

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания
по выполнению практических или лабораторных работ
по дисциплине **«МЕТОДЫ ЭКОАНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ»**

Направление подготовки	05.03.02 - География
Направленность (профиль)	Территориальное планирование и устойчивое развитие региона
Год начала обучения	2026 год
Форма обучения	Очная

Ставрополь, 2026

Лабораторная работа № 1.

«Определение комплексного индекса загрязнения атмосферы (КИЗА)»

Цель работы: получение знаний о видах мониторинга и некоторых методах оценки состояния окружающей среды.

Теоретические основы.

Оценка качества воздуха основана на сравнении фактически измеренной концентрации с ПДК. На практике в воздухе имеется, как правило, несколько загрязняющих веществ. Поэтому для оценки качества воздуха применяется комплексный показатель - индекс загрязнения атмосферы (ИЗА), который равен сумме нормированных по ПДК и приведенных к концентрации диоксида серы средних содержаний ЗВ.

Для одного вещества:

$$I = \left(\frac{\bar{c}}{ПДК_{cc}} \right)^k,$$

$\bar{c}$ - средняя за год концентрация, мг/м³; ПДК_{cc} - среднесуточная ПДК ЗВ, мг/м³, в случае отсутствия ПДК_{cc} вместо нее принимается ПДК_{мр} или ОБУВ;

$k = 1,7$ - класс опасности 1; $k = 1,3$ - класс опасности 2; $k = 1,0$ - класс опасности 3; $k = 0,9$ - класс опасности 4 (см. табл.1).

Для нескольких веществ:

$$I = \sum_i^n I_i = \sum_i^n \left(\frac{c_i}{ПДК_{cc}} \right)^{k_i}.$$

На практике для сравнения качества атмосферного воздуха разных городов используются данные по первым пяти веществам в ряду по степени убывания показателя.

Задание 1. Подготовить доклады по следующим темам:

1. Экологический мониторинг водных объектов.
2. Экологический мониторинг атмосферного воздуха.
3. Экологический мониторинг почвы.

Задание 2. Сравнить качество атмосферного воздуха в городах (задача 1) и определите, к какому классу относится экологическое состояние атмосферы в городе (задача 2) в соответствии с условиями своего варианта (табл. 1 и 2).

Таблица 1 - Перечень и коды веществ, загрязняющих атмосферный воздух

Вещество	Код	ПДК мг/м ³	ПДКсс, мг/м ³	ОБУВ, мг/м ³	Класс опас- ности
Азота диоксид	0301	0,085	0,04		2
Аммиак	0303	0,2	0,04		4
Ангидрид сернистый	0330	0,5	0,05		3
Ацетон	1401	0,35	0,35		4
Бензин (нефтяной, малосернистый в пересчете на углерод)	2704	5,0	1,5		4
Бутилацетат	2110	0,1	0,1		4
Ванадия пятиокись	0110		0,002		1
Взвешенные вещества	2902	0,5	0,15		3
Дибutilфтал	1215			0,1	4
Железа оксид	0123		0,04		3
Зола сланцевая	2903	0,3	0,1		3
Кальция хлорид	3123			0,05	3
Керосин	2732	0,2		1,2	4
Кислота уксусная	1555		0,06		3
Кислота щавелевая	1591	0,2		0,015	2
Ксилол	0616		0,2		3
Мазутная зола электростанций (в пересчете на V)	2904	0,01	0,002		2
Марганец и его соединения (в пересчете на Mn)	0143		0,001		2
Меди оксид (в пересчете на медь)	0146	9·10 ⁻⁶	0,002		2
Метилмеркаптан	1715				2
Натрия гидроокись (натр едкий, сода кауст.)	0150			0,01	-
Полиэтилен	0406			0,01	2
Пропилен	0521	3,0	3,0		3
Пыль абразивная (корунд белый, монокорунд)	2930			0,04	3
Пыль бумаги	2962			0,1	3
Пыль древесная	2936			0,1	3
Пыль зерновая	2937	0,2	0,03		3
Пыль меховая (шерстяная, пуховая)	2920			0,03	3
Ртуть металлическая	0183		0,0003		1
Сажа	0328	0,15	0,05		3
Свинец и его неорганические соединения (в пересчете на свинец)	0184	0,001	0,0003		1
Сероводород	0333	0,008			2
Скипидар	2748	2,0	1,0		4
Стирол	0620	0,04	0,002		2
Тетраэтилсвинец	0192			3·10 ⁻⁶	1
Толуол	0621	0,6	0,6		3
Уайт-спирит	2752			1,0	4
Углерода оксид	0337	5,0	3,0		4
Фенол	1071	0,01	0,003		2
Фурфурол	2425	0,05	0,05		3
Хром шестивалентный (в пересчете на трехокись хрома)	0203	0,0015	0,0015		1
Кислота серная (по молекуле H ₂ SO ₄)	0322	0,3	0,1		2
Кислота азотная (по молекуле HNO ₃)	0302	0,4	0,15		2

Задача 1.

В городе А концентрации контролируемых ЗВ: NO₂ - 0,1; SO₂ - 0,03; CO - 3; ТВЧ (твердые частицы) - 0,2; H₂S - 0,01; аммиак - 0,1; керосин - 1,0.

В городе В: NO₂ - 0,09; SO₂ - 0,05; CO - 1,0; ТВЧ (твердые частицы) - 0,05; стирол - 0,01; полиэтилен - 0,03; ксилол - 0,3. Сравните качество атмосферного воздуха в городах.

Пример решения

1. Находим I_i, для веществ в городе А:

$$\text{NO}_2: \left(\frac{0,1}{0,04} \right)^{1,3} = 3,3; \text{SO}_2: \left(\frac{0,03}{0,05} \right)^1 = 0,6; \text{CO}: \left(\frac{3}{3} \right)^{0,9} = 1; \text{ТВЧ}: \left(\frac{0,2}{0,1} \right)^1 = 2;$$

$$\text{H}_2\text{S}: \left(\frac{0,01}{0,008} \right)^{1,3} = 1,3; \text{NH}_3: \left(\frac{0,1}{0,04} \right)^{0,9} = 2,3; \text{керосин}: \left(\frac{1,0}{1,2} \right)^{0,9} = 0,85.$$

Находим комплексный ИЗА для города А:

$$I = \sum_i^5 I_i = 3,3 + 2 + 2,3 + 1,3 + 1 = 9,9.$$

В городе В:

$$\text{NO}_2: \left(\frac{0,09}{0,04} \right)^{1,3} = 2,87; \text{SO}_2: \left(\frac{0,05}{0,05} \right)^1 = 1; \text{CO}: \left(\frac{1}{3} \right)^{0,9} = 0,37; \text{ТВЧ}:$$

$$\left(\frac{0,05}{0,1} \right)^1 = 0,33;$$

$$\text{стирол}: \left(\frac{0,01}{0,002} \right)^{1,3} = 8,1; \text{полиэтилен}: \left(\frac{0,03}{0,01} \right)^{1,3} = 4,2; \text{ксилол}: \left(\frac{0,3}{0,2} \right)^1 = 1,5$$

$$I = \sum_i^5 I_i = 2,87 + 8,1 + 4,2 + 1,5 + 1 = 17,67$$

Вывод: воздух в городе В загрязнен больше, чем в городе А в 17,67/9,9= 1,8 раза.

Классы экологического состояния атмосферы определяют по четырехбалльной шкале, где класс нормы соответствует уровню загрязнения ниже среднего по стране, класс риска равен среднему уровню, класс кризиса выше среднего уровня. Ранжирование экологического состояния атмосферы по классам осуществляется через расчет комплексного индекса загрязнения атмосферы:

Класс экологического загрязнения атмосферы	I
Норма	<5
Риск	5-8
Кризис	8-15
Бедствие	>15

Задача 2.

К какому классу относится экологическое состояние атмосферы в городе, если среднегодовые концентрации ЗВ $\text{SO}_2 = 0,04$; $\text{NO}_2 = 0,05$; $\text{CO} = 1,0$; ТВЧ = 0,15; фурфол - 0,07.

Пример решения

Находим комплексный индекс загрязнения атмосферы для каждого из веществ:

$$\text{NO}_2: \left(\frac{0,05}{0,04} \right)^{1,3} = 1,34; \quad \text{SO}_2: \left(\frac{0,04}{0,05} \right)^1 = 0,8; \quad \text{CO}: \left(\frac{1}{3} \right)^{0,9} = 0,37; \quad \text{ТВЧ}: \left(\frac{0,15}{0,15} \right)^1 = 1;$$

$$\text{фурфурол}: \left(\frac{0,07}{0,05} \right)^1 = 1,4.$$

Находим суммарный индекс загрязнения атмосферы по пяти веществам и определяем класс экологического состояния атмосферы:

$$I_j = 0,8 + 1,34 + 0,37 + 1 + 1,4 = 4,91 < 5 - \text{норма.}$$

Варианты заданий к задаче 1.

Вари ант	Среднегодовая концентрация ЗВ, мг/м ³							
	Город А				Город В			
	NO ₂	SO ₂	ТВЧ	Прочие ЗВ	NO ₂	SO ₂	ТВЧ	Прочие ЗВ
1	0,1	0,02	0,1	V ₂ O ₅ 0,004; MnO ₂ 0,001; пропилен 2,0; FeO 0,02	0,03	0,05	0,3	Оксид железа 0,1; пыль зерновая 0,5; стирол 0,005
2	0,15	0,07	0,1	Кислота азотная 0,2; Cr ⁺⁶ 0,007; сажа 0,06; толуол 0,3	0,06	0,1	0,15	Пыль абразивная 0,1; ТЭС 2·10 ⁻⁶ ; CO 5,2
3	0,04	0,07	0,2	Пропилен 3,0; Hg 0,0005; скипидар 1,6	0,02	0,1	0,32	HNO ₃ 0,35; фурфурол 0,06; пыль бумажная 0,3
4	0,07	0,08	0,7	Фурфурол 1,3; скипидар 1,3; сажа 0,15	0,11	0,03	0,1	Hg 0,0007; ацетон 0,8; зола сланцевая 0,08
5	0,03	0,12	1,2	Ксилол 0,35; оксид железа 0,06; бутилацетат 0,27	0,1	0,1	0,1	Кислота уксусная 0,1; стирол 0,003; пропилен 3,0
6	0,04	0,05	0,15	Толуол 1,8; ТЭС 4·10 ⁻⁶ ; H ₂ S 0,01	0,02	0,07	0,1	H ₂ SO ₄ 0,17; фурфурол 0,08; толуол 1,3
7	0,1	0,15	0,03	Стирол 0,005; пыль механическая 0,05; оксид меди 0,003	0,03	0,1	0,12	Аммиак 0,12; ацетон 0,3; пыль зерновая 0,05
8	0,13	0,01	0,1	ТЭС 4,7·10 ⁻⁶ ; пропилен 1,0; кислота уксусная 0,05	0,04	0,17	0,4	Фенол 0,1; сажа 0,07; пыль зерновая 0,07

9	0,18	0,02	0,18	Бутилацетат 0,22; MnO_2 0,003; фурфурол 0,03	0,15	0,08	0,05	Скипидар 1,2; сажа 0,12; метилмеркаптан $20 \cdot 10^{-6}$
10	0,09	0,21	0,1	Стирол 0,005; сажа 0,04; HNO_3 0,2	0,11	0,06	0,1	Тетраэтилсвинец $3 \cdot 10^{-6}$; свинец 0,0007; пыль бумажная 0,3
11	0,04	0,07	0,22	Hg 0,0005; кислота уксусная 0,09; аммиак 0,25	0,07	0,1	0,3	Фенол 0,009; H_2SO_4 0,08; бензин малосернистый 1,2
12	0,09	0,03	0,17	Скипидар 2,7; пропилен 0,9; метилмеркаптан $7 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,3	0,12	Зола сланцевая 0,23; фенол 0,01; HNO_3 0,12
13	0,05	0,12	0,11	Стирол 0,007; Hg 0,0004; зола сланцевая 0,15	0,03	0,24	0,27	Окись меди 0,005; пропилен 6,5; бутилацетат 0,12
14	0,1	0,12	0,08	Фурфурол 0,05; CO 5,2; Cr^{6+} 0,002	0,06	0,13	0,1	Фенол 0,006; сажа 0,03; ксилол 0,65
15	0,03	0,1	0,32	Окись меди 0,004; NH_3 0,12; тетраэтилсвинец $5,2 \cdot 10^{-6}$	0,07	0,2	0,2	V_2O_5 0,06; пыль древесная 0,15; CO 5,2
16	0,06	0,03	0,4	H_2S 0,018; Cr 0,002; пропилен 2,0	0,04	0,03	0,1	Толуол 0,25; кислота уксусная 0,2; бутилацетат 0,35
17	0,13	0,2	0,17	Стирол 0,003; толуол 0,25; скипидар 0,8	0,05	0,15	0,11	Сажа 0,12; оксид меди 0,003; зола мазутная 0,0001
18	0,03	0,07	0,13	Серная кислота 0,13; пропилен 5,2; фурфурол 0,05	0,08	0,08	0,17	Сероводород 0,006; кислота уксусная 0,1; сажа 0,08
19	0,09	0,09	0,09	Кислота азотная 0,32; оксид марганца 0,0012; аммиак 0,03	0,1	0,03	0,08	Хром $^{+6}$ 0,002; кислота серная 0,17; пыль древесная 0,2
20	0,07	0,03	0,18	Ртуть 0,0007; ацетон 0,48; ксилол 0,36	0,11	0,11	0,05	Свинец 0,007; фенол 0,005; бутилацетат 0,17

Варианты заданий к Задаче 2

вариант	Среднегодовая концентрация С, мг/м ³											
	SO ₂	NO ₂	ТВЧ	Hg	Фенол	H ₂ S	Фур-фурол	Cr ⁺⁶	H ₂ SO ₄	HNO ₃	MnO ₂	Ацетон
	$K_i = 1,0$	$K_i = 1,3$	$K_i = 1,0$	$K_i = 1,7$	$K_i = 1,3$	$K_i = 1,3$	$K_i = 1,0$	$K_i = 1,7$	$K_i = 1,3$	$K_i = 1,3$	$K_i = 1,3$	$K_i = 0,9$
1	0,08	0,2	0,15	0,0005					0,2		0,003	0,45
2	0,1	0,19	0,16		0,008			0,0025		0,15		
3	0,03	0,08	0,17			0,008			0,13			0,40
4	0,04	0,17	0,18	0,0007				0,0035		0,2		
5	0,05	0,16	0,19				0,14		0,08		0,002	
6	0,06	0,15	0,20			0,015				0,25		

7	0,09	0,14	0,21		0,011				0,1			0,35
8	0,1	0,13	0,22			0,021		0,005		0,12		
9	0,11	0,12	0,13	0,001					0,3		0,004	
10	0,12	0,11	0,11				0,09			0,3		0,2
11	0,13	0,10	0,09		0,01			0,003				0,30
12	0,14	0,09	0,1			0,013		0,004				
13	0,05	0,08	0,08	0,0002			0,08			0,25		
14	0,06	0,07	0,22		0,023				0,15			0,25
15	0,17	0,06	0,25			0,005				0,5		
16	0,09	0,19	0,14	0,0004					0,19		0,003	0,44
17	0,11	0,18	0,16		0,008			0,003		0,14		
18	0,03	0,07	0,17			0,007			0,12			0,41
19	0,05	0,18	0,19	0,0008				0,004		0,21		
20	0,04	0,15	0,18				0,13		0,07		0,001	

Лабораторная работа № 2

«Определение pH и общей кислотности атмосферных осадков»

Цель работы : овладеть методикой определения pH и общей кислотности атмосферных осадков.

Для охраны окружающей среды имеет большое значение решение проблемы кислотных осадков.

Кислотными называются любые осадки - дожди, туманы, снег, - кислотность которых выше нормальной. К ним также относят выпадение из атмосферы сухих кислых частиц, более узко называемых кислотными отложениями.

Кислотные осадки обусловлены присутствием серной (H_2SO_4) и азотной (HNO_3) кислот. Обычно кислотность на две трети состоит из первой и на одну треть из второй, но во многом их соотношение

определяется особенностями антропогенного загрязнения атмосферы в конкретном регионе. Присутствие в этих формулах серы и азота указывает на то, что проблема связана с выбросами данных элементов в воздух.

Загрязнение атмосферы соединениями серы. Соединения серы попадают в атмосферу, как естественным путем, так и в результате антропогенной деятельности (табл.1). При отсутствии источников загрязнения диоксид серы (SO_2) встречается в атмосфере в виде ничтожных следов. Единственным крупным естественным источником диоксида серы является вулканическая деятельность. В основном SO_2 поступает в атмосферу в результате человеческой деятельности. Главная причина загрязнения им атмосферы - сжигание ископаемого топлива, которое содержит серу. В процессе горения часть серы окисляется до SO_2 . Среди используемых видов топлива первое место по поставке диоксида серы занимает каменный уголь, второе - нефть, а природный газ находится на третьем месте. Наиболее распространенными соединениями серы, поступающими в атмосферу, являются диоксид серы (SO_2), сульфиты (SO_3), сероуглерод (CS_2) и сероводород (H_2S).

Таблица 1

Природные и антропогенные источники загрязнений атмосферы соединениями серы

Источники	Количество выбросов в год	
	млн т.	%
Природные		
Процессы разрушения биосферы	30-40	29-39
Вулканическая деятельность	2	2
Антропогенные	30 - 200	—
	60-70	59-69

В результате антропогенной деятельности в атмосферу попадают значительные количества серы, главным образом в виде ее диоксида. Среди источников этих соединений на первом месте стоит уголь, сжигаемый в зданиях и на электростанциях, который дает 70% антропогенных выбросов.

Содержание серы в угле достаточно велико. В процессе горения сера превращается в сернистый газ, а часть серы остается в золе в твердом состоянии.

Содержание серы в различных видах ископаемого топлива приведены в табл.2.

Таблица 2.

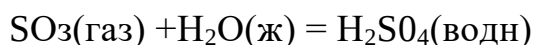
Содержание серы в различных видах топлива

Вид топлива	Содержание серы, %
Лигнин	1,1-1,6
Северный бурый уголь	2,8 -3,3
Каменный уголь	1,4
Нефть и нефтепродукты	0.1 -3.7

Основными источниками образования SO_2 является также металлургическая промышленность (переработка сульфидных руд меди, свинца и цинка), а также предприятия по производству серной кислоты и переработке нефти.

Основной вред окружающей среде наносит не столько сам диоксид серы, сколько продукт его окисления - SO_3 . Процесс окисления осуществляется под действием кислорода на пылеобразных частицах оксидов металлов в качестве катализаторов, в атмосферной влаге или под действием солнечного света.

Газообразный SO_3 растворяется в капельках влаги с образованием серной кислоты:



Загрязнение атмосферы соединениями азота. Оксиды азота образуются в атмосфере как естественным, так и антропогенным путем при горении ископаемого топлива. Загрязнение атмосферы оксидами азота в целом сравнительно невелико. Однако в районах с развитой химической промышленностью имеются локальные зоны повышенного содержания NO , NO_2 в воздухе (табл.3)

Таблица 3. Соединения азота и их концентрации в приземном слое атмосферы

Соединение	Концентрация азота, мкг/м ³		
	загрязненный район	отдаленный район	океан
NO	5 - 50	0.05 - 0.5	0.05
NO_2	5-50	0,2 - 2,0	0,2
HNO_3	2	0.2- 2	0.2
NH_3	-	0.1 - 10	0.3
NO_3	2	0.1 - 0.4	0.02
NH_4	-	1,0 - 2,0	0.4

Основными антропогенными источниками поступления оксидов азота в атмосферу является сжигание всех видов природного топлива (12 млн.т./год), транспорт (8 млн.т./год) и промышленность (1 млн.т./год).

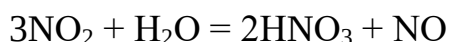
Монооксид азота NO образуется в малых количествах в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания при прямом взаимодействии кислорода с азотом. В среднем выделение NO автомобилем составляет 1 - 2 грамма на 1 км пробега.

Одним из важных свойств NO является его способность реагировать с кислородом с образованием NO₂:



Вследствие этой реакции некоторое количество диоксида азота присутствует в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания.

Газообразный диоксид азота растворяется в капельках влаги с образованием азотной кислоты:



Вымывая из атмосферы H₂SO₄ и HNO₃, осадки становятся кислотными. Их pH зависит от количества как кислот, так и воды, в которой они растворены. Сильные дожди обычно менее кислотные. У туманов pH может упасть ниже всего, поскольку здесь кислоты растворены в относительно меньшем количестве влаги.

В настоящее время известно, что кислоты могут выпадать из атмосферы и без воды, сами по себе или с частицами пыли. Такие сухие кислотные отложения могут накапливаться на поверхности растений и при смачивании небольшим количеством влаги, например, при выпадении росы, давать сильные кислоты. Следовательно, к кислотным осадкам надо отнести и кислотную росу.

Мерой кислотности воды является концентрация ионов водорода [H⁺], выраженная в моль/л. Молекула воды слабо диссоциирует с образованием ионов водорода H⁺ и гидроксид-ионов OH⁻



В пробе чистой воды концентрации [H⁺] и [OH⁻] равны между собой и эти величины при 25 °C составляют 10⁻⁷ моль/л. Растворы с одинаковыми концентрациями ионов водорода и гидроксид-ионов называются нейтральными:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Обычно кислотность раствора выражают другим способом. Вместо концентрации ионов водорода указывают ее десятичный логарифм, взятый с обратным знаком. Эта величина называется водородный показатель и обозначается pH

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

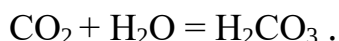
Так как $-\lg 10^{-7} = 7$, значит, pH=7 характеризует нейтральные растворы.

В кислой среде концентрация $[H^+]$ больше $[OH^-]$, а в щелочных, наоборот, концентрация гидроксид-ионов больше, чем ионов водорода:

$[H^+] > [OH^-]$, $[H^+] > 10^{-7}$, $pH < 7$ - кислая среда

$[H^+] < [OH^-]$, $[H^+] < 10^{-7}$, $pH > 7$ - щелочная среда.

Чистая дождевая вода не является нейтральной. В отсутствие любых загрязнителей у дождевой воды обычно слабокислая реакция ($pH=5,6$), поскольку в ней легко растворяется углекислый газ из воздуха с образованием слабой угольной кислоты (содержание углекислого газа в воздухе примерно 0,032% по объему или 0,046% по массе). В результате образуется слабая угольная кислота:



Таким образом, кислотными точнее называть осадки с pH 5,5 и ниже. Кислотные осадки выпадают в большинстве промышленных районов мира. Над восточной частью США и Канады, вдоль западного побережья Северной Америки, а также почти над всей Европой pH дождя и снега обычно составляет около 4.5. Многие места в пределах этих регионов регулярно получают осадки с pH 4.0. В отдельных случаях pH дождя может быть гораздо ниже, а туман и роса бывают более кислыми, чем дождь.

Требования техники безопасности

Опыты выполняются строго в соответствии с методическим руководством. При выполнении работ следует выполнять общие правила техники безопасности для химических лабораторий. При попадании реактивов на кожу или одежду пораженный участок необходимо быстро обильно промыть водой.

По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 3, 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007-76.

Экспериментальная часть

Оборудование и реактивы.

Бюретка на 25 мл.

Мерный цилиндр на 25 мл.

Колбы конические на 250 мл – 3 шт.

Мерный стакан и воронка.

Раствор КОН.

Индикатор фенолфталеин.

Ход выполнения.

В коническую колбу мерным цилиндром отбирают 25 мл кислотных осадков определенного образца. В бюретку, закрепленную в штативе, наливают титрант КОН и доводят его объем до нулевой отметки, предварительно заполнив носик бюретки. В каждую колбу добавляют 3–4 капли индикатора фенолфталеина и титруют раствором КОН до перехода окраски от бесцветной к слабо-розовой, не исчезающей в течение 20 сек. Результаты титрования записывают в журнал, находят среднее арифметическое из трех определений и полученный результат подставляют в формулу, рассчитывая значение концентрации $[H^+]$:

$$C_{H^+} = \frac{C_{OH^-} \cdot V_{OH^-}}{V_{H^+}}, \text{ где}$$

- C_{OH^-} – концентрация КОН, (г экв/л);
- V_{OH^-} – объем раствора КОН, пошедший на титрование, мл;
- V_{H^+} – объем кислотных осадков взятый для определения, мл.

Вычисляют значение pH по формуле:

$$pH = -\lg C[H^+].$$

Вывод.

Полученные результаты pH сравнивают со шкалой и делают вывод о pH исследуемого образца.

Лабораторная работа №3

Определение загрязняющих веществ в атмосфере воздуха.

Карбонатный метод определения углекислого газа в воздухе

Цель работы: оценить содержание в воздухе рабочей зоны ряда приоритетных и специфических загрязняющих веществ с помощью экспрессных средств экоаналитического контроля. Определить содержание углекислого газа в воздухе помещения.

Теоретическая часть

Технические средства контроля загрязнений атмосферы (ТСКЗ) традиционно подразделяют на автоматические газоанализаторы (средства измерения загрязняющих веществ), газосигнализаторы (средства индикации уровня загрязнения) и неавтоматические приборы или другие средства контроля (например, ручные газоопределители). Как средства

экоаналитического контроля в нашей стране более всего распространены автоматические газосигнализаторы, которые постепенно заменяются газоанализаторами – являющимися средствами измерения.

Значительную долю в оснащении экологических служб на производстве до сих пор занимают и неавтоматизированные ТСКЗ атмосферы – на основе индикаторных трубок, полуколичественных экспресс-тестов, индикаторных «билетов», бумажек, красок, пленок и т. п. Именно эти средства являются наиболее доступными для общественного экологического контроля и учебного мониторинга, поскольку просты и дешевы.

Профессионально они чаще всего используются при полевом контроле «на месте» для решения первой задачи в технологической цепочке – «поисковой», а также для предварительных и весьма приблизительных измерений.

Поэтому для поиска источника загрязнения воздуха используют быстродействующие *автоматические приборы* типа «течеискатель» и *ручные экспресс-газоанализаторы с индикаторными трубками*.

Приборы первого типа применяются экологическими и санитарно-гигиеническими службами, а также подразделениями МЧС для измерения загрязненности атмосферного воздуха за счет промвыбросов и автотранспорта; воздуха рабочей зоны на предприятиях; на нефтебазах и АЗС; в химчистках и помещениях бытового назначения, а также при авариях для быстрой оценки опасности.

Действие ряда таких газоанализаторов основано на фотоионизационном эффекте (возникновении интегрального ионизационного тока в измерительной камере под действием УФ-облучения при попадании в камеру частиц легко диссоциирующих веществ). Эти приборы измеряют аналитический сигнал, пропорциональный суммарной концентрации анализируемых загрязняющих веществ (ЗВ), не различая их химической природы.

Для компенсации этого недостатка при поиске и для первичной оценки источника загрязнения могут быть применены линейно-колористические 12 индикаторные трубки (ИТ) с аспиратором (насосом-пробоотборником). Индикаторные трубки широко применяются как средства экспресс-контроля.

Индикаторные и применяемые с ними (для вспомогательных целей) фильтрующие трубки представляют собой герметично запаянные с обеих сторон стеклянные трубочки малого диаметра, иногда даже капиллярные. Внутри ИТ находятся массы, представляющие собой хемосорбент, специфически изменяющий окраску в результате химической реакции с

определяемым веществом при прохождении через слой сорбента загрязненного воздуха.

Длина прореагировавшего окрашенного слоя хемосорбента является функцией и мерой массовой концентрации определяемого компонента, а также объема пробы воздуха, отобранной для анализа. С помощью прилагаемой проградуированной шкалы по длине окрашенного слоя определяется искомая концентрация.

Некоторые ИТ используют совместно со вспомогательными трубками: фильтрующими, окислительными, осушительными. Внутри фильтрующих трубок могут находиться наполнители-сорбенты, полностью пропускающие определяемое вещество и улавливающие сопутствующие и мешающие анализу примеси. В качестве другого варианта во вспомогательных трубках может находиться наполнитель, взаимодействующий с определяемым веществом и преобразующий его в другой летучий продукт, вызывающий более отчетливый эффект (сигнал) при взаимодействии с хемосорбентом ИТ.

Хемосорбент – это твердый носитель (например, силикагель, оксид алюминия, фарфор, стекло измельченное), пропитанный или обработанный активным реагентом. Так, например, в ИТ для определения угарного газа активный силикагель пропитан раствором, содержащим серную кислоту и иодид калия. Этот индикаторный порошок белого цвета под воздействием СО окрашивается в коричневый цвет.

Фильтрующий патрон, который используется при анализе воздуха на содержание СО, в присутствии мешающих компонентов, может подсоединяться к ИТ с помощью резиновой трубки узким концом встык.

При изготовлении фильтрующего патрона в лабораторных условиях он заполняется через широкий конец послойно несколькими поглотителями:

- силикагель, пропитанный раствором оксида хрома (IV) в серной кислоте;
- силикагель, пропитанный раствором оксида ртути (II) в серной кислоте;
- активированный уголь.

Фильтрующие трубки выдерживают 30 мин для принятия ими температуры окружающей среды. Выпускаются ИТ для определения десятков неорганических и органических ЗВ. В сочетании с аспираторами для прокачки проб воздуха они являются быстродействующими (время отклика – несколько минут), чувствительными (предел обнаружения – десятые доли ПДК) и даже достаточно точными средствами экоаналитического контроля (относительная погрешность измерения $\pm 25\%$). Воздух жилых и производственных помещений содержит гораздо

больше опасных загрязнителей, чем атмосферный. Действие загрязнителей на организм 13 человека внутри помещения длительнее, чем на открытом воздухе. В помещениях человек проводит в среднем 60-80% своего времени. Загрязнение воздуха производственных помещений также отличается разнообразием и наличием специфических ЗВ, связанным с особенностями технологий производства. Здесь действие ЗВ усугубляется их высокими локальными концентрациями и сопутствующими факторами среды (температурой, излучением и др.)

Экспериментальная часть

Для выполнения анализа в вытяжном шкафу расположите модельный источник загрязнения воздуха одним из перечисленных загрязняющих веществ (угарный газ, оксиды азота, диоксид серы, хлор, аммиак, сероводород, бензин, легколетучие углеводороды).

Выберите нужную индикаторную трубку, отломите края запаянных концов (Осторожно! Стекло!) при помощи металлических частей отверстия на газоотборном ручном устройстве.

Измерение проводят не позднее 1 мин после разгерметизации трубки. В соответствии с инструкцией на упаковке ИТ вставьте трубку по направлению указательной стрелки в пробозаборник – в отверстие с резиновой насадкой. Направьте открытый конец индикаторной трубки к источнику загрязнения, и, последовательно сжимая и разжимая ручное устройство, прокачайте 10 раз воздух в течение 1 мин.

Наблюдайте за изменением окраски сорбента в индикаторной трубке. Отсоедините индикаторную трубку, сравните длину окрашенного слоя сорбента со шкалой.

Проведите расчеты содержания загрязняющего вещества в анализируемом воздухе, сравните со значениями ПДК рабочей зоны и ПДКс.с. в атмосфере, используя справочные данные.

Карбонатный метод определения углекислого газа в воздухе

Реактивы и оборудование

- медицинский шприц на 20 мл;
- 0,005% раствор карбоната натрия;
- фенолфталеин.

Выполнение анализа

В медицинский шприц на 20 мл наберите 5 мл 0,005% раствора карбоната натрия с фенолфталеином, имеющего розовую окраску, а затем наберите 20 мл воздуха. Встряхивайте в течение 1 мин. Если не произошло обесцвечивание раствора, воздух из шприца осторожно выжмите, оставив в

нем раствор, затем вновь наберите порцию воздуха 20 мл и снова встряхивайте в течение 1 мин. Эту операцию нужно повторять до обесцвечивания раствора.

- Объясните изменение цвета поглотительного раствора при пропускании воздуха, напишите уравнение реакции.
- Предложите способ расчета содержания углекислого газа в воздухе на основании опыта и сравните полученный результат с литературными данными.
- Сделайте выводы.

Контрольные вопросы и задания

1. Используя литературные данные, охарактеризуйте кратко источники поступления определенного загрязняющего вещества в атмосферу и его экологические последствия.

2. Сравните общие принципы, на которых основаны определения загрязняющих веществ с помощью индикаторных трубок и на таких современных приборах, как хроматографы.

3. Обсудите тот факт, что примерно в 50% существующих методик определения загрязняющих веществ в воздухе, где процедуры отбора пробы и самого определения разделены, используют спектрофотометры или фотоэлектроколориметры для окончания анализа.

КОНТРОЛЬ СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

Лабораторная работа № 4

«Точность измерения результатов анализа природных вод»

Цель лабораторной работы : закрепление, углубление теоретических знаний по разделу «Чувствительность и точность методов анализа природных вод».

Задание к работе:

1. Рассчитать величины приписных погрешностей результатов анализа 2–4 компонентов природных вод, режимного наблюдения, выданных преподавателем
2. Результаты представить в виде таблицы и графически.
3. Написать отчет, приводя формулы расчета и словесное описание результатов работы.

Исходные материалы и оборудование:

1. Паспорт аккредитованной лаборатории.
2. Варианты результатов анализа проб природных вод.
3. Калькулятор.
4. Бумага миллиметровая, формат А-4.

Теоретическая часть

Качество проведенного анализа вод играет большую роль в установлении подобия между истинным составом вод и определенном при анализе. К характеристикам качества анализа относятся: достоверность и сходимость результатов анализа.

Достоверность и сходимость результатов анализа

Сотрудник, выполняя методику количественного химического анализа (КХА) вод, получает результат – содержание компонента в исследуемой воде, и при этом с вероятностью (P) совершает погрешность в анализе: случайную (например, прилив лишнюю каплю реактива) или систематическую (например, используя некачественный реактив). В методиках КХА принято систематическую погрешность исключать или стремиться свести к нулю.

Математически результат записывают как

$$C \pm \Delta,$$

где C – содержание компонента в воде, полученное при анализе, мг/л;

Δ – приписная погрешность анализа, гарантированная прописью методики КХА при заданной вероятности.

Интервал ($\pm\Delta$) образует *доверительный интервал*, в котором находится, но конкретно неизвестно, *истинное* содержание компонента в воде.

Если доверительные интервалы значений содержания компонента в воде, выданные разными лабораториями или сотрудниками совпадают, то результаты анализа *сходятся*. Например, рис. 1.2.

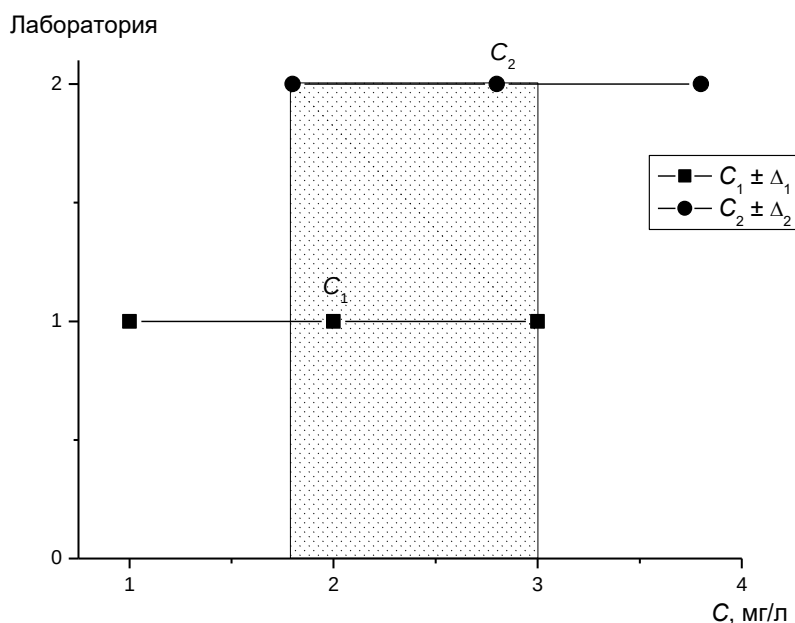


Рис. 1.2. Схема воспроизводимости результатов анализа воды, полученных в разных лабораториях:

C_1 – результат первой лаборатории; C_2 – результат второй лаборатории

Достоверность, качество результатов анализа, регламентируется характеристиками методики КХА: *точность, правильность, прецизионность*, согласно требованиям стандарта ГОСТ Р ИСО 5725–2002, принятого на основе применения международных стандартов ISO.

Данные понятия характеризуются определениями: *качественными*, как «степень близости», и *количественными*, как «показатель погрешности».

Точность анализа понимается ныне как «степень близости» результата единичного анализа к истинному или, в его отсутствии, к принятому опорному значению, например, аттестованное значение стандартного образца.

Количественной характеристикой **точности** является «показатель погрешности» методики анализа (Δ), выражаемый средним квадратичным отклонением $\sigma(\Delta)$. Точность анализа дополняется интервальной оценкой результата анализа:

$$\pm \Delta = z \cdot \sigma(\Delta), \quad (1.1)$$

где z – квантиль соответствующего нормального или равномерного распределения случайных погрешностей при принятом уровне доверительной вероятности P . Если $P = 0,95$, то $z = 1,96$ (нормальное распределение), но $z = 1,73$ (равномерное распределение). Когда $P = 0,9$, в обоих случаях $z = 1,73$. Последний квантиль используют при расчете внутри лабораторного показателя качества методики анализа.

Достоверность результатов анализа вод в аккредитованной лаборатории гарантируется метрологическими характеристиками методик количественного анализа, приведенными в паспорте аккредитованной аналитической лаборатории, аналитического центра.

Вода особый объект анализа. Вода – электрически нейтральна.

В ней сумма компонентов–анионов (в мг-экв/л) равна сумме компонентов–катионов (в мг-экв/л). При контроле этого соответствия достоверность результатов анализа повышается.

Научный Совет по аналитическим методам анализа (НСАМ) (секция гидрогеохимическая) установил нормы допустимой погрешности (P_d) при анализе вод различной минерализации (табл. 1.1).

Фактическая погрешность (P_f) анализа вод рассчитывается по формуле

$$P_f, \% = \frac{|\Sigma A - \Sigma K|}{\Sigma A + \Sigma K} \cdot 100, \quad (1.2)$$

где ΣA – сумма анионов макрокомпонентов воды, мг-экв/л;

ΣK – сумма катионов макрокомпонентов воды, мг-экв/л.

Таблица 1.1

Величины допустимой погрешности при анализе вод различной минерализации

Содержание суммы анионов, мг-экв/л	Допустимая погрешность анализа, %
Более 15	2
15 – 5,0	3
4,9 – 3,0	7
2,9 – 2,0	10
Менее 2	Не регламентируется

При величинах $P_f > P_d$ проводится корректировка результатов анализа макрокомпонентов вод с учётом интервала допустимой погрешности анализа каждого компонента ($\pm \Delta$) по использованной методике.

Таблица 1.2

Допустимая погрешность анализа природных вод полевыми методами

Компонент	Диапазон концентраций, мг/л	Допустимая погрешность, %
pH		± 0,2
HCO ₃ ⁻	до 180 > 180	30 10
CO ₃ ²⁻	до 180 > 180	30 10
Cl ⁻	до 150 > 150	30 10
SO ₄ ²⁻	До 50 > 50	> 30 30
NO ₃ ⁻	До 10 > 10	30 20
ОЖ, мг-экв/л	до 3 мг-экв/л > 3 мг-экв/л	30 10
Ca ²⁺	до 120 > 120	30 10
Mg ²⁺	До 80 > 80	30 10
Na ⁺	До 50 > 50	> 30 30
Fe	до 0,2 > 0,2	30 20
F ⁻	до 0,3 > 0,3	30 20
NH ₄ ⁺	до 0,5 > 0,5	30 20
С.о.	до 50 > 50	> 30 30

При выполнении анализов в полевых условиях контроль достоверности результатов анализа проводится аналогично сравнением фактической и допустимой погрешностей по рекомендациям НСАМ, используя интервалы допустимых погрешностей определения макрокомпонентов, установленные ГОСТом 24902–81 (табл. 1.2).

Если корректировка результатов анализа не приводит к величинам $P_{\phi} < P_{\text{д}}$, то выясняется причина несоответствия, и анализ пробы воды проводится вновь.

Ход выполнения работы

1. Изучить диапазоны концентраций компонентов природных вод (предложенного варианта результатов анализа природных вод).
2. Изучить паспорт лаборатории.
3. По паспорту лаборатории установить соответствие величин погрешностей с диапазоном концентраций.
4. По паспорту лаборатории для каждого результата анализа компонента природных вод в предложенном варианте определить величину

относительной погрешности и перевести её в величину абсолютной погрешности (мг/л).

5. Оформить результаты анализа вод предложенного варианта в виде таблицы результатов с приписными погрешностями.
6. Установить зависимость результатов анализа вод с приписными погрешностями от времени наблюдений в виде графика в координатах: ось ординат – концентрации компонента, или его *ПДК*, или кларк в природной воде; ось абсцисс – время режимных наблюдений (часы, дни, месяцы, годы). При этом *ПДК* и кларки компонента провести сплошной прямой линией во всём изученном временном интервале, а режимные концентрации компонента указать конкретной точкой с граничными приписными погрешностями.
7. Оформить отчёт о работе.

Контрольные вопросы:

1. Понятия об общей ошибке измерения результата анализа природной воды на содержание одного компонента и её составляющих.
2. Названия и физический смысл качественных характеристик ошибки измерения.
3. Названия и обозначения количественных характеристик ошибки измерения.
4. Оценка погрешностей повторяемости и воспроизводимости результатов анализа природных вод.
5. Понятие «приписные погрешности результатов анализа».

Лабораторная работа № 5

« Метод титриметрии в анализе природных вод на содержание CO_2 своб., CO_3^{2-} , HCO_3^- , общей жесткости, Ca^{2+} , Mg^{2+} »

Цель лабораторной работы – закрепление, углубление теоретических знаний по разделу «Методы титриметрии в анализе природных вод».

Задание к работе:

1. Ознакомиться с составом полевой лаборатории.
2. Определить содержание компонентов (CO_2 своб., иона CO_3^{2-} , иона HCO_3^- , общей жесткости, иона Ca^{2+} , иона Mg^{2+} , иона Cl^-) в природной воде.
3. Написать отчет, приводя формулы расчета и словесное описание результатов работы.

Исходные материалы и оборудование:

1. Природная вода 1 л.
2. Полевая лаборатория МЛАВ.

3. Краткая пропись последовательности операций при определении каждого компонента природной воды.
4. Колбы для титрования объёмом 200 мл.
5. Мерная посуда: колба на 50 мл, пипетки на 1 мл и на 10 мл.
6. Вода дистиллированная.
7. Паспорт аккредитованной лаборатории.

Теоретическая часть

Суть метода. К пробе воды, содержащей определяемое вещество (аналит) *A*, прибавляют реактив *B* (титрант), реагирующий с веществом *A* по уравнению:



где *a*, *b*, *c*, *d* – стехиометрические коэффициенты.

При этом определяемое вещество *A* переходит в продукт реакции, например, в осадок или в комплексное соединение.

В *объёмном (титриметрическом) анализе* количество аналита, вступившего в реакцию, определяется по *объёму* прибавленного раствора титранта, концентрация которого известна заранее.

Для количественных расчётов реагентов используют такую характеристику элементов (для атомов) или веществ (для молекул), как их *эквиваленты*, или *молярные массы эквивалентов*. За единицу эквивалента принята массовая доля самого лёгкого элемента – водорода – в его соединении, т.е. 1 моль атомарного водорода. Тогда *эквивалент элемента или вещества* приравнивается к его массе, замещающей или соединяющейся с количеством вещества в 1 моле атомарного водорода. Масса одного эквивалента элемента называется *молярной массой (g) его эквивалента (эквивалентной массой)*.

Формулировка **«массы реагирующих веществ относятся между собой как их эквивалентные массы»** получила название **закона эквивалентов**.

Закон эквивалентов был открыт в результате работ И. Рихтера (1792–1800): *«все вещества реагируют в эквивалентных отношениях. Эквивалентом называют реальную или условную частицу вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождают или быть каким-либо другим способом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях, или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях»*.

Концентрацию растворов в объемном анализе выражают обычно числом *грамм-эквивалентов* вещества в одном литре раствора (г-экв/л). Это число называется *нормальностью* раствора (N или n).

Грамм-эквивалент компонента воды – это количество компонента в граммах, эквивалентное одному грамм-иону водорода в реакциях кислотно-основных или обмена или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Грамм-эквивалент компонента воды или его эквивалент определяется по формуле:

$$\text{Э, г - экв} = \frac{M.в.}{z}, \quad (2.1)$$

где Э – эквивалент компонента воды, г-экв,

$M.в.$ – молекулярный вес компонента воды,

z – число электронов, принимающих участие в реакции окислительно – восстановительной или число протонов, участвующих с компонентом воды в реакциях обмена или кислотно-основных.

В табл. 2.1 приведены величины эквивалентов некоторых компонентов вод.

Таблица 2.1. – Величины эквивалентов компонентов вод

Компонент	HCO_3^-	CO_3^{2-}	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Fe^{3+}
Э., г-экв	61	60 *)	35,5	48	62	20	12,2	23	39	18,6

*) в реакции перевода CO_3^{2-} в HCO_3^- .

Формулы для вычисления в титриметрическом анализе

В титриметрическом методе действует *закон эквивалентов*, который можно сформулировать и так: «*Вещества реагируют в эквивалентных количествах*». Другими словами, сколько эквивалентов определяемого компонента (**A**) находится в пробе воды (N_A , г-экв/л · V_A , л = $N_A \cdot V_A$, г-экв), столько эквивалентов реактива (**B**) с ним вступит в реакцию ($N_B \cdot V_B$, г-экв). Таким образом, закон эквивалентов можно представить равенством

$$\underset{\text{проба}}{N_A} \cdot \underset{\text{титрант}}{V_A} = N_B \cdot V_B, \quad (2.2.)$$

где N_A – концентрация определяемого компонента, г-экв/л;

V_A – объём пробы, л;

N_B – концентрация титранта, г-экв/л;

V_B – объём титранта, л.

Неизвестную, анализируемую концентрацию компонента воды (*A*) находят в необходимой размерности:

$$N_A, \text{ г-ЭКВ / л} = (N_B \cdot V_B) / V_A, \quad (2.3)$$

$$C_A, \text{ г/л} = (N_B \cdot V_B) \cdot (\Theta)_A / V_A, \quad (2.4)$$

$$C_A, \text{ мг/л} = (N_B \cdot V_B) \cdot (\Theta)_A \cdot 10^3 / V_A. \quad (2.5)$$

Процесс добавления реактива (*B*), известной концентрации, к пробе с компонентом (*A*), неизвестной концентрации, называется *титрованием*. Название произошло от слова «*титр*», обозначающего концентрацию реактива (*B*) по компоненту (*A*). *Титр раствора реактива (B)* – это число граммов компонента (*A*), которое прореагирует с одним мл раствора *реактива (B)*. Выражение концентрации через титр раствора в настоящее время применяют редко, но термины, являющиеся производными этого слова, сохранили свое значение. Раствор реактива точно известной концентрации называется *рабочим титрованным раствором*, или просто *рабочим раствором*, или *стандартным раствором*.

Концентрацию раствора по какому-либо компоненту, выраженную числом молей компонента в 1 л раствора, называют *молярной* (моль/л), а числом миллимолей компонента в 1 л раствора – *миллимолярной* (ммоль/л).

В титриметрическом методе анализа часто используют *индикаторы* – вещества, которые указывают на окончание реакции, изменяя цвет раствора.

Ход выполнения работы

1. Согласно краткой прописи титриметрических методик определения компонентов в воде отмерить в колбу 50 мл исследуемой воды.
2. Добавить в колбу необходимые реактивы.
3. Оттитровать определяемый компонент раствором, находящимся в капельнице, считая число капель (объем одной капли равен 0,05 мл).
4. Вылить из колбы смесь в раковину, помыть колбу, приступить к определению следующего компонента воды.
5. По соответствующей формуле рассчитать содержание определяемого компонента в природной воде.
6. По паспорту лаборатории установить соответствие величин погрешностей с диапазоном концентраций компонентов (по результатам анализа природной воды).
7. По паспорту лаборатории для каждого компонента результата анализа природной воды определить величину относительной погрешности.
8. По формуле величину относительной погрешности перевести в величину абсолютной погрешности (мг/л).

9. Оформить результаты анализа воды в виде таблицы результатов с приписными погрешностями.

Контрольные вопросы:

1. Что включает в себя методика анализа?
2. Способы выражения концентрации компонентов природных вод (молярная, моляльная, нормальность, титр).
3. Записать и обосновать закон эквивалентов.
4. Формулы расчёта концентрации определяемого компонента вод.
5. Ход определения и формула расчёта содержания CO_2 своб. в воде.
6. Ход определения и формула расчёта содержания CO_3^{2-} -иона в воде.
7. Ход определения и формула расчёта содержания HCO_3^- -иона в воде.
8. Ход определения и формула расчёта содержания общей жесткости в воде.
9. Ход определения и формула расчёта содержания Ca^{2+} -иона в воде.
10. Формула расчёта содержания Mg^{2+} -иона в воде.
11. Ход определения и формула расчёта содержания Cl^- -иона в воде.
- 1.

Лабораторная работа № 6

«Потенциометрическое измерение pH природных вод»

Цель лабораторной работы – закрепление, углубление теоретических знаний по разделу «Методы анализа природных вод».

Задание к работе:

1. Собрать электрохимическую ячейку для определения pH природной воды.
2. Проверить работу прибора pH -метра по буферным смесям.
3. Потенциометрическим методом измерить величину pH анализируемой воды.
4. Сравнить величины pH анализируемой воды, определенные потенциометрическим методом и методом визуальной колориметрии. Имеющиеся расхождения объяснить.
5. Написать отчет.

Исходные материалы и оборудование:

1. Анализируемая вода по заданию преподавателя.
2. Прибор pH -метр (марки ЭВ-74, pH -340, Анион-410 или др.)
3. Вспомогательный электрод (хлорсеребряный электрод сравнения или каломельный электрод сравнения).
4. Рабочий электрод (стеклянный электрод). Термокомпенсатор.
5. Фильтровальная бумага. Дистиллированная вода.
6. Пластмассовые или стеклянные стаканчики объёмом 30-50 мл.

7. Бумага миллиметровая, формат А-4.

Теоретическая часть

Потенциометрия

Потенциометрический метод анализа основан на использовании зависимости электродвижущей силы (э.д.с.) электрохимической (потенциометрической) ячейки от концентрации (активности) определяемого вещества в анализируемом растворе. Такая зависимость описывается уравнением Нернста

$$E_p = E^0 + \frac{\nu}{z} \cdot \lg \frac{a_o}{a_{\epsilon}}, \quad (6.1)$$

где E_p – измеряемая э.д.с. ячейки (потенциал), мВ;

E^0 – стандартный потенциал определяемого компонента, мВ;

$$\nu = 2,3 \cdot \frac{RT}{F} 0,0591 ;$$

R – газовая постоянная; T – абсолютная температура;

F – постоянная Фарадея;

z – взятое с соответствующим знаком, число электронов, принимаемых (+) или отдаваемых (-) одной молекулой (ионом) определяемого вещества;

a_o – активность окисленной формы определяемого вещества (иона);

a_{ϵ} – активность восстановленной формы определяемого вещества (иона).

Для вод с минерализацией до 1 г/л активность определяемых компонентов практически равна их концентрации.

Простейшая потенциометрическая ячейка содержит два электрода: потенциал одного из них прямо или косвенно зависит от концентрации определяемых ионов – его называют *индикаторным (ионоселективным) электродом*; и второй электрод, относительно которого измеряется, потенциал индикаторного электрода, называемый *электродом сравнения*.

Важнейшей составной частью ионоселективного электрода является *полупроницаемая мембрана*. Это тонкая пленка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого раствора и обладающая способностью пропускать ионы только одного знака заряда (катионы или анионы). Во многих случаях эти мембраны проницаемы преимущественно для ионов только одного сорта в присутствии других ионов того же знака заряда.

В зависимости от материала, использованного для изготовления, различают стеклянные, твёрдые и жидкие мембраны.

Стеклянные мембраны изготавливают из специальных стекол, подбирая их состав так, чтобы мембрана проявляла повышенную

селективность к определяемому иону. Первым электродом со стеклянной мембраной был электрод, селективный относительно H^+ -ионов, который вытеснил все другие электроды, применявшиеся для измерения pH .

Современный стеклянный электрод для измерения pH изображен на рис. 6.1.

Главная его часть – тонкая стеклянная мембрана в форме шарика, припаянная к стеклянной трубке. Для изготовления мембраны чаще других используют стекло, содержащее 22 % Na_2O , 6 % CaO , 72 % SiO_2 . Внутри шарика наливают 0,1 М раствор соляной кислоты, насыщенный хлоридом серебра, и вставляют серебряную проволоку, которая служит внутренним электродом сравнения.

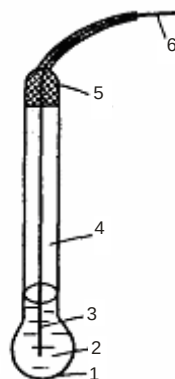
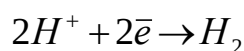


Рис. 6.1. Стеклянный электрод для измерения pH :

1 – стеклянная pH -чувствительная мембрана; 2 – 0,1 М раствор HCl , насыщенный $AgCl$;
3 – серебряная проволока; 4 – стеклянная трубка; 5 – изоляция; 6 – токоотвод

В потенциометрической ячейке на стеклянном электроде протекает процесс восстановления определяемых ионов водорода



$$E_{pH^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_{H^+}^2}{\bar{p}_{H_2}}, \quad (6.2)$$

где E_{H^+/H_2}^0 – стандартный потенциал водородного электрода, принят за нуль;
 a_{H^+} – активность атомарного водорода. Активности чистых веществ равны единице. Таким образом,

$$E_{pH^+/H_2} = 0,0591 \cdot \lg a_{H^+}; \quad (6.3)$$

$$\lg a_{H^+} = \frac{E_{pH^+/H_2}}{0,0591}. \quad (6.4)$$

Так как константа воды $K_e = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = 10^{-14}$, то $\lg a_{H^+}$ как правило, всегда отрицательная величина и E_{pH^+/H_2} по уравнению (6.3) тоже отрицательная величина. Умножив обе части равенства (6.4) на (-1),

$$-\lg a_{H^+} = \frac{-E_{pH^+/H_2}}{0,0591}, \quad (6.5)$$

мы превратим отрицательную величину E_{pH^+/H_2} в положительную величину, удобную для работы. Обозначив величину $\frac{-E_{pH^+/H_2}}{0,0591}$ за «*pH*» (*pH* это отрицательный логарифм активности ионов водорода), имеем

$$-\lg a_{H^+} \text{ } pH. \quad (6.6)$$

Стеклянный электрод можно использовать для измерения *pH*.

Ход выполнения работы

1. Вставить термокомпенсатор, вспомогательный и рабочий (стеклянный) электроды в отверстия держателя на штативе. Отрегулировать их концы, погружаемые в исследуемую воду, на одном уровне. Вставить штекеры термокомпенсатора, вспомогательного и рабочего электродов в соответствующие гнезда измерительного *pH*-метра.
2. Налить в стаканчик 30-50 мл буферной смеси $pH = 6,86$ ($pH = 1,68$ или $pH=9,18$), держателем опустить в стаканчик набор электродов.
3. Перемешивая раствор магнитной мешалкой, через 3 минуты произвести отсчет измеряемой величины *pH* по шкале *pH*-метра (учитывать диапазон шкалы *pH*-метра).
4. Расхождение значений *pH* буферного раствора, взятого для измерения, и измеренного по шкале прибора, должны различаться на величину не более 0,1 ед. *pH*.
5. Дистиллированной водой отмыть потенциометрическую ячейку (одновременно стаканчик и электроды) до pH 5,8-5,4.
6. При использовании для градуировки прибора *pH*-метра трёх буферных растворов, построить график зависимости значений *pH* прибора (ось ординат) от значений *pH* буферных смесей, взятых для контроля, (ось абсцисс).

7. В стаканчик налить исследуемую воду, держателем опустить в неё набор электродов. Произвести замер pH исследуемой воды.
8. Сравнить значения pH исследуемой воды, определенные методом потенциометрии и методом визуальной колориметрии. Написать отчёт.

Контрольные вопросы:

1. В чем заключается суть метода потенциометрии?
2. Почему измерение равновесного потенциала необходимо проводить при $I = 0$?
3. Что отличает металлические электроды от мембранных электродов?
4. Каким требованиям должны удовлетворять мембраны, применяемые для изготовления ион-селективных электродов?
5. Напишите уравнение зависимости потенциала H^+ - селективного электрода от активности ионов водорода.
6. Что означает pH природной воды?
7. Выведите формулу pH воды, используя константу воды.
8. Зачем стеклянный электрод калибруют по буферным смесям с известным pH ?
9. В каких условиях стеклянный электрод обладает водородной функцией?
10. Почему в сильнощелочной среде результаты измерения pH стеклянным электродом занижены?
11. Чему равен угловой коэффициент наклона градуировочного графика при условии выполнения электродной функции?
12. Какие электроды относят к электродам сравнения?
13. Устройство и величина потенциала каломельного электрода сравнения.
14. Устройство и величина потенциала хлорсеребряного электрода сравнения.
15. Типы и марки приборов для измерения pH воды.

Лабораторная работа № 7

«Метод кондуктометрии в измерении электропроводности природных вод»

Цель лабораторной работы – закрепление, углубление теоретических знаний по разделу «Методы кондуктометрии при анализе природных вод».

Задание к работе:

1. Проверить работу прибора кондуктометра, построив график зависимости электропроводности раствора от концентрации стандартных растворов NaHCO_3 .
2. Кондуктометрическим методом измерить величину минерализации анализируемой воды.
3. Сравнить величины минерализации анализируемой воды, определенные кондуктометрическим методом и расчетным методом по предыдущим результатам анализа воды согласно рекомендациям НСАМ «Подземные воды. Внутри лабораторный контроль». Имеющиеся расхождения объяснить.
4. Рассчитать величину сухого остатка анализируемой воды и оценить качество анализируемой воды для целей питьевого и хозяйственно-бытового назначения.
5. Написать отчет.

Исходные материалы и оборудование:

1. Анализируемая вода.
2. Прибор кондуктометр (Анион-410 или др.)
3. Фильтровальная бумага. Дистиллированная вода.
4. Стекланные стаканчики для измерения минерализации воды объёмом 100-50 мл.
5. Бумага миллиметровая, формат А-4.

Теоретическая часть

Кондуктометрия

Метод кондуктометрии предложил в 1923 году Кольтгофф. При анализе природных вод, содержащих преимущественно неорганические вещества, кондуктометрическое определение ориентировочной минерализации вод основано на измерении удельной электропроводности анализируемого раствора.

Удельная электропроводность

Растворы электролитов, являясь проводниками II рода (ионная проводимость), подчиняются закону Ома:

$$I = \frac{U}{R}, \quad (8.1)$$

где I – ток, А; U – напряжение, В; R – сопротивление, Ом.

Сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами l и обратно пропорционально площади их поверхности S :

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}; \rho = R \cdot \frac{S}{l}, \quad (8.2)$$

где ρ – удельное сопротивление, Ом · см. При $l = 1$ см и $S = 1$ см², $\rho = R$, следовательно, удельное сопротивление равно сопротивлению 1 см³ раствора.

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют *удельной электропроводностью*, χ .

$$\chi = \frac{1}{\rho}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}. \quad (8.3)$$

Удельная электропроводность раствора электролита (χ) – это электропроводность столбика раствора электролита длиной 1 см и сечением 1 см², т.е. столбика раствора объемом 1 см³.

Величину $\frac{1}{\text{Ом}}$, (Ом⁻¹) называют *сименс*, обозначают **сим**, или **См**, или **S**. Размерность удельной электропроводности – «сименс на см» обозначают сим·см⁻¹, или См/см, или S/см. Удельная электропроводность зависит от температуры раствора, а при определённой температуре – от его состава, т. е. от концентрации, или, точнее, от активности различных катионов и анионов. Влияние физических свойств пробы, например, её плотности и вязкости, на величину удельной электропроводности в большинстве случаев ничтожно мало.

Определение минерализации воды природной или сточной по кондуктометрической зависимости χ от C_i одной конкретной, преобладающей в растворе соли (например, NaHCO₃ или NaCl) см. табл. 8.1–8.2, всегда ориентировочно.

Таблица 8.1. – Зависимость электропроводности от концентрации раствора NaCl

C_{NaCl} , г/л	0,1	0,2	0,4	0,8	0,9	2,25
χ_{NaCl} , мS/см	0,214	0,422	0,823	1,564	1,711	4,006

Таблица 8.2. – Зависимость электропроводности от концентрации раствора NaHCO₃

C_{NaHCO_3} , г/л	0,05	0,10	0,45	0,90	2,50
χ_{NaHCO_3} , мS/см	0,056	0,110	0,459	0,893	0,236

Зависимости электропроводности различных растворов при их минерализации до 2 г/л линейны, с различными коэффициентами градуировочных графиков ($K_{гр} = \Delta C / \Delta \chi$), табл. 8.1–8.3.

Таблица 8.3. – Коэффициенты градуировочных графиков зависимости электропроводности растворов при их минерализации до 2 г/л

Раствор	NaHCO ₃	NaCl	NaNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂
$K_{гр}, \text{г}\cdot\text{см}/\text{мS}\cdot\text{л}$	1,05	0,56	0,86	0,85	1,28

Анализируемая вода – это смесь катионов и анионов, которые с увеличением их концентрации в электрическом поле оказывают взаимное влияние на подвижность ионов (λ_i) через электрофоретический и релаксационный эффекты, следствием чего являются отклонения от линейной зависимости.

Ход выполнения работы

1. Вставить штеккер кондуктометрической ячейки в гнездо кондуктомера с индексом «mS».
2. Включить кондуктомер в сеть. Последовательно клавишами OF, ESC, 6, COND включить прибор, набрать величину постоянной кондуктометрической ячейки (0,965, ESC).
3. Налить в стаканчик 100-50 мл дистиллированной воды, держателем опустить в стаканчик кондуктометрическую ячейку, нажать клавишу «6» (кондуктометрический канал).
4. Произвести отсчет измеряемой величины электропроводности раствора (χ) в mS/см по шкале кондуктометра. Для дистиллированной воды показание не должно превышать величины 0,005 mS/см.
5. Вылить воду, осушить ячейку и стаканчик фильтром.
6. Налить в стаканчик первый стандартный раствор NaHCO₃ (0,05 г/л), измерить для него величину электропроводности χ , mS/см.
7. Дистиллированной водой отмыть одновременно стаканчик и кондуктометрическую ячейку до показания 0,005 mS/см.
8. Повторить операции п.п. 5-7 со стандартными растворами NaHCO₃ 0,10; 0,45; 0,90; 2,5; 5,0 г/л.
9. В стаканчик налить исследуемую воду, держателем опустить в неё кондуктометрическую ячейку.
10. Произвести замер электропроводности исследуемой воды (mS/см).

11. Построить график в координатах C_{NaHCO_3} (г/л) – χ (мС/см).

12. По *графику* и измеренной электропроводности исследуемой воды определить минерализацию исследуемой воды. При линейной зависимости графика минерализация рассчитывается по формуле

$$M, \text{ г/л} = K_1 \cdot \chi, \quad (8.4)$$

где $K_1 = \Delta C / \Delta \chi$.

13. Рассчитать минерализацию исследуемой воды согласно рекомендациям НСАМ:

- определить $\Sigma(A)$ (сумму анионов в мг-экв/л) по предыдущим результатам анализа исследуемой воды методами титриметрии и турбидиметрии;
- по таблице рекомендаций НСАМ «Подземные воды» для данной величины $\Sigma(A)$ определить величину K ;
- определить M по формуле

$$M, \text{ мг/л} = \Sigma(A) \cdot K. \quad (8.5)$$

14. Сравнить значения минерализаций исследуемой воды, определенных кондуктометрическим методом и расчетным способом; в случае расхождения результатов объяснить причину и указать наиболее приемлемый метод.

15. Написать отчет.

Контрольные вопросы:

1. В чем заключается суть метода кондуктометрии?
2. От чего зависит электрическая проводимость раствора?
3. Каковы особенности ячейки для измерения электрической проводимости?
4. Типы и марки приборов для измерения минерализации (солесодержания) воды.

Лабораторная работа № 8

«Определение органолептических показателей состава воды: запах, цвет, мутность, прозрачность»

Цель лабораторной работы закрепление, углубление теоретических знаний по разделу «Методы анализа природных вод».

Качество воды человек оценивает при помощи органов чувств в результате воздействия на них механических, термических, акустических и фото раздражителей, вызывающих определенные нервные импульсы в специальных рецепторах. Появление новых аналитических методов привело к тому, что в настоящее время на те показатели, которые воспринимаются органами чувств, обращают значительно меньше внимания, чем в прошлом, когда вкус или запах воды, пищи считали важными индикаторами опасности загрязнения окружающей среды для жизни человека. В международных стандартах на питьевую воду Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) 1971г учтены органолептические показатели: «Свежесть питьевой воды, отсутствие мутности, цветности и любого неприятного привкуса или запаха очень важны для коммунального водоснабжения».

Задание к работе:

1. Освоить теорию и методики определения запаха, цветности, мутности, прозрачности воды.
2. Провести оценку цветности, мутности, запаха, прозрачности воды из родника, подземной воды и поверхностной воды рек, озёр, болот.
3. Результаты представить в виде таблицы в сравнении с ПДК компонентов в природных водах.
4. Написать отчет, приводя формулы расчета и словесное описание результатов работы.

1. Определение цветности воды

Исходные материалы и оборудование:

1. Природная вода по заданию преподавателя.
2. Цилиндры Несслера (емкостью 100 мл).
3. Растворы хромово-кобальтовой шкалы цветности.
4. Фотоэлектроколориметр любой марки ($\lambda=436$ нм, толщина кюветы 5 см).
5. Фильтры (мембранные или «синяя лента»).
6. Воронка для фильтрации.
7. Колба или стакан (емкостью не менее 100 мл).

Теоретическая часть

Цветность природных вод обусловлена главным образом присутствием гуминовых веществ и комплексных соединений Fe^{3+} , в поверхностных

водоемах — жизнедеятельностью микроорганизмов и водорослей, взвешенными и коллоидными частицами. Количество этих веществ зависит от геологических условий, водоносных горизонтов, характера вмещающих пород (почв), наличия болот и торфяников в бассейне реки и т.п. Цветность воды определяется визуально или колориметрическим методом, сравнением с растворами, имитирующими природную цветность (окраска стандартной хромово-кобальтовой шкалы). Результаты выражают в градусах цветности ($^{\circ}C$).

Приготовление стандартной хромово-кобальтовой шкалы цветности

1. Готовят два раствора:

основной раствор №1 и вспомогательный раствор №2.

Приготовление основного раствора № 1. Растворяют в отдельных колбочках (объемом 50 мл) в дистиллированной воде 0,0875 г $K_2Cr_2O_7$ и 2 г $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$. Растворы смешивают в мерной колбе на 1 дм³, прибавляют 1 мл H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ г/см³) и добавляют дистиллированной воды до метки. Этот раствор соответствует цветности 500⁰.

Приготовление вспомогательного раствора № 2.

В колбу на 1 л наливают около 200 мл дистиллированной воды, вводят 1 мл H_2SO_4 ($\rho=1,84$ г/см³), доводят до метки дистиллированной водой.

Смешивают растворы № 1 и № 2 в соотношениях, указанных в табл. 9.1 (т.е. готовят шкалу цветности).

Таблица 9.1

Стандартная хромово-кобальтовая шкала цветности

Градусы цветности, C^0	Раствор, мл	
	№ 1	№ 2
0	0	100
5	1	99
10	2	98
15	3	97
20	4	96
25	5	95
30	6	94
40	8	92
50	10	90
60	12	88
70	14	86
80	16	84
90	18	82

100	20	80
-----	----	----

Растворы шкалы цветности (табл. 9.1) фотометрируют при $\lambda = 436$ нм в кювете длиной 5 см по отношению к дистиллированной воде.

Строят калибровочный график в координатах $D - f(I)$.

Ход выполнения работы

1. Если исследуемая вода мутная, содержит взвешенные вещества, её следует профильтровать. Для этого используют фильтр (мембранный или «синяя лента»).
2. *Визуальное определение.* В цилиндр Несслера, однотипный с теми, в которых приготовлена шкала, наливают 100 мл исследуемой воды. Просматривая сверху на белом фоне, выбирают растворы с тождественной окраской.
3. *Фотометрическое определение.* Исследуемую воду помещают в кювету с толщиной оптического слоя 5 см и фотометрируют при синем светофильтре ($\lambda=436$ нм) по отношению к дистиллированной воде.
4. Величину цветности определяют по калибровочному графику, который находится у лаборанта (см. табл.9.1).
5. Если вода имеет очень большую цветность (более 80 град.), её следует разбавить, снова провести измерение и умножить полученную величину на кратность разбавления.

2. Определение запаха воды

Исходные материалы и оборудование:

1. Природная вода по заданию преподавателя.
2. Мерный цилиндр на 100 мл.
3. Колбы конические с широким горлом вместимостью 150–200 мл.
4. Термометр шкальный 0–100°C.
5. Часовые стёкла или притёртые пробки к колбам.
6. Водяная баня.

Теоретическая часть

Запах воды обусловлен наличием летучих, пахнущих веществ химического или биологического происхождения, которые попадают в неё естественным путём или со сточными водами. Запах воды водоёмов не должен превышать 2-х баллов.

Определение основано на органолептическом исследовании характера и интенсивности запаха воды при 20 и 60°C.

По характеру запах делится на 2 группы:

1. Запахи естественного происхождения (от живущих и отмерших в воде организмов, от влияния мешающих пород или почв и т.п.) находят по классификации, табл. 9.2.

Таблица 9.2

Характер и род запаха	
Характер запаха	Примерный род запаха
Ароматический	Огуречный, цветочный
Болотный	Илистый, тинистый
Гнилостный	Фекальный, сточной воды
Древесный	Мокрой щепы, древесной коры
Землистый	Прелый, свежевспаханной земли, глинистый
Плесневый	Затхлый, застойный
Рыбный	Рыбы, рыбьего жира
Сероводородный	Тухлых яиц
Травянистый	Скошенной травы, сена
Неопределённый	Не подходящий под предыдущие определения

2. Запахи искусственного происхождения (от промышленных выбросов, для питьевой воды – от обработки воды реагентами на станциях водоподготовки и т.п.) называют по соответствующим веществам: хлор-фенольный, камфорный, бензиновый, хлорный и т.п. Интенсивность запаха при 20⁰С и 60⁰С оценивают по 5-ти бальной системе согласно табл. 9.3.

Таблица 9.3

Интенсивность запаха воды, баллы		
Балл	Интенсивность запаха	Качественная характеристика
0	Никакая	Отсутствие ощутимого запаха
1	Очень слабая	Запах, не поддающийся обнаружению потребителем, но обнаруживаемый в лаборатории опытным исследователем
2	Слабая	Запах, не привлекающий внимания потребителя, но обнаруживаемый, если на него обратить внимание
3	Заметная	Запах, легко обнаруживаемый и дающий повод относиться к воде с подозрением
4	Отчётливая	Запах, обращающий на себя внимание и делающий воду непригодной для питья
5	Очень сильная	Запах, настолько сильный, что вода

		становится непригодной для питья
--	--	----------------------------------

Запах следует исследовать в помещении, где воздух не имеет постороннего запаха.

Если запах более 5 баллов и нужно оценить его интенсивность, то определяют запах разбавленной воды при 20⁰С и 60⁰С. Для разбавления готовят воду, лишённую запаха, пропуская водопроводную воду через колонку с активированным грану-лированным углем. Интенсивность запаха количественно выражают пороговой концентрацией при разбавлении водой, лишённой запаха. В колбы, ополоснутые водой без запаха, помещают 200, 100, 65, 50, 40, 33, 25, 20 мл исследуемой воды и доводят объёмы разбавляющей водой до 200 мл. В этом ряду в разных местах дополнительно ставят 2-3 колбы с разбавляющей водой для контроля. Колбы закрывают, начиная с наибольшего разведения, встряхивают и определяют характер и интенсивность запаха. Разведение, в котором обнаруживается запах, будет «пороговым». При анализе сильно загрязнённых вод количество вносимой исследуемой воды можно уменьшить до 16, 8, 4, 2 и 1 мл.

Интенсивность запаха исследуемой воды рассчитывают по формуле:

$$I = 200 / V, \quad (9.1)$$

где V – объём пробы, взятой для приготовления смеси, в которой был обнаружен осязаемый запах, мл.

Ход выполнения работы

В коническую колбу налить 100 мл исследуемой воды, измерить температуру воды и довести температуру до 20⁰С с помощью охлаждения холодной водой из-под крана или нагревания горячей водой. Накрыть колбу часовым стеклом или притёртой пробкой, после этого встряхнуть вращательным движением, открыть горло колбы и, быстро вдохнув, определить характер и интенсивность запаха. Затем колбу снова закрыть, нагреть на водяной бане до 60⁰С и также оценить запах.

3. Определение мутности воды фотометрическим методом

Исходные материалы и оборудование

1. Природная вода по заданию преподавателя.
2. Фотоколориметр любой модели ($\lambda = 530$ нм).
3. Фильтр мембранный (или синяя лента).

4. Калибровочный график в координатах «оптическая плотность – величина мутности, $ЕМ/л$ ».

Теоретическая часть

Мутность воды зависит от тонкодисперсных примесей, обусловленных нерастворимыми или коллоидными неорганическими или органическими веществами различного происхождения. Величину мутности находят, сравнивая с мутностью стандартных суспензий каолина, трепела или формазина. Для этого на фотоэлектроколориметре измеряют интенсивность проходящего света через кювету с исследуемой водой. Фотометрирование проводят при $\lambda = 530$ нм. Калибровочный график в координатах «оптическая плотность раствора – величина единиц мутности по формазину ($ЕМ/л$) получают при концентрациях формазина 2; 4; 8; 16; 32; 40 $ЕМ/л$. При сравнении с мутностью стандартных суспензий формазина для пересчёта используют соотношения: 1 $ЕМ/л = 0,58$ мг/л; 1 мг/л = 1,73 $ЕМ/л$.

При разбавлении пробы величину мутности рассчитывают по формуле

$$X = A \cdot 100 / V, \text{ где} \quad (9.2)$$

A – мутность, найденная по калибровочному графику, мг/л;

V – объём пробы, взятой для анализа, мл;

100 – объём, до которого была разбавлена проба, мл.

Ход выполнения работы

1. *Сравнительную кювету* заполняют водой, приготовленной из *исследуемой воды*, из которой удалены взвешенные и суспензированные частицы фильтрованием через мембранный фильтр или центрифугированием.
2. *Исследуемую воду* помещают в кювету фотоколориметра.
3. Воды с мутностью более 50 мг/л предварительно *перемешивают* и разбавляют дистиллированной водой.
4. Фотометрирование проводят при $\lambda = 530$ нм.

4. Определение прозрачности воды

Исходные материалы и оборудование:

1. Стекланный цилиндр с внутренним диаметром 2,5 см, высотой более 30 см и дном из плоского отшлифованного или оптического стекла. Цилиндр градуирован по высоте со дна, высота градуировки 30 см. В нижней части цилиндра имеется кран для слива воды.
2. Стандартный шрифт с высотой букв 3,5 мм.

Теоретическая часть

Прозрачность (или светопоглощение) воды обусловлена её цветом и мутностью, т.е. содержанием в ней различных окрашенных взвешенных минеральных и органических веществ. Мерой прозрачности служит высота столба воды, при которой можно различить на белой бумаге стандартный шрифт определённого размера и типа. Прозрачность по шрифту выражают в сантиметрах и определяют с точностью 0,5 см.

Ход выполнения работы

1. Исследуемую воду хорошо перемешивают и наливают в цилиндр, который ставят неподвижно над стандартным шрифтом на высоте 4 см.
2. Просматривая шрифт сверху, через столб воды и сливая или доливая исследуемую воду в цилиндр, находят высоту столба, ещё позволяющую читать шрифт. Исследование проводят в хорошо освещённом помещении, но не на прямом свете, на расстоянии 1 м от окна. Измерение повторяют 2–3 раза и за окончательный результат принимают среднее значение.
3. Результаты оформить в виде табл. 9.4.

Таблица 9.4

Результаты анализа органолептических показателей воды

Шифр пробы	Показатели качества воды							
	Цветность		Запах		Мутность			Прозрачность, см
	<i>D</i>	⁰ <i>Ц</i>	При 20°С, балл	При 60°С, балл	<i>D</i>	ЕМ/л	мг/л	

4. Написать отчёт.

Лабораторная работа № 9

«Методы определения химического потребления кислорода в сточных водах»

Цель работы: определить на основе метода бихроматной окисляемости химическое потребление кислорода ХПК как интегральный критерий оценки качества воды, познакомиться с оптическими методами определения ХПК.

Приборы и материалы для определения ХПК бихроматным методом: обратный холодильник, колбы с притёртым горлышком, концентрированная

серная кислота, с известным количеством бихромата калия в присутствии серебряного катализатора, мерная пипетка для титрования солью Мора, электроплитка.

Теоретическая часть

Теоретическим значением химического потребления кислорода (ХПК) называют количество кислорода (или окислителя в расчете на кислород) мгО/л, необходимое для полного окисления содержащихся в пробе органических веществ, при котором углерод, водород, сера, фосфор и другие элементы кроме азота, если они присутствуют в органическом веществе, окисляются до CO_2 , H_2O , P_2O_5 , SCl_3 , а азот превращается в аммонийную соль. При этом кислород, входивший в состав окисляемых органических веществ ОВ, участвует в процессе окисления, а водород этих соединений отдает по 3 атома на каждый атом азота при образовании аммонийной соли.

Химическое потребление кислорода — общая концентрация кислорода, равная количеству бихромата, потребленному растворенными и взвешенными веществами при обработке пробы воды данным окислителем в определенных условиях. В международном стандарте ИСО 6060 представлен метод определения ХПК воды, который применим к большинству вод со значением ХПК выше 30 мгО/дм³. Величины ХПК, например, негской воды составляет от 15 до 41 мгО/ л. Максимальное значение ХПК, которое можно определить в неразбавленной пробе, - 700 мгО/дм³. Метод не применим к высокоминерализованным водам, таким как, морские воды, содержащим (после разбавления) более 2000 мг/дм³ хлорида.

Существуют две реализации стандартного метода определения ХПК: в варианте стандартного арбитражного метода и в виде ускоренного метода, применяемого при ежедневных серийных анализах и дающих, как правило, заниженные результаты по сравнению с арбитражным. Погрешность классических методов определения ХПК составляет 20...40%. Основными критериями для оценки общей загрязненности питьевых, природных и сточных вод органическими соединениями являются кроме ХПК биохимическое потребление кислорода (БПК) и величина общего органического углерода (ООУ). Показатель ХПК характеризует общее содержание в воде восстановителей, реагирующих с сильными окислителями, при этом наиболее эффективным окислителем, удобным для применения, является бихромат калия.

Бихроматный метод

Бихроматный метод определения ХПК заключается в нагревании с обратным холодильником испытуемой пробы в концентрированной серной кислоте с известным количеством бихромата калия в присутствии серебряного катализатора в течение определенного промежутка времени. Затем проводят титрование остатка бихромата калия солью Мора и рассчитывают значение ХПК по количеству восстановленного бихромата. ХПК воды, определенное бихроматным методом, можно считать приблизительной мерой теоретического потребления кислорода. Степень, с которой аналитические результаты приближаются к теоретическому значению, зависит в основном от того, насколько полным было окисление. Так как большое число органических соединений окисляется на 90... 100%, а в водах, где эти соединения преобладают, городские сточные воды, ХПК, определяемое бихроматным методом является реальной мерой теоретического потребления кислорода.

Для других вод, содержащих большие количества определенных веществ, слабо окисляемых в условиях опыта, значение ХПК является слабой мерой теоретического потребления кислорода. То же самое можно сказать и о некоторых промышленных стоках. Таким образом, значение ХПК зависит от состава исследуемой воды. Об этом необходимо помнить при рассмотрении результатов, полученных методом, определенным в международном стандарте ИСО 6060. Значение ХПК бытовых сточных вод, определенное бихроматным методом, составляет обычно 200 - 400 мгО/дм³. ХПК природных вод (большинство речных и озерных вод) находится на уровне выше 10 мгО/дм³. Предельно-допустимые значения ХПК для питьевых вод централизованного водоснабжения 15 мгО/дм³, для рыбохозяйственных водоемов 30 мгО/дм³.

Для вычисления углерода, содержащегося в ОВ, надо величину бихроматной окисляемости в мгО/ дм³ умножить на коэффициент 0,375 (т.е. отношение эквивалентов углерода кислорода, равное 3/8), а для вычисления ОВ — на коэффициент 0,75. Для вод с большим содержанием гумусовых веществ количественной характеристикой ОВ может служить их окраска, которая измеряется имитационной платиново-кобальтовой шкалой в градусах цветности. ХПК как метод в силу своей относительной простоты не требует использования сложной аппаратуры. Однако на сегодня имеются варианты и сложного аппаратного оформления — так называемые ХПК-метры. Этот метод находит самое широкое применение при определении суммарного содержания органических соединений в воде. Вместе с тем метод ХПК не может претендовать на универсальность, поскольку не все загрязнители могут окисляться бихроматом калия. К таким веществам

относятся, например, бензол, фенол, толуол, пиридин и другие ароматические соединения, поэтому наряду с ХПК используются и другие унифицированные методы, такие, как определение степени загрязненности воды по *общему и органическому углероду*, а также *косвенные оптические* методы.

В целом ряде исследований изучена корреляция между показателями биологического потребления кислорода БПК, общего потребления кислорода ОПК, содержанием общего органического углерода ООУ и ХПК, определяемого бихроматным или перманганатным методом. Так, например, при анализе вод с величиной ХПК 2,6...127,0 мгО/дм³ и ООУ в Интервале значений 0,9...38 мгС/дм³, соотношение ХПК и ООУ в фильтрате колебалось в интервале 2,55...3,92, а регрессионная зависимость, связывающая величину ООУ со значением ХПК:

$$\text{ХПК} = 150,5 + 1,53.$$

Коэффициент корреляции регрессионного соотношения для производственных сточных вод составил 0,72. Определение растворенного органического углерода (ООУ) в природных и сточных водах возможно методом инверсной вольтамперометрии. Для конкретных объектов возможно установление зависимости между величинами ООУ, ХПК и БПК. Значение величин ООУ и ОПК позволяет быстро и с достаточной достоверностью рассчитывать БПК сточных вод по корреляционным формулам с использованием ускоренного метода определения ХПК, но универсальностью для разных объектов они не обладают.

Ускоренный метод определения ХПК сточных вод

Главная особенность ускоренного метода определения ХПК - повышенная концентрация серной кислоты. Нагревание извне не требуется, температура повышается за счет тепла, выделяющегося при смешении воды с концентрированной серной кислотой. Если ХПК 50-500 мг/л, отбирают 5 мл пробы, если ХПК ниже 50 мг/л, этот метод применять нельзя.

Ход выполнения работы

20 мл пробы поместить в круглодонную колбу на 300 мл, прибавить 10 мл бихромата калия (0,02-0,1 н), осторожно 30 мл конц. серной кислоты, 0,3-0,4 г сульфата серебра. Вставить в колбу обратный холодильник. Содержимое колбы нагреть до слабого кипения и кипятить 2 часа. После кипячения колбу охладить и перенести ее содержимое в коническую колбу на 500 мл, обмыв стенки круглодонной колбы и холодильник дистиллированной водой. Общий объем раствора в конечном итоге не

должен превышать 300 мл. Добавив 5 капель ферроина или 10 капель N-фенилантраниловой кислоты, титровать солью Мора.

Рекомендуется проводить холостой опыт, заменив образец пробы дистиллированной водой. Опыт подразумевает применение всех процедур анализа, включая кипячение.

Приготовление раствора индикатора

1. Ферроин

1,485 г 1,10-фенантролина растворить в 100 мл воды и добавить в раствор 0,695 FeSO₄ 7H₂O.

2. N-фенилантраниловая кислота

0,25г кислоты растворить в 12 мл 0,1н NaOH. Раствор разбавить до 250 мл. Однако при этом следует делать поправку на хлорид, так как на 1мг хлоридов расходуется 0,23 мг атомарного кислорода. Природные воды обычно содержат только легкоокисляемые соединения.

Расчет. Химическое поглощение кислорода (ХПК), выраженное в миллиграммах кислорода на 1 л воды, вычисляют по формуле

$$\text{ХПК} = ((W1 - W2) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000) / V, \text{ где}$$

W1 - объем раствора соли Мора, использованного на титрование анализируемой пробы;

W2 - объем раствора соли Мора, использованного на титрование холостой пробы;

N - нормальность раствора соли Мора, установленная по бихромату;

V - объем пробы.

8 - эквивалент кислорода

Однако метод ХПК обладает рядом серьезных недостатков, в частности, связанных с длительностью аналитической процедуры, образованием токсичных отходов и сложностью создания автоматических анализаторов ХПК на его основе. Поэтому косвенные оптические экспресс-методы определения ХПК тоже оказываются востребованными.

Контрольные вопросы

1. Что понимается под теоретическим значением ХПК?
2. В чем суть бихроматного метода определения ХПК?
3. Какова погрешность классических методов определения ХПК?
4. Какие вещества в исследуемых пробах препятствуют корректному определению ХПК?
5. Чем бихроматный метод определения ХПК отличается от ускоренного?

Лабораторная работа №10

«Фотометрическое определение железа (II), (III) с сульфосалициловой кислотой в природных, питьевых, сточных водах»

Цель работы: Провести фотометрическое определение содержания железа (II), (III) в пробах воды. Приобрести навыки построения калибровочных графиков на железо (II), (III) при различных длин волн.

Фотометрические методы анализа благодаря низкому пределу обнаружения используются для определения низких значений концентраций примесей в природных, питьевых, сточных водах.

Например, в питьевой воде фотометрическим методом определяют содержание алюминия, никеля, свинца, железа, марганца, меди, цинка, нитритов, нормируемых по их влиянию на токсикологические и органолептические свойства воды. В соответствии с ГОСТ 2874-82 содержание железа $Fe^{2+}; +3$ в питьевой воде не должна превышать 0,3 мг/л. 1.

Сущность метода

В основе метода лежит реакция комплексообразования между ионами железа и 5-моносальфосалициловой кислотой с образованием $Fe(SSal)_n$, где $n=1,2$ или 3.

Состав комплексов зависит от pH раствора. При $pH=1,8-2,5$ с ионами Fe^{3+} образуется комплексный катион $[Fe(SSal)]^+$, окрашенный в красно-фиолетовый цвет, максимум светопоглощения 510 нм. Сульфосалициловая кислота образует в аммиачном растворе окрашенные в желтый цвет комплексные соединения как с ионами Fe^{2+} , так и с ионами Fe^{3+} . Максимум светопоглощения комплексов в интервале $pH=8-11,5$ лежит в области 400-430 нм. При $pH=8-11,5$ образуются трисульфосалицилаты $[Fe(SSal)_3]^{3-}$. При $pH>12$ сульфосалицилаты железа разлагаются с образованием осадка основных солей и гидроксидов.

Сульфосалицилатный метод можно применять для определения железа в присутствии многих анионов, таких как фосфаты, хлориды, фториды, которые мешают определению железа роданидным методом. Катионы, образующие комплексные соединения с сульфосалициловой кислотой (Al^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}), затрудняют определение железа. Присутствие в растворе окислителей и восстановителей нежелательно. Предел обнаружения железа 0,1 мг/л. 2.

Экспериментальная часть

Реактивы и приборы

- Сульфосалициловая кислота, ч.д.а., 20% раствор;
- Аммиак, ч.д.а., 10% раствор;
- Соляная кислота, ч.д.а., раствор 3:2;
- Железо-аммонийные квасцы, х.ч.,

основной стандартный раствор содержит 0,1 мг железа в 1 мл (приготовление основного стандартного раствора соли железа (III): навеску 0,864 г железо-аммонийных квасцов растворяют в воде, предварительно подкисленной 5 мл серной кислоты (1,84 г/см³) и доводят объем раствора до 1 л. Концентрация железа (III) 0,1 мг/мл. Рабочий стандартный раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного раствора в 10 раз);

- Хлорид аммония, ч.д.а, 2М раствор;
 - Фотоколориметр (КФК-2; КФК-3);
- кварцевые кюветы на 3 и 5 см;
- Мерные колбы на 100 мл;
 - Мерные пипетки на 5, 10, 25 мл.

Определение суммарного содержания ионов железа (II) и железа (III)

Построение калибровочного графика В мерные колбы на 100 мл вводят 1, 2, 4, 6, 8, 10 мл рабочего стандартного раствора соли железа, доводят рН раствора до 6-8, добавляя 10% раствор аммиака (контроль рН по универсальной индикаторной бумаге). Затем приливают 2 мл 2М раствора хлорида аммония, 2 мл 20% раствора сульфосалициловой кислоты, 2 мл 10% раствора аммиака. После добавления каждого реактива содержимое колб перемешивают, затем доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают и через 15 мин фотометрируют при $\lambda=400-430$ нм в кюветах с толщиной оптического слоя 5 см по отношению к дистиллированной воде, обработанной как стандартные растворы.

Калибровочный график строят в координатах: оптическая плотность (D) – содержание железа (С); мг/л.

Выполнение анализа

Из тщательно перемешанной пробы анализируемой воды отбирают 10-25 мл (содержание железа не более 1мг/л). Если содержание железа выше, пробу необходимо разбавить. Отобранный аликвотный объем переносят в мерную колбу на 100мл. Далее добавляют реактивы и проводят измерения как описано при построении калибровочного графика. По калибровочному графику находят содержание железа, соответствующее измеренной оптической плотности раствора. Содержание железа (общего) в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:

$$C(\text{Fe}_{\text{общ}}) = C_{\text{гр.}} \cdot V_{\text{кол.}} / V_{\text{пр.}}, \text{ мг/л (1)}$$

где $C(\text{Fe}_{\text{общ}})$ – содержание железа (общего) в анализируемом растворе, мг/л;
 $C_{\text{гр.}}$ – содержание железа, найденное по калибровочному графику, мг/л;
 $V_{\text{пр.}}$ – объем раствора, взятый на фотометрирование, мл;
 $V_{\text{кол.}}$ – объем мерной колбы при разбавлении.

Определение содержания ионов железа (III)

Построение калибровочного графика В мерные колбы на 100 мл вводят 1, 2, 4, 6, 8, 10 мл рабочего стандартного раствора железа (III), добавляют по каплям 10% раствор аммиака до $\text{pH}=6$ (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Затем вводят 0,2 мл раствора соляной кислоты, 5 мл 20% раствора сульфосалициловой кислоты, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают содержимое колбы и через 10 мин. измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 510$ нм в кювете с толщиной слоя 3 см. По полученным данным строят калибровочный график зависимости оптической плотности растворов от содержания ионов железа (III).

Выполнение анализа

Аликвотный объем анализируемой воды 25-50 мл помещают в мерную колбу на 100 мл (при содержании железа не более 1 мг/л). Если концентрация железа выше, пробу необходимо разбавить так, чтобы значение содержания железа укладывалось в калибровочный график. К объему раствора в мерной колбе добавляют, если необходимо, раствор аммиака или соляной кислоты до $\text{pH}=6$ (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Добавляют 0,2 мл раствора соляной кислоты, 5 мл 20% раствора сульфосалициловой кислоты, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность.

По калибровочному графику находят содержание железа (III) в фотометрируемом объеме. Содержание железа (III) в пробе рассчитывают по формуле (1).

Контрольные вопросы и задания

1. Обоснуйте влияние pH -среды на образование комплекса ионов железа (II), (III) с сульфосалициловой кислотой. Как зависит максимум поглощения от состава комплекса?
2. Способы построения калибровочного графика. Какая зависимость должна прослеживаться при построении калибровочного графика?
3. Что называется «холостым» пробоем в фотометрическом анализе? Что необходимо сделать, если содержание железа в пробе воды более 1 мг/л, и наоборот, содержание железа менее 0,1 мг/л? Ответ обоснуйте.

4. Как влияет разбавление или концентрирование пробы воды, взятой на анализ, для проведения расчетов по экспериментальным данным?

5. Какое влияние на организм человека могут оказывать ионы железа в питьевой воде, если содержание превышает 0,3 мг/л?

Лабораторная работа №11

«Определение содержания сульфатов в пробах природных и очищенных сточных вод титрованием солью свинца в присутствии дитизона»

Цель работы: Провести титриметрическим методом определение сульфат ионов в пробах воды. Экспресс-анализ на повышенное содержание сульфатов в воде.

Настоящая методика используется для определения титриметрическим методом в пробах природных и сточных вод массовой концентрации сульфатов в диапазоне от 50 до 300 мг/дм³ без разбавления и концентрирования пробы. Если массовая концентрация сульфатов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление таким образом, чтобы концентрация сульфатов соответствовала регламентированному диапазону. Если массовая концентрация сульфатов в анализируемой пробе меньше 50 мг/дм³, следует применять другой метод определения. Определению мешают окрашенные и взвешенные вещества, а также катионы, способные реагировать с дитизоном.

Сущность метода

Титриметрический метод определения массовой концентрации сульфатов основан на способности сульфатных ионов образовывать с ионами свинца нерастворимый осадок $PbSO_4$. В точке эквивалентности избыток ионов свинца реагирует с дитизоном с образованием комплексного соединения. При этом окраска раствора изменяется из сине-зеленой в красно-фиолетовую.

Экспериментальная часть

Реактивы, химическая посуда и оборудование

- Нитрат свинца, х.ч., 0,02 N раствор (навеску нитрата свинца массой 3,31 г переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в дистиллированной воде, доводят до метки водой, перемешивают. Хранят в темной, плотно закрытой склянке не более 6 месяцев);

- Сульфат калия, х.ч., 0,02 N стандартный раствор (навеску сульфата калия массой 0,436 г, предварительно высушенную в течение 2 часов при 105-110 °С, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Хранят в плотно закрытой стеклянной или полиэтиленовой посуде);

- Дитизон, ч.д.а. (0,1 г дитизона растирают в фарфоровой ступке с 5 г бензойной кислоты. Хранят в темной, плотно закрытой склянке);

- Спирт этиловый ГОСТ 18300 или ацетон ГОСТ 2603;

- Катионит сильноокислотный КУ-2; ГОСТ 20298;

- Мерные колбы на 250 мл;

- Мерные пипетки на 5, 10, 25 мл;

- Конические колбы; бюретки на 25 мл.

Определение коэффициента молярности нитрата свинца (поправочный коэффициент) Отбирают пипеткой 10 мл раствора сульфата калия в коническую колбу, прибавляют тройной объем этилового спирта или ацетона и индикатора (дитизона) в таком количестве, чтобы раствор был синезеленого цвета. Пробу титруют раствором нитрата свинца при постоянном перемешивании до перехода окраски раствора в красно-фиолетовую, не исчезающую при стоянии. Повторяют титрование и при отсутствии расхождения в объемах титранта более 0,02 см³ за результат титрования принимают среднее арифметическое. Коэффициент определяют по формуле:

$$K = \frac{m(K_2SO_4) \cdot 4 \cdot V(K_2SO_4)}{M(1/zK_2SO_4) \cdot V(Pb(NO_3)_2) \cdot C(1/zPb(NO_3)_2)}, \quad (1)$$

$$K = \frac{0,4357 \cdot 4 \cdot 10}{87,12 \cdot V(Pb(NO_3)_2) \cdot 0,02} \quad (2)$$

где $m(K_2SO_4)$ – навеска сульфата калия, содержащаяся в 250 см³ раствора, г;

$M(1/zK_2SO_4)$ – молярная масса эквивалента сульфата калия, г/моль;
 $V(K_2SO_4)$ – объем раствора K_2SO_4 , взятый для определения коэффициента, см³;

$V(Pb(NO_3)_2)$ – объем раствора $Pb(NO_3)_2$, пошедший на титрование сульфата калия, см³;

$C(1/zPb(NO_3)_2)$ – молярная концентрация эквивалента $Pb(NO_3)_2$, моль/дм³.

Подготовка пробы воды к выполнению измерений, устранение мешающих влияний

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы. Для удаления мешающих катионов, способных реагировать с дитизоном, пробу воды пропускают через колонку с катионитом КУ-2 в Н⁺-форме. Смола КУ-2 предварительно регенерируют соляной кислотой с молярной концентрацией 4 моль/дм³, и отмывают дистиллированной водой по жесткости и хлоридам.

Выполнение анализа

Отбирают пробу и пропускают ее через катионит КУ-2 в Н⁺-форме. Первую порцию воды, прошедшую через колонку (25-30 мл), отбрасывают. Затем пипеткой отбирают 10-20 мл профильтрованной воды в коническую колбу, прибавляют 3-х кратное количество ацетона или спирта, добавляют индикатор (дитизон) в таком количестве, чтобы раствор приобрел сине-зеленый цвет. Пробу титруют раствором нитрата свинца при постоянном перемешивании до перехода раствора в красно-фиолетовую окраску. Вблизи точки эквивалентности раствор нитрата свинца следует прибавлять по одной капле, интенсивно встряхивая смесь, до тех пор, пока перестанет возвращаться синяя окраска раствора. Массовую концентрацию сульфатов в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле:

$$C_x = \frac{48,03 \cdot V(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) \cdot 0,02 \cdot K \cdot 1000}{V(\text{пробы})}$$

где C_x – массовая концентрация сульфатов в воде, мг/дм³ ;

$V(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$ – объем раствора нитрата свинца, израсходованного на титрование, см³ ;

$V(\text{пробы})$ – объем пробы, взятый для титрования после катионирования, см³ ;

0,02 – молярная концентрация эквивалента $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, моль/дм³ ;

48,03 – молярная масса эквивалента сульфат-иона, г/моль;

K – коэффициент молярности (поправочный коэффициент).

Экспресс-анализ на повышенное содержание сульфатов в воде

Повышенное содержание сульфатов в водах ухудшает органолептические свойства воды и оказывает вредное воздействие на организм человека. Экспресс-анализ на повышенное содержание сульфатов в воде может быть проведен визуально по количеству осадка сульфата бария, выпавшего при добавлении 3 капель 10% раствора BaCl_2 в пробирку с 5 мл пробы воды. При визуальном определении содержание сульфатов дает:

- отсутствие мути – 5 мг/л;
- слабая муть, появляющаяся через несколько минут – 5-10 мг/л;
- слабая муть, появляющаяся сразу – 10-100 мг/л;
- сильная муть, быстро оседающая – 100-150 мг/л.

Контрольные вопросы и задания

1. Какую роль выполняет дитизон при определении сульфатов в воде титриметрическим методом? Ответ обоснуйте.
2. Как устраняется мешающее влияние катионов, которые могут быть в пробе воды? Какие катионы могут реагировать с дитизоном?
3. Альтернативные физико-химические методы анализа по определению содержания сульфатов в воде. Диапазон определения.
4. Какие существуют нормативы на содержание сульфатов в питьевой воде, природных и сточных водах?
5. Какое влияние на организм человека могут оказывать сульфат ионы в питьевой воде при повышенном их содержании

Лабораторная работа № 12

Определение содержания тяжелых металлов и мышьяка в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах

Цель работы: овладеть методикой определения содержания тяжелых металлов и мышьяка в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах.

Определение содержания тяжелых металлов и мышьяка в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах проводят с использованием одного из следующих методов:

- атомно-абсорбционной спектрометрии;
- атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой;
- масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой;
- рентгенофлуоресцентной спектрометрии.

Процедура анализа содержания тяжелых металлов и мышьяка в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах состоит из следующих основных этапов:

1. Отбор пробы для определения остаточных пестицидов, тяжелых металлов и мышьяка.

2. Подготовка пробы.
 3. Определение концентрации тяжелых металлов и мышьяка в испытуемых пробах.
 4. Определение соответствия сырья допустимым нормам.
- Использованная методика должна быть валидирована.

Порядок отбора проб

При отборе проб лекарственного растительного сырья и лекарственных растительных препаратов руководствуются требованиями ОФС «Отбор проб лекарственного растительного сырья и лекарственных растительных препаратов».

Отбор проб для проведения испытаний осуществляют в соответствии с условиями, исключающими дополнительное загрязнение сырья.

Подготовка лабораторной посуды включает следующие последовательные этапы: обычная мойка посуды с раствором моющего средства, тщательное ополаскивание проточной водой питьевой, затем замачивание в 1 % растворе натрия гидроксида и водорода пероксида, ополаскивание проточной водой питьевой с последующим замачиванием в течение 1 ч в 10 % растворе хлористоводородной кислоты, либо посуду обрабатывают 1 % раствором азотной кислоты, ополаскивание деионизированной водой 3-4 раза (вода для хроматографии), сушка.

Приготовление стандартных растворов тяжелых металлов осуществляют в лабораторных условиях или используют готовые растворы стандартных образцов отечественного или импортного производства. Приготовление стандартных растворов проводят в соответствии с нормативной документацией: свинца и кадмия – по ГОСТ 30178-96, ртути – по ГОСТ 26927-86. Стандартные растворы необходимой концентрации готовят с использованием ГСО. Допускается использование готовых коммерческих растворов с гарантированной концентрацией элементов 1000 мкг/см³ на азотной или хлористоводородной кислоте с массовой долей кислоты не менее 1 %. Промежуточные стандартные растворы элементов готовят разбавлением тем же раствором кислоты, что и растворы проб.

Подготовка проб к анализу

Пробоподготовка включает в себя предварительное измельчение объединенной пробы с целью приготовления однородного образца и взятия аналитической пробы (двух параллельных навесок), деструкцию органической матрицы для перевода ионов металлов в раствор.

При отборе проб следует избегать контакта лекарственного растительного сырья и препаратов с предметами, содержащими определяемые металлы. Загрязнение лабораторной посуды железом, хромом и никелем

может происходить при контакте с нержавеющей сталью, свинцом – с резиной, кадмием – с некоторыми видами пластмасс. Эти загрязнения контрольным опытом не учитываются и могут давать заметное завышение результатов.

Пробу сырья предварительно измельчают с помощью ножа или ножниц, затем в специальных лабораторных дробилках или мельницах-измельчителях и просеивают сквозь сито с диаметром отверстий 1 мм (ОФС «Оборудование»). Лекарственные растительные препараты, расфасованные в пакки, дополнительно измельчают и просеивают сквозь сито с диаметром отверстий 1 мм.

Лекарственные растительные препараты, расфасованные в фильтр-пакеты, дополнительно измельчают в кофемолке и просеивают сквозь сито с диаметром отверстий 1 мм.

Для дальнейшей подготовки к анализу рекомендуется использовать два метода подготовки пробы:

- сухая минерализация (через сульфатную золу);
- мокрая минерализация (разложение пробы в смеси неорганических кислот, протекающее под воздействием микроволн).

Пробоподготовка сырья и препаратов к анализу заключается в деструкции органической основы пробы методами «сухой» (термической) минерализации, «мокрой» (кислотной) минерализации с последующим растворением остатка в водных растворах кислот или кислотной экстракции (неполной минерализации). При недостаточной чувствительности проводят концентрирование токсичных элементов с последующим атомно-абсорбционным определением их в органических растворах.

Метод «сухой» минерализации основан на полном разложении органических веществ путем сжигания анализируемой пробы в муфельной печи при контролируемом температурном режиме.

Метод «мокрой» минерализации основан на полном разложении органических веществ пробы при нагревании в смеси концентрированных кислот. Проведение «мокрой» минерализации возможно в открытых системах (колбах Кьельдаля, стеклянных стаканах) либо в закрытых системах (например, автоклав, СВЧ-печь).

Метод пробоподготовки лекарственного растительного сырья и препаратов к анализу выбирают в соответствии с аппаратным оснащением аналитической лаборатории. Для арбитражного контроля используют метод «мокрой» минерализации.

Метод 1а («сухая» минерализация)

Около 2,5 г (точная навеска) испытуемого лекарственного растительного сырья или препарата помещают в фарфоровый, стеклоуглеродный, кварцевый и др. тигель и ставят в холодную муфельную печь. Озоление образцов проводят постепенно, поднимая температуру печи на 50°C каждые 30 мин (во избежание воспламенения) до 480°C, выдерживают в печи до полного озоления образца. После охлаждения пробу переносят во фторопластовый стакан, прибавляют 5 мл азотной кислоты концентрированной, свободной от свинца и кадмия, и оставляют на ночь. Затем нагревают пробу на электрической плитке и выпаривают до сухого остатка, после чего добавляют 1 мл фтористоводородной кислоты концентрированной и при сильном нагреве выпаривают досуха. Остаток охлаждают и обрабатывают 10 мл хлористоводородной кислоты разведенной (1:1) и упаривают до «влажных солей». Остаток доводят 2,5 % раствором хлористоводородной кислоты до объема 10 мл.

Параллельно проводят холостой опыт.

Метод 16 («сухая» минерализация)

Около 0,5 г (точная навеска) испытуемого лекарственного растительного сырья или препарата помещают в тигель (из стеклоуглерода марки С-200, разрешается использование кварцевых и платиновых тиглей, фарфоровых с неповрежденной внутренней поверхностью) смачивают 0,5 мл серной кислотой концентрированной и осторожно нагревают на пламени газовой горелки, электрической плитке и др. до полного обугливания. Затем тигель охлаждают до комнатной температуры и добавляют к его содержимому 1 мл азотной кислоты концентрированной и 5 капель серной кислоты концентрированной. После этого осторожно нагревают на электрической плитке до исчезновения бурых паров, избегая разбрызгиваний, потом усиливают нагрев до исчезновения плотных белых паров. Закончив данные операции, тигель помещают в муфельную печь и прокаливают при температуре около 600°C до получения зольного остатка. Охладив тигель до комнатной температуры, к его содержимому добавляют 4 мл 6 М раствора хлористоводородной кислоты, закрывают крышкой и нагревают на кипящей водяной бане 15 мин. Затем крышку снимают и осторожно упаривают содержимое тигля до «влажных солей», после чего добавляют 1 каплю серной кислоты концентрированной и 5 мл горячей воды и нагревают в течение 2 мин. Полученный остаток количественно (трехкратно) переносят небольшими порциями при помощи воды для хроматографии в мерную колбу вместимостью 25 мл, фильтруя через беззольный фильтр «белая лента», и доводят водой для хроматографии до метки и перемешивают.

Метод 2а («мокрая» минерализация)

Около 1 г испытуемого лекарственного растительного сырья или препарата (точная навеска) помещают в колбу Кьельдаля вместимостью 100 мл, добавляют 7 мл азотной кислоты концентрированной, перемешивают до полного смачивания пробы. После этого к содержимому добавляют 4 мл хлорной кислоты концентрированной и перемешивают. Колбу закрепляют под углом 45° на песчаной бане, осторожно нагревают до появления бурых паров азота оксида и нагрев отключают. После полного прекращения выделения бурых паров температуру повышают до появления плотных белых паров и получения кислотного остатка 1-2 мл, колбу снимают с песчаной бани, охлаждают и количественно при помощи воды для хроматографии переносят ее содержимое в мерную колбу вместимостью 50 или 100 мл.

Метод 2б («мокрая» минерализация)

Около 0,5 г испытуемого лекарственного растительного сырья или препарата (точная навеска) помещают в стеклянный стакан, вместимостью 50 мл, смачивают водой, приливают 6 мл серной кислоты концентрированной и 3 мл азотной кислоты концентрированной. Перемешивают, стакан накрывают крышкой из стеклоуглерода и оставляют в водяной бане на сутки при температуре около 10 – 20 °С, затем переносят на водяную баню и нагревают при температуре 50 – 60 °С в течение 2 ч. После этого стакан охлаждают до комнатной температуры, снимают крышки из стеклоуглерода и добавляют 5 мл 5 % раствора аммония персульфата. Смесь перемешивают и оставляют стакан на ночь при комнатной температуре. На следующий день содержимое стакана переносят в колбу вместимостью 200 мл или 250 мл и проводят дальнейшее определение на наличие ртути.

Метод 2в («мокрая» минерализация)

Около 1 г лекарственного растительного сырья или препарата (точная навеска) помещают во фторопластовый стакан металлического тубуса, смачивают 6 мл смеси кислот серной концентрированной и азотной концентрированной в соотношении 1:5. Стакан, закрытый фторопластовой крышкой, помещают в металлический тубус. Металлический тубус закрывают, помещают в сушильный шкаф, нагревают до 100°С и выдерживают при этой температуре 4 ч. Далее автоклав вынимают, охлаждают, вскрывают и количественно переносят содержимое фторопластового стакана в колбу вместимостью 200 мл или 250 мл и проводят определение ртути. Кислотный остаток составляет 1-1,5 мл.

Допускается проведение пробоподготовки с использованием систем для минерализации проб (микроволновые, автоклавные и т.д.) с аттестацией по стандартным образцам.

Проведение измерений

Измерения проводят различными вариантами метода атомно-абсорбционной спектрометрии с разными способами атомизации пробы (ОФС «Атомно-эмиссионная и атомно-абсорбционная спектрометрия»). Чувствительность измерения в атомно-абсорбционном анализе для пламенного метода составляет 0,01-10 мкг/мл, для непламенных – 0,0001-0,1 мкг/мл. Ртуть определяют методом атомно-абсорбционной спектрометрии с применением техники «холодных паров».

Анализ проб на содержание свинца и кадмия осуществляют пламенным вариантом (таблица 1), с использованием электротермического атомизатора (таблица 2); ртути – на ртутном анализаторе или с использованием ртутно-гидридной приставки к атомно-абсорбционному спектрометру в соответствии с условиями анализа элементов (таблица 1).

Таблица 1 – Ориентировочные параметры определения тяжелых металлов методом атомно-абсорбционной спектрометрии (пламенный вариант)

Металл	Длина волны, нм	Ширина щели, нм	Тип пламени	Чувствительность, мкг/мл
кадмий	228,8	0,3	В - А	0,025
свинец	283,3	0,4	В - А	0,50
ртуть	253,7	0,7	"холодный пар"	0,002

Примечание: тип пламени: В - воздух, А – ацетилен в соответствии с требованиями инструкции по эксплуатации фирмы изготовителя.

Стадия высушивания зависит от кислотного, органического, минерального состава пробы и конструктивных особенностей прибора.

Таблица 2 – Ориентировочные параметры определения тяжелых металлов методом атомно-абсорбционной спектрометрии (электротермический вариант) с использованием графитовой кюветы и кюветы с пластиной (платформой)

Металл	Длина волны, нм	Ток лампы, мА	Ширина щели, нм	Стадия озоления			Стадия атомизации			
				Т°С	t _{сек.}	ГАЗ	Т°С	t _{сек.}	ГАЗ	t _{инт}
кадмий	228,8	3,5-4,0	0,20	400-600	15-25	4	1300-1700	5	0	5
кадмий*	228,8	3,5-4,0	0,20	700-900	15-25	4	1400-1900	5	0	5

Металл	Длина волны, нм	Ток лампы, мА	Ширина щели, нм	Стадия озоления			Стадия атомизации			
				Т°С	t _{сек.}	ГАЗ	Т°С	t _{сек.}	ГАЗ	t _{инт}
свинец	283,3	4.0-4,5	0,20	600-800	15-25	4	1600-2000	5	0	5
свинец*	283,3	4.0-4,5	0,20	800-1000	15-25	4	1700-2200	5	0	5

Примечание: Т° С - температура озоления; t_{сек.} - время озоления, атомизации; ГАЗ- расход инертного газа; t_{инт} - время интегрирования.

Стадия отжига – температура - 2600 °С, время - 3 секунды ГАЗ-4

* с использованием кюветы с пластиной (платформой)

Обработку полученного аналитического сигнала осуществляют по высоте пика – для ртути; по высоте или площади пика – для кадмия и свинца.

Параметры определения тяжелых металлов со стадиями высушивания, озоления, атомизации исследуемых проб отрабатываются для конкретных приборов в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Для уменьшения влияния минерального состава лекарственного растительного сырья или препарата на исследуемые элементы используют:

1. Кювету с пластиной (платформой).
2. Модификаторы матрицы.

Подготовку атомно-абсорбционного спектрометра к работе осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. Особенности измерения низких концентраций элементов проводят в соответствии с требованиями инструкции по эксплуатации прибора.

Достоверность полученных результатов необходимо проверять методом «добавок» (или стандартного сложения).

Результатом измерений является величина атомного поглощения или эмиссии элемента, полученная в абсорбционном или эмиссионном режиме с доверительной вероятностью Р=0,95.

Обработка результатов измерений и определение соответствия тяжелых металлов в сырье допустимым нормам

Обработку результатов проводят с использованием компьютерных программ. При ручной обработке данных строят график зависимости абсорбции от концентрации. Допускается применять линейную, кусочно-линейную или сглаженную нелинейную аппроксимацию градуировочной функции. Для каждой малой серии измерений при построении графика используют средние арифметические значения абсорбции стандартных растворов сравнения, полученные в двух градуировках (до и после проведения измерений абсорбции испытуемых растворов) и исправленные на значение смещения нулевой ли-

нии. По графику определяют концентрацию элемента в испытуемых и контрольных растворах. Значения концентрации более низкие, чем достигнутый предел обнаружения, считается равным нулю. В расчетах используют среднее арифметическое значение двух параллельных измерений.

Результаты определения содержания тяжелых металлов в испытуемом образце (С) следует считать как среднее арифметическое двух параллельных определений с точностью до 0,001 мкг.

Расчет содержания металла в испытуемом сырье проводят по формуле:

$$C = \frac{C_x * V}{m} - C_K * V_K$$

где: С – концентрация металла в сырье, в мкг/г;

C_x – концентрация металла в испытуемом растворе, в мкг/мл;

V – разведение, в миллилитрах;

C_K – концентрация металла в контрольном опыте, в мкг/мл;

V_K – объем контрольной пробы, в миллилитрах;

m – навеска сырья, в граммах.

Возможные значения систематической погрешности измерений массовой доли тяжелых металлов в любой пробе при допускаемых методикой изменения влияющих факторов не превышают $\pm 0,1$ m.

Предельно допустимое содержание тяжелых металлов не должно превышать значений, приведенных в таблице 3.

Таблица 3

Предельно допустимое содержание тяжелых металлов и мышьяка в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах

Металлы	Предельно допустимое содержание, мг/кг
Свинец	6,0
Кадмий	1,0
Ртуть	0,1
Мышьяк	0,5

Примечание – В соответствии с требованиями безопасности, принятыми в Российской Федерации.

МОНИТОРИНГ СОСТОЯНИЯ ПОЧВ

Лабораторная работа №13 Оценка загрязненности почв фтористыми соединениями

Цель работы: овладеть методикой оценкой загрязненности почв фтористыми соединениями.

Содержание фтора в земной коре невелико – $2,7 \cdot 10^{-2} \%$. Он встречается в природе чаще всего в виде плавикового шпата и селлаита, содержится в фосфорите и апатите. Его источником также являются атмосферные осадки, в которые он попадает с почвенной пылью, продуктами горения топлива и из кислых вулканических дымов. Повышенное содержание фтора может быть связано с переносом от предприятий стекольной и химической промышленности, рудообогатительных фабрик.

Повышенные количества фтора в пище и воде у людей могут привести к нарушению функции щитовидной железы, заболеваниям зубов – флюорозу. Недостаток фтора приводит к развитию кариеса. У некоторых организмов наблюдается деформация костей, их хрупкость и переломы.

Содержание водорастворимого фтора в почвах лимитируется. Его предельно допустимая концентрация равна 2,8 мг/кг почвы.

Задание

В табл. 1 представлены данные о распределении по территории г. Ростов-н/Д содержания фтора в верхнем горизонте почв, в корнях и стеблях растений.

Таблица 1 –

Содержание фторидов в почве и растениях в районе стекольного завода г. Ростова-на-Дону

Расстояние от источника, км	Направление от источника	Содержание фтора в почвах, мг/кг		Содержание валового фтора в растениях, мг/кг	
		водорастворимого	валового	в корнях	в стеблях
0,5	юг	15,0	155	450	160
1,0		8,0	151	280	120
2,0		5,2	130	260	100
5,0		2,2	83	118	70
10,0		2,0	19	103	40
20,0		1,9	14	104	35

0,5	восток	17,0	210	670	210
1,0		15,0	196	430	180
2,0		5,1	101	250	100
5,0		4,0	70	165	81
10,0		2,5	70	124	55
20,0		2,0	40	110	40
0,5	запад	14,0	136	500	220
1,0		13,0	121	450	187
2,0		11,0	110	256	130
5,0		10,0	100	240	121
10,0		9,0	80	200	116
20,0		8,0	60	160	89
30,0		4,0	40	130	87
0,5	север	16,0	175	560	150
1,0		11,0	151	520	130
2,0		8,0	105	408	125
5,0		5,0	103	400	120
10,0		4,0	100	300	110
20,0		3,0	70	250	100
30,0		1,5	70	126	80
0,5	северо-восток	8,0	98	350	110
1,0		4,0	80	186	80
2,0		3,5	70	160	71
5,0		3,0	70	100	60
10,0		2,0	60	50	30
20,0		1,0	20	н/об	10
0,5	юго-запад	18,0	240	700	200
1,0		16,0	210	660	200
2,0		12,0	182	560	180
5,0		7,0	135	450	135
10,0		6,0	130	300	130
20,0		2,5	129	280	125
30,0		2,0	120	250	100

1. Отдельно построить карты загрязнения от условно выбранной точки по содержанию водорастворимого и валового фтора в почвах, в корнях и стеблях растений. Для этого провести основные стороны горизонта, как показано на рис. 2, и по этим направлениям в масштабе 1 см – 2 км, обозначить точки отбора и нанести соответствующие концентрации из

таблицы 5. Провести изолинии с интервалом для водорастворимого фтора 2,8 мг/кг, валового фтора в почвах и стеблях растений – 100 мг/кг, в корнях – 200 мг/кг.

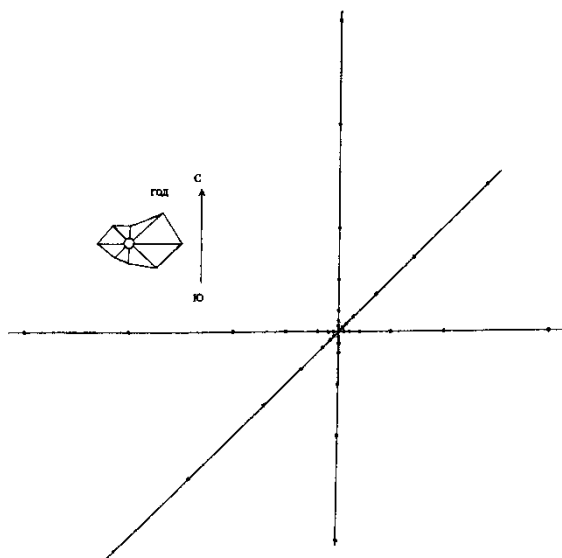


Рис. 2 Схема расположения точек опробования верхнего горизонта почв, стеблей и корней растений

Контрольные вопросы:

1. На какое расстояние прослеживается влияние завода, в каком направлении и как это согласуется с розой ветров?
2. Как коррелирует загрязнение почв с загрязнением растительности?
3. Где отмечается наибольшее накопление – в корнях, или в стеблях?
4. Как это соотношение меняется с расстоянием?

Лабораторная работа №14

Оценка загрязненности почв пестицидами

Цель работы: овладеть методикой оценкой загрязненности почв пестицидами.

Пестициды – общепринятое в мировой практике собирательное название химических средств защиты растений. Они используются для борьбы с вредными насекомыми (инсектициды), с сорными растениями (гербициды), с грибными болезнями растений (фунгициды), для удаления листьев (дефолианты), для уничтожения нежелательной древесной и кустарниковой растительности (арборициды), для борьбы с бактериями и

бактериальными болезнями (бактерициды), для борьбы с грызунами (зооциды) и др.

При применении пестицидов, особенно в завышенных дозах, наблюдается загрязнение ими окружающей среды, что приводит в конечном результате к уничтожению полезных насекомых, птиц, рыб, зверей, а также к отравлению людей как непосредственно пестицидами, так и продуктами, в которых они накапливаются.

Пестициды могут попадать в почву при прямом внесении и высеве протравленных семян, с атмосферными осадками, остатками погибших растений, насекомых, смыве с растений при поливе. Обладая высокой миграционной способностью, пестициды и их метаболиты могут быть обнаружены в местах, где они никогда не применялись.

Одним из важных нормативов, позволяющих оценить степень загрязнения почвы пестицидами, является ПДК. В настоящее время обоснованы и утверждены 30 ПДК для пестицидов. Отличительной особенностью пестицидов является их стойкость к воздействию различных факторов внешней среды (особенно хлорорганических пестицидов), что приводит к накоплению их в последующих звеньях биологической цепи: почва – корнеплоды; вода – донные отложения. В результате различных процессов (фотолиза, химических и биологических реакций) некоторые пестициды (например, гептахлор, пропанид) превращаются в соединения более токсичные, чем исходные вещества.

Для оценки степени загрязнения почв пестицидами подсчитывается кратность превышения концентраций над ПДК.

Задание

На основании таблицы 1:

1. Дайте характеристику загрязнения почв пестицидами Северокавказского региона, рассчитав кратность превышения концентраций над ПДК. ПДК хлорорганических пестицидов в почвах составляют для ДДТ и ГХЦГ 0,1 мг/кг.
2. Какой край, область наиболее загрязнены в пределах Северного Кавказа?
3. Под какими культурами чаще наблюдается превышение ПДК в почвах?
4. Какой вид пестицидов является ведущим загрязнителем почв Северокавказского региона?
5. В какой сезон отмечаются наибольшие концентрации (весна, осень)?

Таблица 1

Загрязнение хлорорганическими пестицидами почв Северо-Кавказского региона

Виды угодий	Ростовская область		Краснодарский край		Ставропольский край		Калмыкия	
	весна	осень	весна	осень	весна	осень	весна	осень
зерновые	<u>0,29</u> -	<u>0,013</u> 0,001	<u>0,119</u> 0,003	<u>0,013</u> 0,002	<u>0,011</u> -	<u>0,005</u> -	<u>0,023</u> -	<u>0,023</u> -
кукуруза	<u>0,017</u> 0,002	<u>0,014</u> -	<u>0,097</u> 0,002	<u>0,022</u> 0,001	<u>0,011</u> -	<u>0,002</u> -	<u>0,013</u> -	<u>0,012</u> -
масленичные	<u>0,030</u> 0,001	<u>0,003</u> 0,001	<u>0,113</u> 0,001	<u>0,055</u> 0,001	<u>0,009</u> 0,003	<u>0,005</u> -	- -	- -
корнеплоды	<u>0,014</u> 0,001	<u>0,002</u> 0,001	<u>0,096</u> 0,001	<u>0,017</u> 0,002	<u>0,362</u> 0,002	<u>0,045</u> -	- -	- -
овощные	<u>0,041</u> 0,014	<u>0,382</u> 0,001	<u>0,008</u> 0,001	<u>0,010</u> 0,001	- 0,001	- -	- -	- -
сады	<u>0,082</u> 0,010	<u>0,001</u> -	<u>0,742</u> 0,002	- 0,001	- 0,001	- -	- -	- -
бахчевые	- -	- -	- -	- -	- -	- -	<u>0,006</u> 0,001	<u>0,004</u> -
кормовые травы	- -	- -	- -	- -	- -	- -	<u>0,031</u> -	<u>0,006</u> -
Примечание В числителе приведены данные по содержанию ДДТ, нг/кг; в знаменателе – гексахлорциклогексана (ГХЦГ), нг/кг; прочерк – данных нет								

Список рекомендуемой литературы

Основная литература:

1. Чудновский, С.М. Приборы и средства контроля за природной средой : учебное пособие / С.М. Чудновский, О.И. Лихачева. - Москва-Вологда : Инфра-Инженерия, 2017. - 153 с. : ил., схем., табл. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-9729-0165-4 ; То же [Электронный ресурс]. - URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=466771>

Дополнительная литература:

1. Шабанова, А.В. Методы контроля окружающей среды в примерах и задачах : учебное пособие / А.В. Шабанова. - 2-е изд., доп. - Самара : Самарский государственный архитектурно-строительный университет, 2009. - 209 с. - ISBN 978-5-9585-0312-4 ; То же [Электронный ресурс]. - URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=143520>

2. Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды / А.Т. Лебедев ; пер. англ. под ред. А.Т. Лебедев. - Москва : Техносфера, 2013. - 632 с. : ил., схем. - (Мир химии). - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-94836-363-9 ; То же [Электронный ресурс]. - URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=273789>