Пероксиацилнитрат (ПАН)	4,69	105

Коэффициент пересчета для любого газа в нормальных условиях, зная его химическую формулу, легко определить, если решить задачу о том: 1) сколько весит 1 м $^3$  газа (при условии, что 1 моль занимает объем 22,4 л в н. у. и 2) разделить полученные миллиграммы на миллион. В итоге:  $K = \text{молекулярная масса/22,4 мг/м}^3$ .

### Единицы измерения концентрации вещества в воде

В воде присутствуют растворимые и нерастворимые вещества. Для определения их количества (концентрации) используется их масса в единице объема природной воды. В системе СИ — это грамм в 1 кубическом дециметре ( $\Gamma/дм^3$ ). Для удобства обычно концентрации выражаются в миллиграммах или микрограммах в 1 дм<sup>3</sup>.

Учитывая, что  $1 \text{ дм}^3=1 \text{ литр}$ , в гидрохимической литературе часто встречается выражение концентраций в мг/л. Следует отметить, что это наиболее распространенные в России единицы измерения.

Для определения свойств индивидуальных веществ необходимо измерить концентрацию веществ в единицах, которые бы учитывали их молярную массу. Для этого в СИ используют единицы – моль/литр (моль/л) или, соответственно, миллимоль/л и микромоль/л. 1 моль — это количество вещества в граммах, численно равное молекулярной массе вещества. В правилах системы СИ это формулируется, как количество вещества, содержащее столько же структурных элементов, сколько содержится атомов в нуклиде <sup>12</sup>С с массой 0,012 кг. Структурные элементы могут быть атомами, молекулами, ионами, элементарными частицами или группами частиц. В России концентрации водных растворов в моль/л применяются для водных растворов реактивов. В США и странах ЕЭС в моль/л или ммоль/л принято выражать концентрации веществ и элементов в природных водах. Например, концентрация РОУ (Сорг) в речной воде 1 ммоль/л соответствует 12 мгС/л.

Растворимые соли присутствуют в природных водах только в виде анионов и катионов. Для определения их свойств необходимо измерить концентрацию различных ионов в единицах, которые бы учитывали не только их молярную массу, но и электрический заряд. Такой единицей является грамм-эквивалент на литр раствора (г-экв/л) или частное от деления единицы количества вещества (моля) на величину суммарного электрического заряда, созданного ионом. Таким образом, грамм-эквивалент Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, который выделяет в растворе два положительных и два отрицательных заряда, равен половине массы одного моля  $\mathrm{Na_2S0_4}$ , т. е. 71 г/л. Грамм-эквивалент двух свободных ионов  $Na^+$  и  $S0_4^{-2}$  соответственно равен 23 и 48 г/л. Раствор называется однонормальным, если в одном литре раствора содержится один грамм-эквивалент растворенного вещества (иона). При водоочистке для контроля концентрации принято использовать более мелкие единицы, чем грамм-эквивалент, например, миллиграмм-эквивалент (мгэкв/л), составляющий одну тысячную долю грамм-эквивалента.

### Единицы измерения концентраций в твердом образце

Для измерения концентраций веществ в твердом образце (почва, донные отложения, образцы тканей животных, породы и др.) используются весовые единицы. Это – мг/кг или мкг/г, или нг/мг или г/т. Т. е. один миллион веса в миллионе веса образца. Наиболее распространенной единицей в химии окружающей среды является мг/кг. В странах ЕС используется ppm. Это тоже, что и мг/кг. Миллионная доля (ppm) – это одна весовая часть в миллионе весовых частей, значит 1ppm=1мг/кг. Используются также весовые %. 1%=10000 мг/кг.

### 2. Растворимость кислорода при атмосферном давлении 760 мм рт. ст. (1013 гПа)

Таблица П2 Растворимость кислорода при атмосферном давлении 760 мм рт. ст. (101,3 кПа)

Темпера				Раствор	имость	кислоро	да, мг/л			
тура, °С	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	14,65	14,61	14,57	14,53	14,49	14,45	14,41	14,37	14,33	14,20
1	14,25	14,21	14,17	14,13	14,09	14,05	14,02	13,98	13,94	13,90
2	13,86	13,82	13,79	13,75	13,71	13,68	13,64	13,60	13,56	13,53
3	23,49	13,46	13,42	13,38	13,35	13,31	13,28	13,24	13,20	13,17
4	13,13	13,10	13,06	13,03	13,00	12,96	12,93	12,80	12,86	12,82
5	12,79	12,76	12,72	12,69	12,66	12,52	12,59	12,56	12,53	12,49
6	12,46	12,43	12,40	12,36	12,33	12,30	12,27	12,24	12,21	12,18
7	12,14	12,11	12,08	12,05	12,02	11,99	11,96	11,93	11,90	11,87
8	11,84	11,81	11,78	11,75	11,72	11,70	11,67	11,64	11,61	11,58
9	11,55	11,52	11,49	11,47	11,44	11,41	11,38	11,35	11,33	11,30
10	11,27	11,24	11,22	11,19	11,16	11,14	11,11	11,08	11,06	11,03
11	11,00	10,98	10,95	10,93	10,90	10,87	10,85	10,82	10,80	10,77
12	10,75	10,72	10,70	10,67	10,65	10,62	10,60	10,57	10,55	10,52
13	10,50	10,48	10,45	10,43	10,40	10,38	10,36	10,33	10,31	10,28
14	10,26	10,24	10,22	10,19	10,17	10,15	10,12	10,10	10,08	10,06
15	10,03	10,01	9,99	9,97	9,95	9,92	9,90	9,88	9,86	9,84
16	9,82	9,79	9,77	9,75	9,73	9,71	9,69	9,67	9,65	9,63
17	9,61	9,58	9,56	9,54	9,52	9,50	9,48	9,46	9,44	9,42
18	9,40	9,39	9,36	9,34	9,32	9,30	9,29	9,27	9,25	9,23
19	9,21	9,19	9,17	9,15	9,13	9,12	9,10	9,08	9,06	9,04
20	9,02	9,00	8,98	8,97	8,95	8,93	8,91	8,90	8,88	8,86
21	8,84	8,82	8,81	8,79	8,77	8,75	8,74	8,72	8,70	8,68
22	8,67	8,65	8,63	8,62	8,60	8,58	8,56	8.,55	8,53	8,52
23	8,50	8,48	8,46	8,45	8,43	8,42	8,40	8,38	8,37	8,35
24	8,33	8,32	8,30	8,29	8,27	8,25	8,27	8,25	8,24	8,22
25	8,18	8,16	8,14	8,13	8,11	8,11	8,08	8,07	8,05	8,04
26	8,02	8,01	7,99	7,98	7,96	7,95	7,93	7,92	7,90	7,89
27	7,87	7,86	7,84	7,83	7,81	7,80	7,78	7,77	7,75	7,74
28	7,72	7,71	7,69	7,68	7,66	7,65	7,64	7,62	7,61	7,59
29	7,58	7,56	7,55	7,54	7,52	7,51	7,49	7,48	7,47	7,45
30	7,44	7,42	7,41	7,40	7,38	7,37	7,35	7,34	7,32	7,31

#### 3. Десятичные приставки к единицам измерения

Таблица П3 Десятичные приставки к единицам измерения и их обозначения

		Обозна	ачение
Приставка	Значение	Русское	Международное
		(кириллическое)	(латинское)
Атто	10 <sup>-18</sup>	a	a
Фемто	10 <sup>-15</sup>	ф	f
Пико	10 <sup>-12</sup>	П	p
Нано	10 <sup>-9</sup>	Н	n
Микро	10 <sup>-6</sup>	МК	μ
Милли	10 <sup>-3</sup>	M	m
Санти	10 <sup>-2</sup>	c	c
Деци	10 <sup>-1</sup>	Д	d
Дека	10 <sup>1</sup>	да	da
Гекто	$10^{2}$	Γ	h
Кило	$10^{3}$	К	k
Мега	$10^{6}$	M	M
Гига	10 <sup>9</sup>	Γ	G
Тера	$10^{12}$	T	T
Пета	10 <sup>15</sup>	П	P
Экса	$10^{18}$	Э	Е

Примеры:  $1 \text{ кг} = 10^3 \text{ грамм} = 1000 \text{ грамм}$   $1 \text{ М}\Gamma \text{ц} = 1 \cdot 10^6 \Gamma \text{ц} = 1 000 000 \Gamma \text{ц}$   $12 \text{ мк}P/\text{ч} = 12 \cdot 10^{-6} P/\text{ч} = 0.000 012 P/\text{ч}$ 

#### 4. Единицы измерения ионизирующих излучений

### 4.1. Определение понятия «радиоактивность»

Радиоактивность — способность некоторых атомных ядер к самопроизвольному превращению (распаду) в другие атомные ядра с испусканием различного вида радиоактивных излучений (альфачастицы, бета-частицы и гамма-лучи). Химические элементы, ядра которых обладают свойством радиоактивности, называют радионуклидами, радиоактивными элементами, радиоактивными изотопами.

Наиболее распространенными являются два типа радиоактивного распада: альфа-распад и бета-распад. В первом случае рас-

падающийся атом испускает альфа-частицу (состоящую из двух протонов и двух нейтронов), а во втором — бета-частицу (электрон). Оба типа распада обычно сопровождаются испусканием гамма-лучей, которые фиксируются дозиметрической аппаратурой.

В природе основными радиоактивными химическими элементами являются тяжелые элементы с длительным периодом полураспада, такие как уран (U), торий (Th), радий (Ra) и их дочерние радионуклиды, а также некоторые более легкие элементы, например, калий с массовым числом 40 (K40). Радионуклиды антропогенного происхождения представлены как относительно легкими ядрами (кобальт 60, стронций 90, криптон 85, 87 и 88, цирконий 95 и т. д.), так и тяжелыми (йод 131, ксенон 133, цезий 137, америций 241).

**Период полураспада** ( $T_{1/2}$ ) — время, за которое количество (масса) радионуклида уменьшится в два раза, т. е. от исходного количества радиоактивных атомов останется только половина. Длительность периода полураспада у разных радионуклидов может варьироваться от миллиардов лет до нескольких часов или секунд. С течением времени количество радионуклида уменьшается по экспоненциальному закону:

$$m = m_0 \cdot e^{-\frac{0.693}{T_{1/2}} \cdot t},$$
 ( $\pi$ . 1)

где  $m_0$  и m — начальная масса (количество) радионуклида и его масса (количество) в момент времени t, соответственно;  $T_{1/2}$  — период полураспада.

### 4.2. Единицы измерения ионизирующих излучений

Для оценки степени воздействия ионизирующих излучений на материальную среду и биологические объекты применяются понятия экспозиционной, поглощенной, эквивалентной и эффективной доз ионизирующих излучений.

Экспозиционная доза (X) – полный заряд (dQ) ионов одного знака, возникающих в малом объеме воздуха при полном торможении всех образованных фотонами вторичных электронов, отнесенных к массе воздуха (dm) в этом объеме. Единицей экспозиционной дозы

$$X = \frac{dQ}{dm} \tag{II. 2}$$

является Рентген 1 Рентген = 1 Кл/кг

**Поглощенная доза** (**D**) — средняя энергия (dE), переданная излучением веществу в некотором малом объеме, отнесенная к массе вещества dm в этом объеме. Единицей поглощенной дозы является Грей, 1 Грей=1 Дж/кг.

$$D = \frac{dE}{dm}.$$
 (n. 3)

Поскольку при ионизации материальной среды происходит поглощение энергии, а при поглощении энергии ионизирующих излучений материальной средой происходит ионизация, то между экспозиционной дозой и поглощенной дозой существует зависимость (своя для каждого вещества). Экспериментально установлено, что выполняются следующие соотношения: в воздухе 1 Грей=87 Рентген; в биологической ткани 1 Грей=95 Рентген.

Эквивалентная доза (H) равна поглощенной дозе, умноженной на безразмерный взвешивающий коэффициент  $W_r$ , зависящий от типа ионизирующего излучения. Единицей эквивалентной дозы служит Зиверт (Зв). Значения взвешивающих коэффициентов для различных типов излучений приведены ниже.

$$H = W_{\pi} \cdot D . \tag{\pi. 4}$$

Значения взвешивающих коэффициентов для различных типов ионизирующих излучений в соответствии с Нормами радиационной безопасности (НРБ 99) установлены следующие: фотоны любых энергий – 1; электроны и мюоны любых энергий – 1; нейтроны с энергией менее  $10~{\rm kpB}-5$ ; нейтроны с энергией от  $10~{\rm do}~100~{\rm kpB}-10$ ; нейтроны с энергией от  $2~{\rm MpB}$  до  $2~{\rm MpB}-20$ ; нейтроны с энергией от  $2~{\rm MpB}$  до  $20~{\rm MpB}-10$ ; нейтроны с энергией более  $20~{\rm MpB}-5$ ; протоны с энергией более  $2~{\rm MpB}$  (кроме протонов отдачи) – 5; альфачастицы, тяжелые ядра, осколки деления – 20.

Эффективная доза (*E*) — величина, используемая как мера риска возникновения отдаленных последствий облучения всего тела человека и отдельных его органов и тканей с учетом их радиочувствительности. Она представляет сумму произведений эквивалентной дозы в органах и тканях на соответствующие взвешивающие коэффициенты. Единицей эффективной дозы служит Зиверт (Зв).

$$E = \sum_{T} W_T \times H \ . \tag{\pi. 5}$$

Значение взвешивающего коэффициента для гонад составляет 0,20; красного костного мозга, кишечника, легких, желудка 0,12, а для других органов варьируется от 0,05 до 0,01. Сумма взвешивающих коэффициентов для всех органов и тканей составляет 1,0, поэтому при равномерном внешнем облучении организма оценку эффективной дозы можно производить на основании величины эквивалентной дозы.

### 4.3. Соотношения между различными единицами измерений ионизирующих излучений

В практической экологической дозиметрии с учетом реальной погрешности измерительной аппаратуры и характеристик детекторов ионизирующих излучений принимается, что 1 Грей = 100 Рентген; исходя из этого соотношения легко производить пересчет одних единиц в другие, особенно для рентгеновского, гамма- и бетаизлучений, для которых коэффициент перехода между эквивалентной и поглощенной дозой равен единице. Приведем основные соотношения (для рентгеновского, гамма- и бета-излучений):

$$X$$
 [Рентген]  $\cdot$  0,01 =  $X$  [Грей],  $X$  [Грей]  $\cdot$  1 =  $X$  [Зиверт],  $X$  [Рентген]  $\cdot$  0,01 =  $X$  [Зиверт],  $X$  [Зиверт]  $\cdot$  100 =  $X$  [Рентген],  $X$  [Грей]  $\cdot$  100 =  $X$  [Рентген].

Для наиболее часто используемых на практике дольных единиц мощности дозы (т. е. дозы, отнесенной ко времени, за которое она накапливается) алгоритм пересчета между единицами ионизирующих излучений аналогичный, например, 1 мк3 в/ч=100 мкP/ч и обратно 1 мкP/ч=0.01 мк3 в/ч.

### 4.4. Единицы измерения активности радионуклидов

Активностью A радионуклида в радиоактивном источнике называется число распадов N, происходящих с ядрами образца в 1 секунду: A=dN/dt. Единицей активности является беккерель (Бк). 1 Бк — активность нуклида, при которой за 1 секунду происходит один акт распада: 1 Бк=1 распад/с. Помимо системной единицы

Бк, часто используется и внесистемная единица активности Кюри (Ки), равная  $3,7\cdot 10^{10}$  Бк.

Между активностью радионуклида и его массой существует строгое соотношение, зная массу нуклида можно найти его активность, а зная активность — массу. Указанное соотношение описывается следующей формулой:

$$A = \frac{0.693 \cdot m \cdot N_A}{T_{1/2} \cdot M_{\text{ar}}}, \tag{\Pi. 6}$$

где A — активность радионуклида, Бк; m — масса радионуклида в граммах;  $N_{\scriptscriptstyle A}$  — число Авогадро (6,023·10²³);  $T_{\scriptscriptstyle 1/2}$  — период полураспада, в секундах (в 1 году 31 536 000 секунд);  $M_{\scriptscriptstyle \rm ar}$  — атомная масса нуклида.

**Пример.** Исторически сложившаяся единица активности 1 Кюри появилась как мера активности 1 грамма радия 226. Поэтому, если по указанной формуле рассчитать активность 1 грамма радия (m=1 грамм,  $T_{1/2}$ =1600 лет (что составляет 50,46·10 $^9$  секунд),  $M_{am}$ =226), то получится величина равная 3,7·10 $^{10}$  Бк.

## 5. Санитарно-гигиеническое нормирование ионизирующих излучений

Основным нормативным документом, регулирующим вопросы радиационной безопасности на территории Российской Федерации, являются Нормы радиационной безопасности (НРБ 99) — СП 2.6.1.758-99. Данный документ регулирует вопросы техногенного и природного облучения как населения, так и профессиональных работников, связанных с ионизирующими излучениями (персонал АЭС, рентгенологи и проч.). В соответствии с НРБ 99 все население страны по условиям воздействия ионизирующих излучений делится на три группы.

- Группа A персонал, непосредственно работающий с источниками излучения.
- Группа Б персонал, непосредственно не работающий с источниками излучения, но могущий подвергнуться облучению по условиям размещения рабочих мест (для студентов и учащихся старше 16 лет, проходящих профессиональное обучение с использованием источников излучения, годовые дозы

не должны превышать значений, установленных для персонала группы Б).

• Группа В – все остальное население, включая персонал вне сферы его производственной деятельности.

Для каждой группы установлены свои пределы эффективных доз за период времени в 1 год и 5 лет и эквивалентных доз за период в 1 год. Пределы доз в соответствии с НРБ 99 приведены в табл. П4.

Таблица П4 Основные пределы доз по НРБ 99

Нормируе-		Пределы доз	
мая вели- чина	Группа А	Группа Б	Группа В (население)
Эффектив- ная доза		5 000 мкЗв в год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 12 500 мкЗв в год	за любые последовательные 5 лет, но не
	Эквивалентная д	цоза за период в 1 год, мк3	ВВ
Хрусталик глаза	150 000	37 500	15 000
Кожа	500 000	125 000	50 000
Кисти и стопы	500 000	125 000	50 000

НРБ-99 регулируется удельная активность радионуклидов в строительных материалах, при этом основной нормируемой величиной является эффективная удельная активность ( $A_{\rm эфф}$ ) природных радионуклидов в строительных материалах (щебень, гравий, песок, бутовый и пилонный камень, цементное и кирпичное сырье, и пр.), добываемых на месторождениях или являющихся побочным продуктом промышленности. Данный норматив также распространяется и на отходы промышленного производства (золы, шлаки), используемые в строительстве и производстве строительных материалов. Эффективная удельная активность природных радионуклидов в строительных материалах определяется как:

 $A_{_{9\varphi\varphi}}=A_{\rm Ra}+1,3A_{\rm Th}+0,09A_{\rm K}, \qquad (\pi.~7)$  где  $A_{_{9\varphi\varphi}}$  — эффективная удельная активность природных радионуклидов в строительных материалах, Бк/кг;  $A_{\rm RA}$  — удельная активность  $^{226}_{88}$  Ra , находящегося в равновесии с остальными членами семейства  $^{238}_{92}$  U , в строительном материале, Бк/кг;  $A_{\rm Th}$  — удельная акт

тивность  $^{232}_{90}$  Th , находящегося в равновесии с остальными членами своего семейства, в строительном материале, Бк/кг;  $A_{\scriptscriptstyle K}$  – удельная активность  $^{40}_{19}$  K в строительном материале, Бк/кг.

 $A_{_{3 \rm \varphi \varphi}}$  строительных материалов, используемых при строительстве новых и реконструкции старых жилых и общественных зданий, должна быть не более 370 Бк/кг ( $A_{_{3 \rm \varphi \varphi}} \le 370$  Бк/кг) — это материалы I класса радиационной безопасности. Для материалов, используемых в дорожном строительстве в пределах территории населенных пунктов и зон перспективной застройки, а также при возведении производственных зданий  $A_{_{3 \rm \varphi \varphi}}$  должна быть не более 740 Бк/кг (II класс). Для материалов, используемых для дорожного строительства, вне населенных пунктов  $A_{_{3 \rm \varphi \varphi}}$  должна быть не более 1500 Бк/кг (III класс). Вопрос об использовании материалов с 1500 Бк/кг (III класс). Вопрос об использовании материалов с 1500 Бк/кг (IV класс) решается в каждом случае отдельно по согласованию с федеральным органом Госсанэпиднадзора. Материалы с  $A_{_{3 \rm \varphi \varphi}}$  более 4000 Бк/кг не должны использоваться в строительстве.

**Пример.** Рассчитать эффективную удельную активность природных радионуклидов в среднестатистической почве Европейской части РФ со следующими концентрациями природных радионуклидов (см. п. 7.1.3): U238–1,5 г/т, Ra226–1,0 мкг/т, Th232–6,5 г/т и K40–1,4 г/т. Алгоритм расчета следующий: рассчитать концентрацию природных радионуклидов на 1 кг почвы, а затем с использованием соотношения (п. 6) рассчитать соответствующие величины удельных активностей в Бк/кг. В результате получаем следующую величину интегральной активности почвы ( $A_{\rm full}$ ), соответственно перечислению радионуклидов:

$$A_{\text{full}} = A_{\text{L238}} + A_{\text{Ra226}} + A_{\text{Th232}} + A_{\text{K40}} = 18,7 + 36,6 + 26,4 + 362,8 = 444,5 \; \text{Бк/кг.} \; (п. \, 8)$$

Далее введем в (п. 8) коэффициенты, установленные НРБ 99 из (п. 7), при этом необходимо отметить, что в силу отсутствия радиационного равновесия между U238 и Ra226 их активности будут учитываться совместно с одинаковым коэффициентом -1,0:

$$A_{\rm 3 dd} = 1,0 \cdot (18,7+36,6) + (1,3 \cdot 26,4) + (0,09 \cdot 362,8) = 122,3$$
 Бк/кг. (п. 9)

Таким образом, эффективная удельная активность природных радионуклидов в среднестатистической почве в 3 раза ниже предельно-допустимого уровня в 370 Бк/кг.

Нормирование мощности эквивалентной (экспозиционной) дозы. Радиационный фон внутри жилых и общественных зданий НРБ 99 в абсолютном исчислении не нормируется. Существует лишь относительный норматив - мощность эффективной дозы гамма-излучения внутри жилых и общественных зданий не должна превышать мощность дозы на открытой местности более чем на 0,2 мкЗв/ч (20 мкР/ч). Если в эксплуатируемом здании мощность дозы гамма-излучения превышает мощность дозы на открытой местности более чем на 0,6 мкЗв/ч (60 мкР/ч), то решается вопрос о его полном или частичном перепрофилировании (пункт 2.11 МУ 2.6.1.715-98 «Проведение радиационно-гигиенического обследования жилых и общественных зданий»). В качестве мощности дозы на открытой местности принимается мощность экспозиционной (эквивалентной) дозы на высоте 1 м от земли на участках местности с естественным грунтом, не имеющим локальных техногенных изменений (щебень, песок, асфальт), на расстоянии от 30 до 100 м от существующих зданий и сооружений.

Норматив для радиационного фона на местности установлен для участков территорий, отводимых под строительство жилых и общественных зданий, оздоровительных и детских учреждений, и составляет 0,33 мкЗв/ч (пункт 5.3.2 СП 2.6.1.1292–03 «Гигиенические требования по ограничению облучения населения за счет природных источников ионизирующего излучения»). Данный норматив хорошо согласуется с относительной нормой для помещений, т. к. если предел средней годовой эффективной дозы для населения равномерно

распределить в течение всего года, то получим: 1000 мк3в/8800 часов=0,11 мк3в/ч, соответственно 0,11+0,20=0,31 мк3в/ч, что составляет практически идентичную величину.

При неравномерном облучении в течение пятилетнего периода НРБ 99 установлен максимальный предел годовой эффективной дозы для населения равный 5000 мкЗв (табл. П4). В случае, если данный предел дозы превышается за счет природных источников, то в соответствии с п. 2.2 СП 2.6.1.1292–03 облучение населения считается повышенным. Если принять, что накопление дозы в 5000 мкЗв происходит равномерно в течение года и только за счет внешнего облучения, то получим: 5000 мкЗв/8800 часов=0,57 мкЗв/ч. Очевидно, что данная величина согласуется с ранее упомянутым критерием принятия решений о перепрофилировании жилых и общественных помещений при их радиационно-гигиеническом обследовании. Таким образом, радиационный фон в 0,60 мкЗв/ч и выше можно отнести к потенциально опасному.

Устанавливаемые НРБ 99 предельно-допустимые уровни по удельной активности строительных материалов и по мощности экспозиционной дозы (МЭД) гамма-излучения задаются в различных физических величинах: в Бк/кг и мкЗв/ч, соответственно. Это связано с тем, что в общем случае невозможно вывести соотношение между удельной активностью образца и МЭД на его поверхности, т. к. оно зависит от геометрии образца, его плотности, элементного состава, энергии гамма-квантов и других причин. Поэтому для определения удельной активности материалов используются специальные приборы — гамма-спектрометры, а для измерения мощности экспозиционной дозы — дозиметры и дозиметры-радиометры.

Вместе с тем очевидным является факт, что чем больше удельная активность образца, тем более высокий уровень МЭД будет на его поверхности и вблизи него. В частности, для строительных материалов (натуральный камень, бетон, кирпич) практически установлено, что материалы 1 класса радиационной безопасности создают вблизи себя радиационный фон в среднем порядка  $(20\pm5)$  мкР/ч, 2 класса –  $(40\pm5)$  мкР/ч, а 3 класса –  $(230\pm5)$  мкР/ч (Ковалев, 2002). Во всех случаях данные корректны для больших объемов материалов (блока гранита, крупного бетонного блока, нескольких кубометров песка и т. д.).

### 6. Значения коэффициента Стьюдента (t) в зависимости от количества измерений и доверительной вероятности (р)

Таблина П5 Значения коэффициента Стьюдента для доверительной вероятности 0,95 и 0,99

Количество измерений (n-1)*	$P_{0,95}$	$P_{0,99}$	Количество измерений ( <i>n</i> -1)*	$P_{0,95}$	$P_{0,99}$
1	12,706	63,656	12	2,179	3,055
2	4,303	9,925	13	2,160	3,012
3	3,182	5,841	14	2,145	2,977
4	2,776	4,604	15	2,131	2,947
5	2,571	4,032	20	2,086	2,845
6	2,447	3,707	25	2,060	2,787
7	2,365	3,499	30	2,042	2,750
8	2,306	3,355	40	2,021	2,704
9	2,262	3,250	50	2,009	2,678
10	2,228	3,169	100	1,984	2,626
11	2,201	3,106	>100	1,960	2,576

<sup>\*</sup> Количество проведенных измерений равно п.

### 7. Санитарно-гигиеническое нормирование шума

Основным нормативным документом, регламентирующим уровни звукового давления на рабочих местах, а также на селитебной территории и внутри помещений различного назначения на территории РФ, является СН 2.2.4/2.1.8.562-96 «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки».

Нормируемым параметром шума для населения являются среднеквадратические уровни звукового давления (в дБ) в октавных полосах со среднегеометрическими частотами 31,5; 63; 125; 500; 1000; 2000; 4000; 8000 Гц. Также допускается в качестве характеристики шума принимать эквивалентный уровень звука в дБА (с использованием весовой шкалы А). Соответствующие предельно-допустимые уровни звукового давления (для наиболее важных случаев) приведены в табл. Пб.

Пределы	но-допу	/CTMM  Vpobh	ые урс и звуко	ОВНИ З	стимые уровни звукового давления по СН 2.2.4/2.1. Уровни звукового давления, дБ в октавных полосах со средне-	эго даі . дБ в о	вления ктавны	я по С] х полос	H 2.2.4	4/2.1.8.	Тає Предельно-допустимые уровни звукового давления по СН 2.2.4/2.1.8.562–96   Уровни звукового давления, дБ в октавных полосах со средне-   уговень	Таблица П6 5 Макс.
Время	- 1	у ровн	IИ ЗВУКС 	reom(	ло давления, др в октавных полу геометрическими частотами. Гц	кими ча	ктавны. астотам	и Гц	dy co ch	тедис-	Уровень звука,	уровень звука.
cytok		31,5	63	125	250	200	1000	2000	4000	8000	дБА	дБА дБА
с 7 до 23 ч		79	63	52	45	39	35	32	30	28	40	55
с 23 до 7 ч	0	72	55	44	35	29	25	22	20	18	30	45
с7 до 23 ч	0	06	75	99	59	54	50	47	45	44	55	70
с 23 до 7 ч	O O	83	29	57	49	44	40	37	35	33	45	09

Примечание: 1) максимальный уровень звука, дБА – уровень звука превышаемый на протяжении не более 1 % от времени измерений: 2) для тональных и импульсных шумов следует принимать поправку к ПДУ равную (-5) дБА.

# 8. Санитарно-гигиеническое нормирование электрических и магнитных полей промышленной частоты

Основными нормативными документами, регулирующими параметры электрических и магнитных полей промышленной частоты (50 Гц) на территории Российской Федерации, являются:

СанПиН 2.1.2.1002–00. Санитарно эпидемиологические требования к жилым зданиям и помещениям;

ГН 2.1.8/2.2.4.2262–07. Предельно-допустимые уровни магнитных полей частотой 50  $\Gamma$ ц в помещениях жилых, общественных зданий и на селитебных территориях;

СанПиН 2.2.2./2.5.1340—03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.

В соответствии с СанПиН 2.1.2.1002—00 «Санитарно-эпидемио-логические требования к жилым зданиям и помещениям» напряженность электрического поля 50  $\Gamma$ ц на территории жилой застройки на высоте 1,8 м от земли не должна превышать 1000 В/м. Индукция магнитного поля 50  $\Gamma$ ц на территории жилой застройки не должна превышать 50 мкТл на высоте 1,8 м от поверхности земли.

В жилых помещениях напряженность электрического поля 50  $\Gamma$ ц на расстоянии 0,2 м от стен и высоте 0,5–1,8 м от пола не должна превышать 500 В/м. Индукция магнитного поля в жилых помещениях на расстоянии 0,2 м от стен и на высоте 0,5–1,5 м от пола не должна превышать 10 мк $\Gamma$ л.

С 10 ноября 2007 года на территории РФ вступил в силу гигиенический норматив — ГН 2.1.8/2.2.4.2262—07, установивший следующие предельно-допустимые уровни магнитного поля 50  $\Gamma$ ц:

- 5 мкТл для жилых помещений, для помещений детских, дошкольных, школьных, общеобразовательных и медицинских учреждений;
- 10 мкТл для нежилых помещений жилых зданий, общественных и административных зданий, на селитебной территории, в том числе на территории садовых участков;
- · 20 мкТл для населенной местности вне зоны жилой застройки, в том числе в зоне воздушных и кабельных линий электропередачи напряением выше 1 кВ; при пребывании в зоне прохождения воздушных и кабельных линий электропередачи лиц, профессионально не связанных с эксплуатацией электроустановок;

• 100 мкТл для ненаселенной и труднодоступной местности с эпизодическим пребыванием людей.

В соответствии с ГН 2.1.8/2.2.4.2262—07 измерения магнитного поля промышленной частоты 50 Гц внутри помещений проводятся на минимальном расстоянии от стен, окон и пола (согласно паспорту средства измерения), а также на высоте 0.5—1.5 м от пола при полностью отключенных изделиях бытовой техники, включая устройства местного освещения, и полностью включенном освещении. Вне зданий МП 50 Гц измеряется на высоте 0.5; 1.5 и 1.8 м от поверхности земли.

В соответствии с СанПиН 2.2.2./2.5.1340—03 на территории Российской Федерации на электрические и магнитные поля (ЭМП), генерируемые компьютерными мониторами, установлены нормы, приведенные в табл. П7.

Таблица П7 Предельно-допустимые уровни ЭМП промышленных частот, генерируемых мониторами ЭВМ, по СанПиН 2.2.2./2.5.1340–03

Частотный диапазон, Гц	ПДУ ЭМП
5–2000	25 В/м 0,25 мкТл
2000–400 000	2,5 В/м 0,025 мкТл

Примечание: требования СанПиН 2.2.2/2.5.1340 – 03 должны выполняться на расстоянии 50 см от любой точки поверхности монитора.

Как следует из табл. П7, предельно-допустимый уровень переменного магнитного поля в полосе 5 Гц–2000 кГц близок к рекомендательному нормативу на МП 50 Гц, однако требования Сан-ПиН 2.2.2./2.5.1340–03 распространяются только на электрические и магнитные поля ЭВМ, и не распространяются на другое электрооборудование и на системы передачи и распределения электроэнергии.

# 9. Инструкция по технике безопасности при практических занятиях в гидрохимической лаборатории

Во время работы в лаборатории необходимо строго соблюдать порядок и правила техники безопасности, нарушение их может привести к несчастным случаям. Не следует приступать к работе до

полного уяснения всей техники ее выполнения, по подготовке приборов, реактивов и требуемой посуды. По окончании пользования газом, водой и электричеством следует закрыть краны, которыми пользовались, отключить электроприборы.

Категорически запрещается работать в лаборатории одному, так как в случае травмы некому будет оказать помощь.

Все химические реактивы следует хранить только в соответствующей посуде и с четкими надписями на посуде о наименовании реактива.

В лаборатории запрещается пить воду, принимать пищу, курить.

Особую осторожность следует соблюдать при работе с серной кислотой, соляной кислотой, едким натром. При ожогах кислотами следует сначала хорошо промыть обожженное место сильной струей воды, а затем раствором бикарбоната натрия. При ожогах едкими щелочами следует сначала промыть обожженное место сильной струей воды, а затем разбавленной уксусной или борной кислотой. Особенно опасно попадание щелочи в глаза.

При термических ожогах следует немедленно делать примочки раствором таннина, а также смачивать место ожога раствором марганцовки, а затем мазью от ожогов (синтомицинозная или стрептоцидовая мазь). При всех случаях ранений, ожогов, отравлений после оказания первой помощи пострадавшего следует немедленно отправить в медицинское учреждение (больницу, травмпункт, поликлинику).

При работе с ацетоном и другими легковоспламеняющимися жидкостями нельзя нагревать эти вещества непосредственно на пламени горелки, в открытых сосудах, нельзя держать их около пламени. Хранить их следует в толстостенных банках.

Многие стадии современных физико-химических анализов выполняются с помощью приборов, имеющих электропитание от сети переменного тока 220 В. Остерегайтесь поражения током! Не пользуйтесь неисправными розетками и вилками. Перед включением прибора в сеть убедитесь в том, что корпус его заземлен. В случае неисправности электроприбора не пытайтесь его отремонтировать самостоятельно, обращайтесь к специалисту.

В спектрофотометрах и анализаторе органического углерода установлены лампы, дающие ультрафиолетовое излучение. Не вскрывайте защитные кожухи УФ ламп, это опасно для зрения. При необходимости смены или юстировки источников излучения обращайтесь к специалисту.

Таблица П8 Таблица длин волн для идентификации химических элементов в РФА

Длина	По	рядок о	тражени			рядок от	гражени	я 2
волны,	Κα	$K_{\beta}$	$L_{\alpha}$	$L_{\beta}$	$K_{\alpha}$	$K_{\beta}$	$L_{\alpha}$	$L_{\beta}$
λ, мÅ		Тър	Ξα	Бр	πα	Тер	Εα	Бр
3358	Ca						3.71	
3344					24.		Yb	
3314					Ni			
3289			Те			~		
3242						Co	_	
3238			_				Lu	
3148			I					
3138							Hf	
3090		Ca						
3080					Cu			
3042							Та	
3031	Sc							
3016			Xe					
3000						Ni		
2952							W	
2950								Yb
2892			Cs					
2870					Zn			
2864							Re	
2846								Lu
2784						Cu		
2782							Os	
2779		Sc						
2775			Ba					
2748								
2748	Ti							Hf
2702							Ir	
2680					Ga			
2665			La					
2654			-					Та
2626							Pt	
2590						Zn		
	1							

209

Продолжение таблицы П8

волны, $\lambda$ , мÅ 2564 2561 2552 2514 2508	Κα	$K_{\beta}$	$L_{\alpha}$	$L_{\beta}$	$K_{\alpha}$	$K_{\beta}$	$L_{\alpha}$	$L_{\beta}$
2564 2561 2552 2514			~			r	3	
2552 2514			~					W
2514			Ce					
2514							Au	
2508		Ti						
4300					Ge			
2503	V							
2482							Hg	
2476								Re
2463			Pr					
2416						Ga		
2414							T1	
2394								Os
2370			Nd					
2352					As			
2350							Pb	
2316								Ir
2290	Cr							
2288							Bi	
2284		V						
2282			Pm					
2256						Ge		
2240								Pt
2226							Po	
2210					Se			
2199			Sm					
2170							At	
2166								Au
2120			Eu					
2114						As		
2114							Rn	
2102	Mn							
2096								Hg
2085		Cr						
2080					Br			
2060							Fr	

### Продолжение таблицы П8

Длина	По	рядок о	гражени	я 1	По	рядок о	гражени	я 2
волны, $\lambda$ , м $\mathring{A}$	$K_{\alpha}$	$K_{\beta}$	$L_{\alpha}$	$L_{\beta}$	$K_{\alpha}$	$K_{\beta}$	$L_{\alpha}$	$L_{\beta}$
2010							Ra	
1984						Se		
1976			Tb					
1966								Pb
1960					Kr			
1960							Ac	
1936	Fe							
1960					Kr			
1960							Ac	
1936	Fe							
1912							Th	
1910		Mn						
1909			Dy					
1904								Bi
1866							Pa	
1864						Br		
1850					Rb			
1845			Но					
1844								Po
1820							U	
1788	Co							
1786								At
1784			Er					
1757		Fe						
1756						Kr		
1750					Sr			
1732								Rn
1726			Tm					
1678								Fr
1672			Yb					
1658					Y			
1657	Ni							
1656						Rb		
1628								Ra
1621		Co						

П					Ĥ	777(011710		
Длина	По	рядок о	тражені	ия 1	По	рядок о	гражени	ия 2
волны,	Κα	$K_{\beta}$	$L_{\alpha}$	$L_{\beta}$	$K_{\alpha}$	$K_{\beta}$	$L_{\alpha}$	$L_{\beta}$
λ, ΜΑ	κα	Ιζβ	$\mathbf{L}_{\alpha}$	Ľβ		Ιζβ	$\mathbf{L}_{\alpha}$	Ľβ
1572			TIC		Zr			
1569			Hf					
1566	~					Sr		
1540	Cu							
1530								Th
1521			Та					
1500		Ni						
1492					Nb			
1480						Y		
1476			W					
1475				Yb				
1435	Zn							
1432			Re					
1423				Lu				
1418					Mo			
1402						Zr		
1392		Cu						
1391			Os					
1374				Hf				
1351			Ir					
1350					Tc			
1340	Ga							
1330						Nb		
1327				Ta				
1313			Pt					
1295		Zn						
1286					Ru			
1282				W				
1276			Au					
1264						Mo		
1254	Ge			<u> </u>	1	<u> </u>		
1241	~ ~		Hg					
1238			8	Re				
1226					Rh			
1208		Ga						
			I	I		L	·	

П					1 ' '	- Incomme		<u>'</u>
Длина	Пој	рядок о	тражени	ия 1	По	рядок от	гражени	1я 2
волны, λ, мÅ	Κα	$K_{\beta}$	$L_{\alpha}$	$L_{\beta}$	$K_{\alpha}$	$K_{\beta}$	$L_{\alpha}$	$L_{\beta}$
	κα	ΙΧβ	$\mathbf{L}_{\alpha}$	-	ινα	Ιζβ	Lα	上β
1197				Os				
1176	As							
1175			Pb					
1170					Pd			
1158				Ir				
1146						Ru		
1144			Bi					
1128		Ge						
1120				Pt				
1118					Ag			
1113			Po					
1105	Se							
1090						Rh		
1085			At					
1083				Au				
1070					Cd			
1057		As	Rn					
1057								
1048				Hg				
1042						Pd		
1040	Br							
1030			Fr					
1024					In			
1015				T1				
1005								
994						Ag		
992		Se				-6		
983				Pb				
980				- 0	Sn			
980			Ac					
980	Kr		1.10					
956	121		Th					
952			- 111	Bi	1			
950				<i>D</i> 1	<del>                                     </del>	Cd		
940					Sb	Cu		
<i>)</i> 10		<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	50	l		

### Окончание таблицы П8

Длина	Порядок отражения 1			Порядок отражения 2				
волны, λ, мÅ	$K_{\alpha}$	$K_{\beta}$	$L_{\alpha}$	$L_{\beta}$	$K_{\alpha}$	$K_{\beta}$	$L_{\alpha}$	$L_{\beta}$
925	Rb							
922				Po				
910			U					
908						In		
902					Te			
893				At				
878		Kr						
875	Sr							
870						Sn		
866				Rn	I			
866								
839				Fr				
832					Xe			
829	Y							
828		Rb						
814				Ra				
800					Cs			
790				Ac				
786	Zr							
783		Sr						
770					Ba			
765				Th				
746	Nb							
740		Y						
709	Mo							
701	•	Zr						

### Содержание

Предисловие	7
1. Спектрофотометрический метод анализа содержания соединений азота и фосфора в природных водах	Я
Горшкова О. М., Корешкова Т. Н., Краснушкин А. В.,	
Пращикина Е. М	
1.1. Принцип метода	
1.2. Устройство спектрофотометров	14
1.3. Определение минерального и общего растворенного фосфора	18
1.4. Определение минерального и общего растворенного	
азота	23
2. Метод объемного анализа. Определение жесткости, $Ca^{2+}Mg^{2+}$ и щелочности в природных водах	
Горшкова О. М., Пращикина Е. М	35
2.1. Метод определения общей жесткости $H_{\text{обш}}$	
2.2. Определение кальция	
2.3. Определение общей щелочности <i>Alk</i> <sub>обш</sub>	
3. Определение растворенного кислорода в воде	
Горшкова О. М., Корешкова Т. Н., Краснушкин А. В	47
3.1. Метод анализа	47
3.2. Ход определения	49
4. Определение растворенного органического углерода	
и компонентов растворенного органического вещест	гва
природных вод Горшкова О.М., Краснушкин А. В.,	
Шкиль А. Н	52
4.1. Фотохимический метод определения растворенного	
органического углерода	
4.2. Перманганатная окисляемость (метод Кубеля)	59
4.3. Оценка содержания гуминовых кислот (ГК) в речной	
воде спектрофотометрическим методом	62

	4.4. Концентрирование наночастиц растворенного	
	органического вещества методом мембранной	
	<u> </u>	64
5.	Экспресс-методы оценки параметров качества воды Горшкова О. М., Корешкова Т. Н., Краснушкин А. В.,	
	Пращикина Е. М.	68
	5.1. Спектрофотометрический метод определения	
	содержания нитрат-ионов (NO <sub>3</sub> -)	
	5.2. Спектрофотометрический метод определения цветност	
	воды	70
	5.3. Оценка содержания растворенного органического	
	вещества (РОВ) по измерению интенсивности	
	флуоресценции	72
6	Ионометрический анализ природных вод	
•	Горшкова О. М., Краснушкин А. В.	70
	6.1. Принцип ионометрии	
	6.2. Определение хлорид-аниона	
	6.3. Определение фторид-аниона	
	6.4. Определение катиона аммония	
	6.5. Определение катиона калия	
	6.6. Определение катиона натрия	
	6.7. Измерение рН	85
7	Физико-экологические факторы городской среды	
, •	Потапов А. А.	86
	7.1. Изучение пространственной изменчивости мощности экспозиционной дозы гамма-излучения в условиях	00
	городских территорий и общественных помещений	86
	7.1.1. Актуальность проблемы	
	7.1.2. Метод исследований	
	7.1.3. Факторы, определяющие радиационную	
	обстановку на местности и в помещениях	89
	7.1.4. Порядок проведения практической работы	91
	7.1.5. Подготовка отчета по результатам работ	
	7.2. Изучение пространственной изменчивости эквиваленты	
	уровней шума в условиях городских территорий	99

7.2	2.1. Актуальность проблемы	99
	2.2. Метод исследований	
	2.3. Факторы, определяющие акустический кл	
	городских территорий	104
7.2	2.4. Порядок проведения практической работи	ы 106
	2.5. Подготовка отчета по результатам работ	
7.3. Изуч	нение пространственной изменчивости уровно	ей
	нитного поля 50 Гц в условиях городских терр	-
	щественных помещений	
	3.1. Актуальность проблемы	
	3.2. Метод исследований	
7.3	3.3. Факторы, определяющие электромагнитн	
	обстановку в условиях селитебных терри-	•
	и общественных помещений	
	3.4. Порядок проведения практической работи	
7.3	3.5. Подготовка отчета по результатам работ	120
	<b>пение содержания тяжелых метеллов в</b> 1	INURAY
8. Определ	існис содержания ізжелых метеллов в і	IU IDAA
-	•	IO IDUA
методом	пение содержания тяжелых метеллов в г и рентгенофлуоресцентного анализа икин А. В	
<b>методом</b> Краснуи	и рентгенофлуоресцентного анализа икин А. В	122
методом Краснуи Определ	и рентгенофлуоресцентного анализа икин А.В пение концентрации фенола и формальд	122 цегида
методом Краснуи Определ в воздух	и рентгенофлуоресцентного анализа  шкин А. В  пение концентрации фенола и формальд  ке помещений Горшкова О. М. Корешкова	122 <b>цегида</b> и Т. Н.,
методом Краснуи Определ в воздух Краснуи	и рентгенофлуоресцентного анализа  шкин А. В.  пение концентрации фенола и формальд  ке помещений Горшкова О. М. Корешкова  шкин А. В., Марголина И. Л.	122 <b>цегида</b> и Т. Н.,
методом Краснуи Определ в воздух Краснуи 9.1. Осно	и рентгенофлуоресцентного анализа  икин А. В.  пение концентрации фенола и формальд  ке помещений Горшкова О. М. Корешкова  икин А. В., Марголина И. Л.  овные источники поступления паров фенола	122 <b>дегида</b> <i>а Т. Н.</i> , 125
методом Краснуи Определ в воздух Краснуи 9.1. Осно и фо	и рентгенофлуоресцентного анализа  икин А. В.  пение концентрации фенола и формальд  ке помещений Горшкова О. М. Корешкова  икин А. В., Марголина И. Л.  овные источники поступления паров фенола  ормальдегида в воздух жилых помещений	легида и Т. Н., г. 125
методом Краснуи О. Определ в воздух Краснуи 9.1. Осно и фо 9.2. Влиг	и рентгенофлуоресцентного анализа икин А. В	л
методом Краснуи О. Определ в воздух Краснуи 9.1. Осно и фо 9.2. Влиг чело	и рентгенофлуоресцентного анализа имин А. В	л
методом Краснуи Определ в воздух Краснуи 9.1. Осно и фо 9.2. Влиг чело 9.3. Мето	и рентгенофлуоресцентного анализа имин А. В	легида п. Т. Н., п. 125 п. 125 п. 125 п. 126
методом Краснуи Определ в воздух Краснуи 9.1. Осно и фо 9.2. Вличело 9.3. Мето и фо	и рентгенофлуоресцентного анализа и кин А. В	легида а Т. Н., 125 125 125 126 126
методом Краснуи О. Определ В воздух Краснуи 9.1. Осно и фо 9.2. Влиг чело 9.3. Мето и фо 0. Измеро	и рентгенофлуоресцентного анализа и кин А. В	легида л. Т. Н., л. 125 л. 125 л. 125 л. 126 л. 126 л. 126 л. 126
методом Краснуи О. Определ в воздух Краснуи 9.1. Осно и фо 9.2. Вличело 9.3. Мето и фо (углево)	и рентгенофлуоресцентного анализа икин А. В	легида п. Т. Н., п. 125 п. 125 п. 126 п. 126 п. 126 п. 126 п. 126 п. 126 п. 126
методом Краснуи О. Определ в воздух Краснуи 9.1. Осно и фо 9.2. Влич чело 9.3. Мето и фо (углевом анализа	и рентгенофлуоресцентного анализа икин А. В	легида л. Т. Н., л. 125 л. 125 л. 126 л. 126 л. 126 л. 126 л. 126 л. 132
методом Краснуи О. Определ В воздух Краснуи 9.1. Осно и фо 9.2. Влиг чело 9.3. Мето и фо (углево) анализа 10.1. Ог	и рентгенофлуоресцентного анализа ижин А. В	легида л. Т. Н., л. 125 л. 125 л. 126 л. 126 л. 126 л. 126 л. 126 л. 132
методом Краснуи О. Определ в воздух Краснуи 9.1. Осно и фо 9.2. Влич чело 9.3. Мето и фо (углево) анализа 10.1. Ог (углево) (углев	и рентгенофлуоресцентного анализа икин А. В	легида л. Т. Н., л. 125 л. 125 л. 126 л.
методом Краснуи О. Определ в воздух Краснуи 9.1. Осно и фо 9.2. Вличело 9.3. Мето и фо (углево) анализа 10.1. Ого (уг. фл. фл. фл. фл. (уг. фл. (уг. фл. (уг. фл. (уг. фл. (уг. фл. (уг. фл. (уг. фл. (уг. фл. (уг. фл. (уг. фл. (уг.	и рентгенофлуоресцентного анализа ижин А. В	легида л. Т. Н., л. 125 л. 125 л. 126 л. 126 л. 126 л. 126 л. 132 дуктов а л. 132 дуктов

10.2. Определение массовой доли нефтепродуктов	
(углеводородов) в пробах почв флуориметрическим	
методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02-3М»	» 139
11. Измерение параметров природных вод портативны	ІМИ
приборами Горшкова О. М., Краснушкин А. В.,	
Потапов А. А.	. 142
11.1. Определение времени инерции электротермометра	
11.2. Оценка погрешности определения величины	
пространственной температурной аномалии из-за	
инерции детектора при подвижных измерениях	145
11.3. Определение температуры воды при отборе проб	
природных вод	. 149
11.4. Определение общей минерализации воды	
портативным кондуктометром	150
11.5. Определение водородного показателя рН водных	
растворов	. 153
12. Спектрофотометрические методы определения	
металлов в природных водах Горшкова О. М	157
12.1. Определения суммы тяжелых металлов в пресной	
воде	. 157
12.2. Определение форм железа в природных водах	
с α1, α- дипиридилом	. 162
13. Методы биоиндикации Горецкая А. Г.,	
Марголина И. Л	
13.1. Основные понятия биоиндикации	
13.2 Оценка чистоты воздуха методом биоиндикации	178
13.3. Практические задания по применению метода	100
лихеноиндикации	182
Литература	. 187
Приложения	191
1. Единицы измерения концентраций загрязняющих веществ	. 171
Горшкова О. М	101
•	. 171
2. Растворимость кислорода при атмосферном давлении	104
760 мм рт. ст. (1013 гПа) Горшкова О. М	194

3. Десятичные приставки к единицам измерения	
Горшкова О. М., Потатов А. А	195
4. Единицы измерения ионизирующих излучений	
Потапов А. А	195
4.1. Определение понятия «радиоактивность»	195
4.2. Единицы измерения ионизирующих излучений	196
4.3. Соотношения между различными единицами измерений	
ионизирующих излучений	198
4.4. Единицы измерения активности радионуклидов	198
5. Санитарно-гигиеническое нормирование ионизирующих излучений <i>Потапов А. А.</i>	100
	199
6. Значения коэффициента Стьюдента (t) в зависимости от	
количества измерений и доверительной вероятности (р)	204
Потапов А. А	204
7. Санитарно-гигиеническое нормирование шума	
Потапов А. А	204
8. Санитарно-гигиеническое нормирование электрических	
и магнитных полей промышленной частоты	
Потапов А. А	206
9. Инструкция по технике безопасности при практических занятиях в гидрохимической лаборатории <i>Горшкова О. М.</i> ,	
Занятиях в гидрохимической лаооратории Торшкова О. М., Краснушкин А. В	207
	207
10. Идентификация химических элементов в РФА	300
Краснушкин А. В	209

### Учебное издание

## МЕТОДЫ ЛАБОРАТОРНЫХ И ПОЛЕВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Под редакцией М. В. Слипенчука

Третье издание, исправленное и дополненное

 Редактор
 В. А. Стряпчий

 Верстка
 Т. Г. Левчич

 Корректор
 Л. С. Горюнова

Подписано в печать 15, 06. 2015. PDF. Усл. печ. л. 13,75.