

**Научный совет РАН по аналитической химии
Эколого-аналитическая ассоциация "Экоаналитика"
Институт геохимии и аналитической химии имени
В.И.Вернадского РАН**

МЕТОДЫ АНАЛИЗА И КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Материалы конференции

Москва 2012

**Конференция
«Методы анализа и контроля качества воды»
Москва, 06 июня 2012 г.**

Организационный комитет

Шпигун О.А., член-корр. РАН – председатель
Залетина М.М., к.х.н. – зам. председателя
Колотов В.П., д.х.н. – зам. председателя
Татаурова О.Г., к.х.н. – ученый секретарь
Боголицын К.Г., д.х.н.
Дедков Ю.М., д.х.н.
Золотов Ю.А., академик РАН
Майстренко В.Н., д.х.н.
Попик М.В., к.х.н.
Рахманин Ю.А., академик РАМН
Яшин Я.И., д.х.н.

Конференция проводится при финансовой поддержке

Российского фонда фундаментальных исследований,
организаций и фирм:

Абакус Аналитические Системы ГмбХ
ООО "Спектроника"
ООО "ПЭП "СИБЭКОПРИБОР"
ООО «Техноаналит»
ООО "Эндресс+Хаузер"
ООО "Агентство Химэксперт"
ООО "АвтоЛаб"

МЕСТО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В СИСТЕМАХ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Талисманов В.С., Пономарева Л.С.

ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО») 125080, г. Москва, п/о 80, а/я 86

Очевидно, что измерение показателей состава и свойств воды в системах экологического контроля должно опираться на количественные показатели, являющиеся основанием для определения соответствия качества воды требованиям тех или иных ее «потребителей», включая обитателей водных объектов.

Количественные показатели, известные как ПДК, могут рассматриваться как задание для аналитиков : обеспечить возможность измерения содержания веществ или нормированных свойств.

В настоящее время существуют два основных документа, «безупречных» де-юре, поскольку зарегистрированы Минюстом, но вряд ли безупречных де-факто. Это перечни гигиенических и рыбохозяйственных нормативов. Количество наименований нормативов в каждом из них превышает 1000. При этом значительное количество «веществ» неконтролируемы в принципе, поскольку это либо смеси или товары с указанием даже марок, либо вещества, в водной среде не существующие.

В системе государственного управления качеством вод существуют перечни «веществ», подлежащих учету в рамках государственного статистического наблюдения по форме № 2-ТП(водхоз) и плате за их сброс. В эти перечни с 2010г. включено 162 показателя против 60, учитывавшихся ранее. Новый список появился путем механического слияния прежнего списка № 2-ТП(водхоз) и списка веществ, для которых установлены нормативы платы. Следовательно, именно эти показатели считаются приоритетными и подлежащими аналитическому контролю в сточных водах.

Перед какой задачей поставлены аналитики? Опять им надлежит придумать, как измерить содержание в воде фосфора треххлористого и пятихлористого, латекса трех определенных марок и др. Всего – около 20 показателей, для которых методик быть не может.

В этот перечень включено 48 пестицидов, названия которых были в списке 1991г. и с тех пор не скорректированы, хотя на рынке появились новые.

К сожалению, экспериментальное обнаружение значительного количества веществ из перечня не обеспечено ни аттестованными методиками измерений, ни соответствующим доступным оборудованием. Зачастую количественное определение некоторых показателей качества является весьма дорогостоящим, сложным и достаточно бессмысленным, поскольку учет негативного воздействия без потери информативности может быть обеспечен измерением интегральных показателей.

Как формируются эти списки? Представляется, что при составлении документов, направленных прежде всего на пополнение бюджета, не оценивалось, какими силами и средствами будет обеспечено выполнение этой задачи, какой смысл в измерении тех или иных параметров. Во всяком случае, наша организация, и, видимо, иные организации, в т.ч. Ассоциация «Экоаналитика», не привлекались ни к формированию списков ПДК или «веществ», подлежащих оплате.

Степень влияния химиков-аналитиков на создание нормативной базы по качеству воды должна быть существенно увеличена и не только для цели недопущения ошибок в наименованиях, но и для цели оценки технической и экономической возможности обеспечить измерения на должном уровне и в должном количестве. В настоящее время существует непозволительная ситуация, когда компенсация за негативное воздействие через платежи напрямую связана с оборудованием лабораторий на источниках загрязнения и зависит от того перечня веществ, который заранее определен, и не

зависит от реального состава сточных вод, поскольку большинство присутствующих загрязняющих веществ там просто не ищут.

При должном сочетании сокращенного списка показателей, которые могут определить платежную базу, с требованиями периодической «расшифровки» сточных вод в рамках производственного контроля для целей управления системами очистки, использования химических веществ в производстве и /или в быту.

Почти однозначно можно утверждать, что данные государственного учета поступления загрязняющих веществ в водные объекты недостоверны.

В случае, если настоящая конференция будет принимать итоговый документ, считаем необходимым включить в него предложение об обязательном привлечении специалистов в области аналитической химии к разработке документов в области нормирования качества воды и оценки антропогенного воздействия на водные объекты.

НОВЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КСЕНОБИОТИКОВ В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Данилов-Данильян В.И.¹, Храменков С.В.², Поройков В.В.³, Чиганова М.А.¹, Козлов М.Н.², Филимонов Д.А.³, Баренбойм Г.М.¹

Институт водных проблем РАН. 119333, Москва, ул. Губкина, 3

МГУП «Мосводоканал», 107005, Россия, Москва, Плетешковский переулок, 2

НИИ биомедицинской химии им. В.Н.Ореховича РАМН. 119121, Москва, ул. Погодинская, 10.

Последняя четверть XX века и первое десятилетие XXI века характеризуются интенсивным ростом массива различных химических соединений (ХС): к 22 февраля 2012 г. было зарегистрировано более 65 млн. ХС (в 1990 г. – всего 10 млн. ХС). В этом массиве доминируют органические соединения (ОС). На практике используется до 5 млн. ОС, причем их перечень непрерывно меняется. Все ХС потенциально обладают биологической активностью (БА). ОС представляют подавляющую часть ксенобиотиков, среди которых находятся мутагены, канцерогены, эмбриотоксиканты и соединения с другими видами токсичности. Количество ОС, которые выступают как загрязнители воды, намного больше, чем веществ, для которых известны нормативные значения ПДК. Так, количество известных значений ПДК ОС для вод разного назначения во всех отечественных нормативных документах не превышает 3000.

Для охраны водных объектов и обеспечения экологической безопасности вод при загрязнении органическими ксенобиотиками необходимо осуществить их поиск (выявление, идентификацию и определение концентрации), оценить биологическую опасность и предложить рекомендации по снижению экологических рисков.

Согласно разработанной авторами технологии, определение БА осуществляется в рамках специальной поисковой и расчетной информационной системы (ПРИС). Функционирование ПРИС частично автоматизировано. Первую часть ПРИС составляют: а) нормативные документы России и других стран, содержащие значения предельно или ориентировочно допустимых концентраций для различных веществ; б) списки особо опасных веществ; в) сериальные справочники по отдельным токсическим веществам; г) регистры или базы данных, формируемые международными и национальными организациями. Вторая часть ПРИС представлена расчетной технологией определения БА на основе анализа взаимосвязей «структура – активность» (оценки на основе обучающей выборки, физико-химических свойств, квантово-химические расчеты и др.). Метод оценки на основе обучающей выборки разработан в ФГБУ «ИБМХ» РАМН, реализован в компьютерной программе RASS. Программа позволяет классифицировать БА по классам: а) токсичность; б) макроэффекты (фармакологические эффекты); в) биохимические механизмы действия; г) химические превращения в терминах метаболизма; д) эффекты влияния на генную экспрессию; е) эффекты влияния на белки-транспортёры.

Поиск ОС проводился на Ивановском, Истринском, Можайском и Учинском водохранилищах, на реках Москва, Истра и Руза. В воде, донных отложениях и снежном покрове акватории было обнаружено 136 органических ксенобиотиков. Расчетные технологии выявили антимикробную активность у некоторых веществ (9-октадеценамид, 2-фенил-ацетамид, аценафтилен, октатиокан), которые могут повышать устойчивость патогенных микроорганизмов в воде и в организме. Показано, что ряд обнаруженных ОС представляют собой метаболиты исходных субстратов, которые являются субстанциями известных лекарственных средств. Среди них два вещества – противогельминтное, одно обладает противогрибковой активностью; наличие данных веществ в питьевой воде в низких концентрациях может вызывать резистентность у гельминтов и грибов. Пять веществ – противоопухолевые средства, обладающие по своему функциональному назначению достаточно высокой токсичностью. Для всех обнаруженных ксенобиотиков дан прогноз видов их токсической активности.

КОНТРОЛЬ ПЕНООБРАЗУЮЩИХ МИКРООРГАНИЗМОВ НА СООРУЖЕНИЯХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Дорофеев А.Г., Асеева В.Г., Кевбрина М.В.

МГУП «Мосводоканал», 107005, Россия, Москва, Плетешковский переулок, 2

Пенообразование в аэротенках на сооружениях по очистке муниципальных сточных вод – широко распространенное явление, вызванное, как правило, массовым развитием нитчатых микроорганизмов. Вспенивание негативно сказывается на качестве работы очистных сооружений, ведет к всплыванию активного ила и (без принятия соответствующих мер борьбы) выносу значительного его количества с очищенной сточной водой. Для эффективного решения проблемы пенообразования в аэротенках необходима система мониторинга нитчатых микроорганизмов, включающая идентификацию нитчатых бактерий-пенообразователей и количественную оценку их содержания в активном иле.

Как показали выполненные в МГУП «Мосводоканал» многолетние наблюдения (2003-2010 гг.), основной причиной пенообразования на Московских очистных сооружениях является обильное развитие нокардиоформных актиномицетов. На основании анализа мирового опыта и собственных исследований активного ила, нами предложена и апробирована следующая методика экспресс-оценки количества нокардиоформных актиномицетов в активном иле. Исследуемые препараты окрашивают по Граму. Грамотрицательные и грамположительные бактерии в мазках окрашены, как правило, в розовый и синий цвета соответственно. На окрашенных препаратах выделяют нокардиоформные (пенообразующие) актиномицеты по следующим характерным признакам: (1) грам-положительная окраска (синий цвет); (2) способность к образованию нитей; (3) нити характеризуются истинным ветвлением.

Количество нокардиоформных бактерий оценивают по критериям, указанным в таблице и с использованием референсных изображений препаратов активного ила. На основании количественной оценки содержания нитчатых пенообразующих микроорганизмов осуществляется прогноз вероятности развития пены на сооружениях и планируются мероприятия по предотвращению негативных последствий этого явления.

Баллы	Критерии оценки
0	Отсутствие нитчатых бактерий во всем препарате
1	Во флоках активного ила встречаются нитчатые грамположительные бактерии в виде отдельных нитей. Флоки не связаны нитями между собой
2	Нитчатые бактерии встречаются во всех флоках в виде микроколоний. Флоки не связаны нитями между собой
3	Нитчатые бактерии встречаются во всех флоках, образуют микроколонии. Часть флоков связана между собой отдельными нитями
4	Нитчатые бактерии встречаются обильно в виде сплошного переплетения нитей. Подавляющая часть флоков связана нитями в единую структуру

Многолетний мониторинг нитчатых пенообразующих микроорганизмов на московских очистных сооружениях показал, что низкое содержание нитчатых (0-1 балл) соответствует благополучному состоянию микрофлоры активного ила. Более высокое содержание (2 балла) указывает на создание для пенообразующих бактерий благоприятных для развития условий. Массовому развитию актиномицетов с образованием пены в аэротенках соответствует индекс 3-4 балла; в этой ситуации необходимо применять мероприятия по предотвращению пенообразования и ликвидации пены.

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ПРЯМОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Нестеренко П.Н.

Химический факультет, Университет Тасмании, Хобарт, 7001, Тасмания, Австралия

Pavel.Nesterenko@utas.edu.au

Определение металлов в морской воде является одной из наиболее актуальных задач охраны окружающей среды, химической океанологии и морской биологии. В зависимости от области исследования и поставленных научных задач необходимо определять не только следовые количества токсичных тяжелых металлов и биологически важных микроэлементов, но и контролировать содержание макроэлементов, таких как кальций и магний. Сложный ионный состав морской воды существенно затрудняет использование любых аналитических методов. Основными требованиями, предъявляемые к аналитическим методам для анализа морской воды являются:

- экспрессность определения, поскольку количество образцов, требуемых для составления диаграмм распределения металлов в морской воде, обычно превышает 100-150;
- минимальная селективность метода к основным компонентам морской воды, то есть ионам натрия, калия, хлорида и сульфата;
- минимальная пробоподготовка, то есть необходимость прямого определения металлов без изменения состава анализируемой пробы;
- портативность и мобильность приборов для проведения анализа воды в течение морских экспедиций;
- объем пробы, которых часто ограничивается возможностями аппаратов для отбора проб и необходимостью проведения комплексного изучения состава образцов;
- стоимость анализа.

Проточно-инжекционные методы анализа (ПИА), разработанные 30-40 лет назад до сих пор доминируют в данной области аналитической химии и не отвечают современным требованиям по целому ряду критериев. Дорогостоящие и громоздкие приборы для спектральных методов малопригодны для условий экспедиции и анализа большого числа образцов.

Возможной альтернативой являются хроматографические методы, включая высокоэффективную комплексобразовательную хроматографию ионов металлов. Использование монолитных пористых хроматографических колонок с привитыми комплексообразующими группами позволяет проводить прямое одновременное определение нескольких металлов в соответствии с вышеупомянутыми критериями. Настоящий доклад представляет обзор последних достижений в этой области.

ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАПАХОВ В ВОДЕ

*Бушин Н.Ю., Кашкарова Г.П., Рыбенцова И.А.
Центр контроля качества воды МГУП "Мосводоканал"
105005, Москва, Плетешковский пер.,2*

Проблема запаха воды возникла относительно давно, она продолжает исследоваться во многих лабораториях различных стран, и далека от окончательного решения.

Посторонние запахи и привкусы воды не относят к характеристикам, опасным для здоровья населения. Их появление ухудшает качество питьевой воды по органолептическим, "эстетическим" показателям. В связи с этим проблема запахов воды исследуется в мире не настолько целеустремленно, как скажем вопросы присутствия в воде болезнетворных микроорганизмов и вредных химических веществ.

Тем не менее, запах – первый критерий, по которому потребитель определяет качество поступающей питьевой воды. Именно этот параметр может послужить основной причиной отказа от потребления питьевой воды. Другими словами, потребители верят, что если они ощущают неприятный привкус или запах в воде, то она, вероятно, является небезопасной.

Неприятные привкусы и запахи в питьевой воде могут развиваться по различным причинам. Чаще всего наличие посторонних привкусов и запахов в воде связано с присутствием веществ, появляющихся в результате жизнедеятельности водных организмов.

Для определения химических соединений, вызывающих запахи, разработан широкий спектр аналитических технологий, порой требующих сложного, дорогостоящего аппаратного оформления. Однако на сегодняшний день наиболее распространенным практическим методом определения запахов в воде остается органолептический метод.

Основной отличительной чертой любого органолептического исследования является его субъективность, что обусловлено изменчивостью ощущений как у разных людей, так и у одного и того же человека (в зависимости от состояния организма). Значения показателей определяются путём анализа ощущений эксперта, на основании имеющегося у него опыта оценки. В этой связи, достоверность полученных результатов в значительной степени зависит от индивидуального опыта и состояния эксперта.

С целью повышения объективности и достоверности определения запахов в Центре контроля качества воды МГУП "Мосводоканал" разработана программа по внедрению в практику отделений (лабораторий) Центра методологии обнаружения и распознавания запахов в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5496-2005 и ГОСТ Р 53701-2009.

Основными задачами разработанной программы являются:

- Проведение сравнительной оценки эффективности выполнения работ при использовании прямого метода определения запаха по ГОСТ Р ИСО 5496-2005 и применяемого за рубежом метода разбавления;
- Определение области возможного применения метода разбавления;
- Организация работ по определению запаха прямым методом и методом разбавления в соответствии с требованиями ГОСТ Р 53701-2009;
- Определение перечня имитаторов запаха, характерных для вод Москворецкого и Волжского водисточников;
- Обучение экспертов методологии распознавания характера запаха с использованием имитаторов;
- Обучение экспертов обнаружению и распознаванию запахов методом разбавления.

ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ КАК ОН-ЛАЙН МЕТОД КОНТРОЛЯ В ВОДОПОДГОТОВКЕ ПРИ УМЯГЧЕНИИ ИЛИ ОБЕССОЛИВАНИИ

Мотовилов Д.В.

«Абакус Аналитические Системы ГмбХ» 127106, Москва, Гостиничный проезд 4б, офис 413, www.abacus-lab.ru, e-mail: lab@abacus-lab.ru

Одними из самых популярных систем он-лайн контроля технологических потоков в настоящее время являются проточные кондуктометрические и рН датчики, чуть более подробную информацию позволяют дать ионселективные электроды (например рNa). Однако в ряде случаев этого не достаточно для полного контроля состава вод, особенно в процессе умягчения воды. В этом случае приходится прибегать к услугам мокрой химии или средствам инструментального контроля в условиях аналитической лаборатории. Компания Дайонекс (Dionex, the part of Thermo Scientific) предлагает решение - «Интеграл» (Integral™) – индустриальный хроматограф, который гибко подстраивается под вашу задачу и позволяет Вам полностью представлять ситуацию по солевому составу воды или эффективности работы обессоливающих установок.

В настоящее время данные он-лайн системы только начинают эксплуатироваться в атомной энергетике России, однако во всем мире и в США уже накоплен 30-ти летний опыт по эксплуатации подобных систем и не только в энергетике. Хроматографическая система «Интеграл» может поставляться как для анализа анионов, так и для анализа катионов или для совместного определения и анионов и катионов из одной пробы. Все системы поставляются в безреагентном исполнении (RFIC™), т.е. для работы не требуется приготовление рабочих элюентов в условиях лаборатории. Для работы необходима деионизованная вода - все остальное будет приготовлено хроматографом при помощи электролитических устройств. Калибровка хроматографа так же производится в автоматическом режиме. Концентрированный стандарт с большим сроком хранения точно дозируется мерной петлей и из него готовятся необходимые концентрации для построения рабочих градуировочных зависимостей. В системе «Интеграл» так же предусмотрена подача проверочного стандарта для квалификации градуировочной зависимости, по результатам которой хроматограф автоматически выполнит перекалибровку или продолжит работать в обычном режиме. В зависимости от категории помещения система может быть размещена в промышленный корпус со степенью защиты вплоть до IP65. Система «Интеграл» оборудована селектором потоков, который позволяет в автоматическом режиме выбрать необходимый поток из 21 для анализа в данное время. Таким образом, хроматограф в состоянии обслуживать все пробоотборные точки предприятия (необходимым условием является вывод пробоотборных точек в одно помещение или на один пробоотборный щит). Управление хроматографом можно осуществлять, непосредственно находясь перед ним или через удаленное подключение по сети. Результаты исследований сохраняются в базе данных, которая позволяет генерировать отчет по каждой пробоотборной точке, по каждому показателю, включая построение линий тренда. Хроматографическая программа Chromeleon PA, управляющая хроматографическими данными, может быть интегрирована в заводскую АСУ или лабораторную LIMS систему управления данными.

Хроматографическое решение «Интеграл» позволяет перейти на качественно новый аналитический уровень в условиях предприятия, сконцентрировавшись не на аналитических задачах, а на производственном процессе. Результаты анализа будут доступны через 15 минут после отбора пробы и включены в общий отчет с необходимой статистикой или переданы в АСУ ТП или LIMS предприятия.

“IN-SITU”-МЕТОДОЛОГИЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ГРАНИЦ КЛАССОВ КАЧЕСТВА ВОД И ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ПО БИОЛОГИЧЕСКИМ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ

*Левич А.П., Булгаков Н.Г., Рисник Д.В., Барабаш А.Л.
Биологический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, кафедра общей экологии,
Москва, 119991, Ленинские горы, 1-12, e-mail: apl@chronos.msu.ru*

В существующих классификаторах качества экосистем (как по биологическим, так и по физико-химическим показателям) границы между значениями показателей из разных классов вводят исходя из различных предпосылок: по экспертным оценкам, кратно нормативам ПДК, по особым точкам модельных математических функций, описывающих экологические данные. Каждый из этих подходов сталкивается с трудностями: субъективность экспертных оценок; неэффективность нормативов ПДК, связанная с переносом на природные объекты результатов лабораторных испытаний; ограниченность формальных аппроксимаций экологических зависимостей.

В работе сделана попытка по возможности преодолеть указанные трудности на пути анализа натурных, а не лабораторных данных без привлечения субъективных или модельных предпосылок.

Согласно биотической концепции экологического контроля оценку состояния природных экосистем следует проводить по их биологическим, а не физико-химическим показателям. Дальнейший совместный анализ биоиндикационных показателей и физико-химических факторов среды методом установления локальных экологических норм (Левич и соавт., 2011) позволяет выявить, ранжировать и нормировать факторы, приводящие к экологическому неблагополучию. Метод также позволяет рассчитывать, а не постулировать границы нормы для биоиндикаторов.

Устанавливаемые с помощью метода границы локальных экологических норм могут быть интерпретированы как целевые показатели качества среды, как региональные уточнения или дополнения лабораторных нормативов ПДК и как адаптивные фоновые значения факторов среды, как границы классов в классификаторах качества вод.

В докладе будет представлена сравнительная характеристика применения ряда биоиндикаторов состояния пресноводных экосистем: индексов сапробности; показателей разнообразия и выравненности видовой структуры сообществ фитопланктона; показателей размерной структуры сообществ фитопланктона; показателей эффективности фотосинтеза фитопланктона; показателей демографии и заболеваемости населения.

Работа частично поддержана РФФИ (гранты 10-04-00013а, 11-04-00915а).

ЛИТЕРАТУРА

Левич А.П., Булгаков Н.Г., Максимов В.Н., Рисник Д.В. "In situ"-технология установления локальных экологических норм // Вопросы экологического нормирования и разработка системы оценки состояния водоемов. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2011. С. 32-57.

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ ВОДЫ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Мальшева А.Г.

ФГБУ «Научно-исследовательский институт экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина» Минздравсоцразвития России; 119992, Москва, Погодинская ул., д.10/15

Действующая в настоящее время система химико-аналитического контроля качества окружающей среды нуждается в совершенствовании. К сожалению, к настоящему времени экоаналитический мониторинг основан на учете малого количества веществ. Качество воды продолжает оцениваться по ограниченному числу интегральных и специфических показателей. При этом выбор ведущих показателей для контроля нередко является не вполне корректным, так как проведен без учета идентификации реального компонентного состава загрязнений и нередко включает анализ гигиенически малозначимых соединений. В основе большинства официальных методов контроля, используемых как в нашей стране, так и за рубежом, лежит принцип целевого определения конкретных веществ или групп соединений. Однако в современных условиях загрязнения водных объектов при осуществлении аналитического мониторинга такой подход является недостаточным. Водные объекты (вода водоисточников, вода питьевая, расфасованная, или вода, обработанная различными технологиями водоподготовки) нередко представляют собой с точки зрения химико-аналитического исследования объект неизвестного состава, когда можно ожидать присутствия любых соединений. Поэтому к настоящему времени возникла необходимость перехода при гигиенической оценке качества и безопасности воды или при оценке безопасности и эффективности технологий водоподготовки, основанных на определении малого количества конкретных показателей, к оценке с учетом компонентного состава соединений, реально содержащихся или образующихся в результате процессов обеззараживания или очистки.

Проблема контроля осложняется процессами трансформации, протекающими на разных стадиях водоподготовки и приводящими к образованию нередко более токсичных или опасных веществ, чем исходные соединения. Так, известно, что хлорирование воды вызывает образование токсичных и опасных продуктов – галогенсодержащих соединений, некоторые из них проявляют также и канцерогенные свойства. Среди спектра широко известных галогенорганических соединений, в частности хлороформа, дибромхлорметана, бромдихлорметана, бромформа, три- и тетрахлорэтилена, четыреххлористого углерода, дихлорметана и других веществ, нами в питьевой воде установлено присутствие значительного количества ненормированных веществ. Так, в питьевой воде ряда городов (Москвы, Н.Новгорода, Свердловска, Волгограда, Кирова и др.) обнаружен хлорпикрин – весьма токсичное соединение, применявшееся в первую мировую войну как отравляющее вещество. Его образование возможно при хлорировании воды, содержащей нитраты, нитриты, аминокислоты, нитрофенолы и другие азотсодержащие соединения. По рекомендациям ВОЗ хлорпикрин отнесен к веществам, приоритетным для контроля качества питьевой воды. В нашей стране это опасное для человека вещество по результатам наших исследований нормировано совсем недавно, и его содержание до последнего времени не контролировалось. Вызывает беспокойство факт, что для большинства (более 50%) идентифицированных веществ не установлены гигиенические нормативы. Из этого следует, что эти вещества не контролируются, и их влияние на здоровье населения остается неучтенным. В то же время и при использовании альтернативного хлорированию способа обеззараживания - озонирования - также выявлены токсичные и опасные продукты трансформации. Так, из одного вещества толуола возможно образование свыше 10 веществ, некоторые из них более токсичные, например, бензальдегид, ацетон, ацетофенон.

Химико-аналитические исследования с использованием современных методов физико-химического анализа, ориентированные на идентификацию широкого спектра соединений, будут способствовать совершенствованию системы контроля качества и безопасности воды водных объектов, что в свою очередь будет способствовать сохранению здоровья населения.

БПК-БИОСЕНСОР НА ОСНОВЕ ДРОЖЖЕВОГО ШТАММА *DEBARYOMYCES HANSENI* ИММОБИЛИЗОВАННОГО В ПЛЕНКУ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО N-ВИНИЛПИРРОЛИДОМ

Юдина Н.Ю., Арляпов В.А., Алферов В.А.

Тульский государственный университет, 300600, г. Тула, пр. Ленина 92.

Биохимическое потребление кислорода (БПК) является одним из важнейших показателей чистоты водных сред и представляет, по определению, количество кислорода, необходимое для биохимического окисления органических веществ, содержащихся в образце. Существующий метод определения БПК основан на тестах, продолжительность которых составляет 5, 10 или 20 суток. В силу значительной продолжительности процедуры метод не является адекватным в современных условиях жизни. Альтернативой являются экспрессные методы определения БПК с использованием биосенсорных анализаторов, основанные на применении микроорганизмов, способных окислять широкий спектр органических соединений. Отличием данного метода от стандартного является сокращение времени анализа с 5 суток до 10 - 20 минут.

Иммобилизация дрожжей в пленку на основе поливинилового спирта (ПВС), модифицированного N-винилпирролидоном обеспечивает длительное время непрерывного функционирования анализатора. Долговременная стабильность составила более 30 суток. Время единичного анализа пробы не превышает 10 минут.

Сенсор на основе дрожжей *D. hansenii* обладает широкой субстратной специфичностью, т.е. способен окислять многие классы органических соединений (более 30 субстратов). Особенно ценным с практической точки зрения является факт наличия ответов на додецилсульфат натрия, додецилбензосульфат натрия (компоненты моющих средств) и нитрофенолы (распространенные промышленные токсиканты), а также отсутствие токсического действия данных субстратов при кратковременном воздействии на иммобилизованные дрожжи *D. Hansenii*.

Диапазон определяемых концентраций БПК составил для сенсора на основе штамма *Debaryomyces hansenii* 0,7-206,7 мг/дм³

Изучено влияние состава исследуемых проб и условий анализа (рН, ионной силы, температуры, соединений тяжелых металлов) на сигналы биосенсора. Максимальный ответ биосенсора на основе дрожжей *D. hansenii* наблюдается в интервале температур от 15°C до 25°C. Дрожжевой штамм *Debaryomyces hansenii* устойчив к высоким концентрациям солей, что подтверждают литературные и экспериментальные данные. Оптимум рН составил 6,8-7,2. Основным фактором, который может снижать отклик биосенсора и даже приводить к гибели биорецептора, является наличие ионов тяжелых металлов в сточных водах. При превышении ПДК в 10 раз для ионов Ni²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg₂²⁺ и Cr³⁺, снижение ответов составляло не более 20%, что может свидетельствовать о стресс-устойчивости дрожжей *D. hansenii* к токсикантам данного типа.

Использование дрожжей *D. hansenii*, иммобилизованных в ПВС модифицированный N-винилпирролидоном, как основы рецепторного элемента биосенсора для определения БПК стоков очистных сооружений позволяет получать данные, имеющие высокую корреляцию с данными стандартного метода.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы», госконтракт № 16.740.11.0766.

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АВТОМАТИЧЕСКОЙ СТАНЦИИ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТНОЙ ВОДЫ НА Р.МЗЫМТА (Г.СОЧИ)

*Семенова И.В., Запевалов М.А., Лобов А.И., Крутских О.И.
ФГБУ «НПО «Тайфун», г. Обнинск, Калужской обл., ул. Победы, д.4*

Система комплексного экологического мониторинга в районе проведения Олимпийских игр СОЧИ-2014 предусматривает установку двух автоматических станций контроля, которые в непрерывном режиме должны давать информацию о текущих параметрах качества воды. Это позволяет решать разнообразные задачи в мониторинге качества поверхностных вод, включая оперативное отслеживание высоких уровней загрязнения в результате сбросов или проливом.

В среднем течении р.Мзымта (п.Казачий Брод) в 2011 году установлена и запущена в опытную эксплуатацию первая станция контроля качества поверхностных вод «АСНЭМ-3» (производитель ООО «НИЦ «Экоконтур», Россия, Госреестр СИ № 35744). Станция в соответствии с заявленными техническими характеристиками позволяет проводить непрерывные измерения следующих параметров водной среды: температуры, окислительно-восстановительного потенциала (Eh), удельной электрической проводимости, мутности, спектрального коэффициента направленного пропускания, растворенного кислорода, водородного показателя (pH), хлорид- (Cl^-), фторид- (F^-), нитрат- (NO_3^-) ионов, ионов аммония (NH_4^+), калия (K^+), кальция (Ca^{2+}), бария (Ba^{2+}). Вода из реки подается на станцию с помощью трубопровода, снабженного погружным насосом. Мгновенные показания с датчиков передаются на компьютер, соединенный со станцией, усредняются с помощью специализированного программного обеспечения и каждые 20 минут в автоматическом режиме передаются в Центр сбора и обработки информации по каналам связи для последующего представления на сайте в сети Интернет.

Результаты опытной эксплуатации станции в 2011-2012 годах показывают, что значения контролируемых показателей зависят от ряда факторов, которые условно можно разделить на факторы внешней среды (температура, ионный состав и наличие твердых взвешенных частиц в воде, механические воздействия, скачки электроэнергии, надежность связи и др.) и факторы, обусловленные техническими возможностями станции.

Влияние всех факторов необходимо постоянно контролировать и учитывать при оценке качества поступающих данных. Для этого проводится периодическое техническое обслуживание и калибровка датчиков, а при необходимости и соответствующая корректировка калибровочных коэффициентов в программе обработки данных. Опыт эксплуатации показывает, что в штатном режиме работы станции такие операции необходимо проводить не реже одного раза в две недели.

Как показывает сопоставление данных непрерывных измерений с данными периодического лабораторного контроля, в нормальном режиме эксплуатации станция позволяет надежно проводить измерения таких количественных характеристик качества воды р.Мзымта, как температура, pH, Eh, удельная электропроводность, растворенный кислород, Ca^{2+} . Концентрации ионов NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , F^- , K^+ , Ba^{2+} в реке находятся на низком уровне и контролируются ионоселективными электродами на пределах чувствительности. Тем не менее, последнее обстоятельство не ограничивает возможность обнаружения и контроль повышенных концентраций и этих ионов в воде в случае их внезапного появления.

ПРОБЛЕМЫ АНАЛИЗА ВОДЫ

Куцева Н.К.

Закрытое акционерное общество «РОСА»

Анализ воды на первый взгляд кажется несложной задачей, и многие лаборатории включают эту сферу деятельности в область аккредитации. Однако практика показывает, сколько неожиданных проблем возникает при анализе воды и как сложно порой получить достоверные и объективные результаты анализа воды.

1. Отбор проб.

Отбор проб воды регламентируется ГОСТ 17.1.5.05-85, ГОСТ Р 51592-2000, ГОСТ Р 51593-2000, Р 52.24.353-94, ПНД Ф 12.15.1-08 и проч. Однако, эти документы не всегда дают ответы на возникающие при отборе проб воды вопросы. Сложно получить представительную пробу сточной воды, т.к. часто в ней присутствует большое количество взвешенных веществ, органических растворителей и пр. В природных водоёмах состав воды может отличаться в зависимости от глубины и места отбора, времени года. Отбор проб питьевой воды также имеет много особенностей. Возникают проблемы и при отборе параллельных проб.

2. Хранение проб до анализа.

В связи с неустойчивости многих показателей качества воды обязательно соблюдение всех необходимых требований по консервации проб при отборе, а некоторые показатели предпочтительнее определять на месте отбора. Для определения каждого показателя (или группы показателей) необходимо отбирать пробы воды в соответствующую посуду. При доставке отобранных проб воды желательно, а в отдельных случаях обязательно, их охлаждение.

При проведении экологического мониторинга, определении уровней загрязнения водных объектов, гидрохимических исследованиях некоторые анализы можно выполнять с помощью проточных анализаторов, либо силами участников экспедиций с применением портативного оборудования. Для выполнения сложных исследований пробы одной или несколькими партиями обычно передаются на анализ в специализированные лаборатории. При этом желательно, чтобы лаборатории имели не только современное приборное обеспечение, но и возможность выполнять анализы других объектов: почв, донных отложений, растительности и пр.

3. Перечень определяемых показателей.

Количество определяемых в воде показателей огромно и зависит от целей исследования. Объясняется это, прежде всего, наличием большого числа документов, нормирующих качество воды различных типов. При этом нормативная база по воде настолько многообразна и запутана, что не всегда позволяет правильно выбрать методику анализа, в том числе и способ пробоподготовки.

4. Многообразие форм нахождения определяемых компонентов.

Учитывая многообразие форм нахождения ряда металлов в водных объектах (Cr^{3+} и Cr^{6+} ; Fe^{2+} и Fe^{3+} и пр.) при выборе методов их определения, прежде всего, необходимо знать, надо ли проводить дифференцированное определение их форм. Важно также знать, достаточно ли определить валовое содержание металлов, или же необходимо определять их растворённые формы.

5. Методическая база.

Содержания одного и того же показателя в различных типах воды могут сильно варьироваться: от сотен г/л до нескольких нг/л и поэтому далеко не каждая лаборатория имеет технические возможности выполнять анализы воды различных типов.

Таким образом, анализ воды – задача непростая. В условиях ужесточения требований к качеству работы лаборатории для решения всех возникающих перед лабораторией проблем необходима не только современная приборная база, но и квалифицированный грамотный персонал, способный принять правильное решение.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ КИЕВА

Шураков А.Н., Якименко А.Н.

*Публичное акционерное общество «Акционерная компания «Киевводоканал»
ул. Овручская, 25, г. Киев, Украина, 04107*

С геологической точки зрения Киев расположен на юго-западном крыле Днепровско-Донецкой впадины, сложенной палеозойскими, мезозойскими и кайнозойскими породами. На этой территории распространены отложения юрской, меловой, третичной и четвертичной систем. Наибольшее практическое значение для централизованного водоснабжения имеют юрский (глубина залегания 220 – 370 м) и сеноманский (90 – 150 м) водоносные горизонты.

В соответствии с нормативными документами (ДСТУ 4808:2007, ДСанПіН 2.2.4–171–10 и ГН 6.6.1.1–130–2006), действующими на территории Украины, вода подземных источников водоснабжения контролируется по 9 показателям радиационной безопасности: $\Sigma\beta$ – активность, $\Sigma\alpha$ – активность, удельная активность ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{222}Rn , ^3H и суммарная активность изотопов U.

Согласно резолюциям МАГАТЭ последних десятилетий, исследование источников и путей поступления ^{222}Rn в организм человека является одним из приоритетных направлений современной радиоэкологии. Особый интерес для исследований представляют подземные воды.

На протяжении последних 5 лет Центральной лабораторией ПАТ «АК «Киевводоканал» было проведено исследование более 200 скважин с целью определения соответствия качества воды действующим государственным и международным нормативам.

Определение ^{222}Rn в воде проводится методом жидкостно-сцинтилляционного счета на спектрометре Quantulus 1220™ (Perkin Elmer). В пластиковую вialsу объем 20 см³ предварительно вносят 12 см³ жидкого сцинтиллятора OptiPhase'Hisafe'3. Пробу воды объемом 8 см³ помещают под слой сцинтиллятора непосредственно на месте отбора. Такая система пробоотбора позволяет уменьшить потери ^{222}Rn за счет фиксации газообразного радионуклида, растворенного в воде. Измерение проводится в день отбора на протяжении 150 минут. Минимально-детектируемая активность не превышает 1 Бк/дм³. Данный метод, разработанный сотрудниками Центральной лаборатории, является экспрессным и позволяет получить результаты в течение суток. Сравнительные тесты 4 ведущих радиологических лабораторий, проведенные на протяжении 2011 г., подтверждают высокую достоверность определения ^{222}Rn этим методом.

Удельная активность ^{222}Rn в водах юрского горизонта составляет 2 – 10 Бк/дм³, сеноманского – 2 – 60 Бк/дм³. Максимальные значения активности наблюдаются в скважинах, расположенных непосредственно в прибрежной зоне р. Днепр, то есть на территории жилых массивов Оболонь и Троещина.

На текущий момент в соответствии с ДСТУ 4808:2007 «Источники централизованного питьевого водоснабжения. Гигиенические и экологические требования к качеству воды и правила отбора», содержание ^{222}Rn в воде подземных источников не должно превышать 100 Бк/дм³. Учитывая, что наибольшее содержание радионуклида в исследуемых образцах составляет 59,6 Бк/дм³, можно сделать вывод, что вода подземных источников г. Киева соответствует требованиям действующего государственного норматива и дополнительных мероприятий по очистке воды для использования ее в качестве питьевой не требуется.

ОЦЕНКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО И КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОГО СТОКА С Ж/Д ПУТЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ

Стрелков А.К., Теплых С.Ю., Горшкалев П.А.
(Самарский государственный архитектурно-строительный университет,
443001, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 194)

Доклад по тематике: «Обобщенные показатели оценки состояния объектов».

Авторами было проведено обследование структурного подразделения Куйбышевской железной дороги Филиала ОАО «РЖД» База № 47, расположенной в Самарской области в Безенчукском районе. На предприятии производится складирование и хранение аккумуляторов (сухозаряженных), наплавных железнодорожных мостов, понтонов, водомоторной техники и др.

Обследование участка железнодорожных путей, расположенных на территории Базы № 47, выполнялось в следующем порядке: Этап 1. Визуальные обследования участка пути показали, что балластная призма данного пути относится к категории «малозагрязненный» щебень в соответствии с разработанной [1] классификацией. Этап 2. С исследуемого участка отобраны пробы щебня в количестве 3,0 кг. Щебень был подготовлен к исследованиям в соответствии с рекомендациями, представленными в [1]. Определена загрязненность щебня нефтепродуктами, которая составляет $Z_{щ} = 0,12$, что соответствует категории «малозагрязненный» в классификации. Этап 3. На участке длиной 14,0 м устроен водосборный лоток, позволяющий собрать поверхностный сток с балластной призмы в резервуар. Балластная призма имеет ширину нижней части 4,7 м. Соответственно площадь стока составляет 65,8 м². В момент выпадения дождя был вычислен коэффициент стока с балластной призмы: интенсивность выпадения дождя = 0,23 мм/мин; время проведения эксперимента составило 20 мин; объем воды, попавшей в резервуар за 20 мин, составил 76,2 л. Таким образом коэффициент стока, равен 0,25.

Полученные значения представлены на графике – рисунок 1.

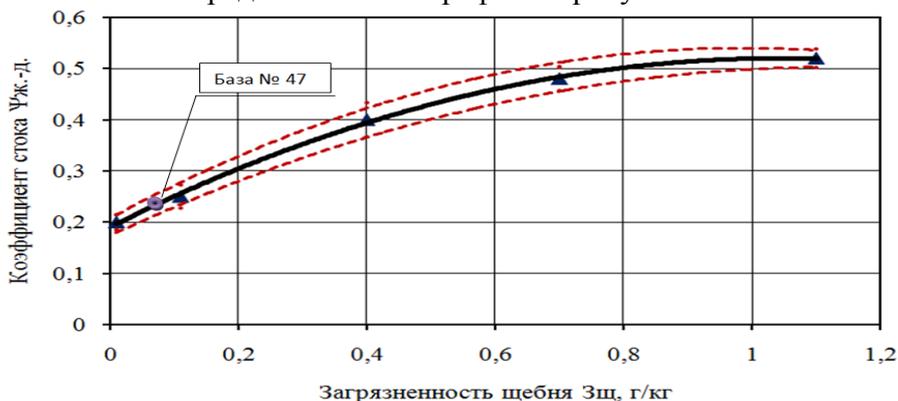


Рисунок 1 – Экспериментально определенные значения $\psi_{ж.-д.}$ и $Z_{щ}$ на Базе № 47

Этап 4. Исследования по определению концентраций загрязняющих веществ поверхностного стока показали: $C_{н-ты} = 71,0$ мг/л, $C_{в-в} = 1798,0$ мг/л.

Полученные значения концентраций загрязняющих веществ в поверхностном стоке с железнодорожного пути показывают, какой вред наносится природной среде при поступлении поверхностного стока в водные объекты.

Выводы: Определены расходы поверхностного стока с железнодорожного пути Базы № 47; Найдены концентрации загрязняющих веществ в поверхностном стоке.

Литература

1. Стрелков, А.К. Методика определения категории загрязненности железнодорожных путей [Текст] / А.К. Стрелков, С.Ю. Теплых, П.А. Горшкалев, Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. / СГАСУ. - Самара, 2009. - С.109-111.

СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЯРНЫХ ПЕСТИЦИДОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В СОЧЕТАНИИ С ДИСПЕРСИОННОЙ ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИЕЙ

*Большаков Д.С., Амелин В.Г., Третьяков А.В.
ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных»
600901, г. Владимир, мкр. Юрьевоц*

Пестициды – одни из самых эффективных средств борьбы против вредителей и сорняков, активно применяемых в сельском хозяйстве. Применение комбинированных пестицидов дает возможность снизить затраты на обработку и получить максимальный экономический эффект их применения. Однако, пестициды могут оказывать негативное воздействие и на человека, попадая в его организм, в том числе из водных источников.

Для определения единичных пестицидов или их отдельных классов используют методы газовой хроматографии и ВЭЖХ с различными детекторами, капиллярного электрофореза, но не уделяется должного внимания взаимному влиянию на разделение и определение пестицидов при их совместном применении.

В работе показана возможность одновременного определения 31 пестицида, относящегося к различным классам химических соединений (неоникотиноиды, сим-триазины, фосфорорганические соединения, карбаматы, производные феноксикарбоновых кислот, мочевины, триазола, триазинона, имидазола/имидазолинона и бензимидазола) в природных водах методом мицеллярной электрокинетической хроматографии.

Использовали систему капиллярного электрофореза «Капель-105М» (ООО «Люмэкс», Россия), оснащенную УФ-детектором. Для повышения селективности и чувствительности оптимизированы основные параметры электрофоретического процесса: разделение осуществляли в немодифицированном кварцевом капилляре (эффективная длина 50 см, внутренний диаметр 75 мкм), температура 20 °С, детектируемая длина волны 190 нм, напряжение +25 кВ. В качестве ведущего электролита использовали смесь 15 мМ тетрабората натрия, 30 мМ ДДС, 10 мМ фосфата тетрабутиламмония, содержащую 10 % ацетонитрила.

Для извлечения и концентрирования пестицидов из природной воды использовали дисперсионную жидкостно-жидкостную микроэкстракцию. Выбраны оптимальные условия ее проведения: объем анализируемой пробы и ее pH, объемы экстрагирующего и диспергирующего растворителей и т.д. Пределы обнаружения ($S/N = 3$) составили 1,0 – 6,0 мкг/л при степени концентрирования равном 100 (объем анализируемой пробы 10 мл). Степень извлечения пестицидов составила 40 – 90 %. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,15.

Методика успешно применена для определения пестицидов в природных водах некоторых сельскохозяйственных районов Владимирской области, по итогам которых выявлено наличие ряда пестицидов в анализируемых образцах.

ОБОСНОВАНИЕ ВВЕДЕНИЯ В НОРМАТИВНО-МЕТОДИЧЕСКУЮ ДОКУМЕНТАЦИЮ ПО ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ ЦЕНТРАЛИЗОВАННОГО И НЕЦЕНТРАЛИЗОВАННОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ PSEUDOMONAS AERUGINOSA

*Иванова Л.В., Артемова Т.З., Гипп Е.К., Загайнова А.В.,
Буторина Н.Н., Максимкина Т.Н., Красняк А.В.
ФГБУ «НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина»
Минздравсоцразвития России, г. Москва*

Одним из основных факторов распространения инфекционных заболеваний является водный путь передачи, в частности, с питьевой водой, вероятность реализации которого в современных условиях существенно расширяется и представляет серьезную эпидемическую проблему. В последние десятилетия отмечен рост заболеваний водной этиологии, обусловленный потенциально-патогенными бактериями. Среди них одним из распространенных возбудителей рассматриваются бактерии *Pseudomonas aeruginosa* (*Ps. aeruginosa*). По данным ВОЗ, *Ps. aeruginosa* может вызывать ряд инфекций, особенно у людей при снижении иммунорезистентности организма, а так же заболевания, для которых характерно отсутствие нозологической специфичности. При возникновении инфекции псевдомонадной этиологии водного фактора передачи заражение может происходить как оральным путем, так и при контакте инфицированной воды со слизистыми или с поврежденными участками тела (раны, порезы, ожоги), а также через дыхательные пути пациентов с респираторными заболеваниями. Поэтому тема доклада посвящена обоснованию введения в нормативно-методическую документацию по оценке качества воды централизованного и нецентрализованного водоснабжения показателя *Pseudomonas aeruginosa* (синегнойная палочка).

В докладе приводятся материалы, показывающие связь заболеваемости населения с использованием воды, контаминированной *P. aeruginosa*, как при питьевом, так и хозяйственно - бытовом водопользовании. По данным отечественных и зарубежных авторов на волонтерах установлено, что минимальная инфицирующая доза этого возбудителя составляет $n \times 10^2$ КОЕ, которая подтверждается расчетными данными по оценке микробного риска возникновения бактериальных кишечных инфекций, передающихся водным путем (Загайнова А.В., 2010 г.).

Необходимость введения этого показателя в качестве самостоятельного при контроле качества воды в СанПиН «Вода питьевая» доказывается особенностями жизнедеятельности этого микроорганизма (интенсивным размножением в воде независимо от наличия органических веществ, длительной выживаемостью в водной или влажной среде, большей устойчивостью к некоторым обеззараживающим средствам, другими источниками поступления в воду). Именно этими признаками *Ps. aeruginosa* отличается от индикаторных и патогенных бактерий кишечной группы. Это доказывает эпидемическую опасность использования населением воды централизованного водоснабжения при отсутствии контроля по этому показателю. Ориентиром для выполнения анализа на *Ps. aeruginosa* являются наиболее проблемные участки разводящей сети. Наибольшее эпидемическое значение имеет определение показателя *Ps. aeruginosa* в потребляемой населением воде: при вторичном загрязнении, в застойных участках водопроводной сети, при нерегулярной подаче воды, воде из кранов после длительного прекращения водоразбора воды (в выходные, праздники, отпуск, дачный период), когда имел место застой воды в водопроводной сети, при использовании фильтровальных приборов для доочистки воды централизованного водоснабжения, на протяженных водоводах, при биообрастании водопроводных сооружений биопленками (резервуары, тупиковые участки).

В настоящее время *Ps.aeruginosa* в качестве основного показателя нормируется только при контроле качества воды расфасованной в емкости, в соответствии с требованиями СанПиН 2.1.4.1116-2002 и в Директиве 2000/60/ЕС. В качестве дополнительного показателя *Ps. aeruginosa* определяется в воде плавательных бассейнов и аквапарков согласно требованиям СанПиН 2.1.2.1188-03 и СанПиН 2.1.2.1331-03, а также в воде прибрежных вод морей в местах водопользования населения СанПиН 2.1.5.2582-10.

При нормировании качества питьевой воды централизованного и нецентрализованного водоснабжения этот показатель не учитывается, хотя именно в этих объектах *Ps. aeruginosa* может выступать в качестве патогенного микроорганизма.

Нормирование *Ps.aeruginosa* осложняется их двойственной ролью как индикаторных и патогенных микроорганизмов. Этот факт требует отдельного подхода к параметрам, предъявляемым к контролю качества различных объектов, как с санитарной, так и с эпидемиологической позиций. В зависимости от объекта, в одних случаях *Ps. aeruginosa* должен рассматриваться как индикатор, в других - как патоген. Количественный учет *Ps. aeruginosa* имеет значение в тех объектах окружающей среды, в которых этот микроорганизм имеет индикаторное значение и может играть решающую роль при несоответствии в количестве других показателей и санитарной обстановки.

Таким образом, с целью обеспечения эпидемической безопасности водопотребления рекомендуется введение дополнительного показателя при оценке качества централизованного и нецентрализованного водоснабжения *Ps.aeruginosa*, которую необходимо определять при контроле качества воды разводящей сети у потребителя (краны, резервуары, тупиковые участки и т.д.).

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ОЗОНОСОРБЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ НА СООРУЖЕНИЯХ ВОДОПОДГОТОВКИ МУП «ВОДОКАНАЛ» Г. ЕКАТЕРИНБУРГА, КАК МЕТОДА ДООЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Брусницына Л.А., Ницак Г.Б., Матвиенко А.А.

МУП "Водоканал" г. Екатеринбург

Озонсорбционная технология очистки воды была предложена Компанией «Дегремон» еще в 70-е годы прошлого столетия и на сегодня успешно применяется на многих станциях водоподготовки Европы и России.

При совместном применении озона и активного угля обеспечивается более глубокая очистки воды от органических загрязнений, разрушается остаточный озон, удаляются токсичные побочные продукты озонирования.

Озонсорбционная технология предусмотрена по проекту модернизации очистных сооружений водоподготовки г. Екатеринбург. Для внедрения этого проекта в 2009 г. проведены экспериментальные исследования на опытной установке, включающей озонирование очищенной воды с последующей фильтрацией через угольные фильтры. Опытная установка размещалась в фильтровальном зале двухступенчатой схемы очистки Западной фильтровальной станции, где на протяжении 2-х лет проводились исследования.

Основная цель исследований заключалась в посезонном изучении совместного применения озонирования и сорбции на активных углях в технологии водоподготовки для улучшения качества питьевой воды.

Опытная установка состояла из нескольких последовательных технологических этапов:

- озонирование воды, предварительно обработанной реагентами (хлором, коагулянтом, флокулянтом) и профильтрованной через скорый песчаный фильтр;
- фильтрование озонированной воды через песчаный фильтр;
- фильтрование воды через два параллельно работающих фильтра с активным углем.

В процессе исследований определены технологические параметры озонсорбционной технологии (дозы озона, адсорбционная способность активных углей), проведена оценка образования основных побочных продуктов озонирования (формальдегид, броматы, хлораты, хлориты), проанализированы результаты лабораторного контроля качества воды за первый и второй год эксплуатации опытной установки.

Результаты опытной установки показали эффективность очистки воды от органических соединений, которые характеризуются общим органическим углеродом, наилучшее его удаление было достигнуто на угольных фильтрах. Озонсорбционная технология положительно повлияла на органолептические показатели воды. На стадии озонирования эффективно окислялись двухвалентные растворимые формы железа и марганца в малорастворимые соединения.

В качестве основного побочного продукта возникающего при озонировании анализировался формальдегид. Были рассмотрены и другие возможные побочные продукты. Поскольку озонированию подвергалась хлорированная вода, был риск образования хлоритов и хлоратов. На основании проведенных исследований

установлено, что все вышеперечисленные побочные продукты озонирования не образуются ни на одном этапе очистки опытной установки.

Таким образом, после двухлетнего опыта применения озонсорбционной технологии доочистки питьевой воды установлены следующие выводы:

- Обеспечивается качество питьевой воды в соответствии с требованиями СанПиН 2.1.4.1074-01 по всем показателям.

- Стадия озонирования позволяет снизить в воде марганец до $0,030 \text{ мг/дм}^3$ при содержании его в воде поступающей на установку $0,30 \text{ мг/дм}^3$.
- Возможные побочные продукты озонирования не образуются при вводимых дозах озона от $0,12$ до $2,5 \text{ мг/дм}^3$.
- Фильтрация через угольные фильтры улучшает запах воды и снижает цветность, повышает эффективность очистки от органических соединений. Наилучшие показатели качества воды по органолептическим показателям и органическим соединениям достигаются в первый год эксплуатации угольных фильтров.
- Максимальная сорбция хлороформа происходит на угольных фильтрах в первые месяцы работы установки, во второй год эксплуатации угольных фильтров снижение хлороформа не наблюдается.

ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА И АЗОТА В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ ВОД МЕТОДОМ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Ягов Г.В.,

ООО «Информаналитика»,

194223, Санкт-Петербург, ул. Курчатова, д. 10, а/я 4

Говоря об экологическом и санитарном благополучии воды и водных объектов необходимо иметь в виду, что неблагоприятное влияние могут оказывать не только токсиканты, но и избыточное (а в некоторых случаях и недостаточное) количество ряда широкораспространённых веществ, например, биогенных элементов. Их избыточное поступление в воды поверхностных водоёмов, как правило, связано с антропогенными факторами, например, со сбросом недостаточно очищенных сточных вод, стока с поверхности и т.п. Такого рода загрязнения могут нанести значительный ущерб экологической системе любого региона, поэтому проблема контроля качества очистки сточных вод также актуальна, как и контроль содержания биогенных соединений в воде поверхностных водоёмов, водотоков, скважин водоснабжения, колодцев и проч.

Для снижения трудозатрат при выполнении анализов и повышения объективности оценки состава питьевой воды, а также природных и сточных вод в настоящее время разработаны такие аналитические методы, которые позволяют автоматизировать процесс обработки проб и получения информации. Рассмотрению некоторых технических решений, используемых в аналитических приборах посвящён настоящий доклад.

Метод термокаталитического окисления с последующим детектированием продуктов реакции реализован во многих анализаторах, использующихся для контроля содержания углерода и азота в различных типах вод. Как правило, это приборы известных зарубежных производителей, различающиеся своими техническими возможностями, степенью автоматизации и т.п. В последние годы освоено производство отечественных анализаторов «ТОПАЗ-НС», предназначенных для определения массовой концентрации общего азота, общего, органического и неорганического углерода в пробах воды.

На примерах выполнения обследований природных водоёмов и водотоков показаны возможности анализаторов «ТОПАЗ-НС» при решении задач природоохранного и экологического контроля. Измерения выполнялись с использованием методик ISO/TR 11905 «Качество воды. Определение содержания азота» и ГОСТ Р 52991-2008 «Вода. Методы определения содержания общего и растворенного органического углерода».

Испытания, проведённые по исследованию содержания общего органического углерода в питьевой воде различных регионов, показали возможность применения анализаторов «ТОПАЗ-НС» для целей санитарно-гигиенического контроля водопроводной воды и сертификационных испытаний воды, расфасованной в ёмкости (в соответствии с нормативами СанПиН 2.1.4.1116-02).

В результате проведённых работ установлено, что разработанные химико-аналитические методы (и серийно выпускаемые приборы, реализующие эти методы) позволяют решать задачи оперативного получения информации и повышения её достоверности. Автоматизированное управление процессом измерения и расчёт получаемых данных снижают вероятность ошибок, связанных с субъективными факторами. Возможно архивирование и хранение полученной информации в электронном виде.

Результаты тестовых испытаний показали, что анализаторы «ТОПАЗ-НС» могут использоваться для измерений содержания биогенных элементов (азота и углерода) в пробах воды природных водоёмов, сточных вод. Могут использоваться для целей санитарно-гигиенического контроля питьевой воды и воды, расфасованной в ёмкости. Чувствительность и точность измерений соответствуют требованиям, предъявляемым к измерениям, выполняемым для этих целей.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ВОДЕ

Марголин С.Л., Рыбенцова И.А., Бушин Н.Ю.

Центр контроля качества воды МГУП "Мосводоканал"

105005 г. Москва, Плетешковский пер., д.2

Соединения алюминия широко используются в качестве коагулянта при очистке воды, что делает его присутствие в питьевой воде весьма вероятным и обуславливает жесткие нормативные требования к частоте контроля – 1 раз в смену.

В лабораторной практике наибольшее распространение получил фотометрический метод определения алюминия с алюминоном ПНД Ф 14.1:2:4.166-2000, что связано с простой и доступностью метода. В течение десяти лет отделения Центра контроля качества воды МГУП "Мосводоканал" (ЦКВ) дважды в год успешно принимали участие в межлабораторных сличительных испытаниях (МСИ), организуемых ЗАО "Роса" в основном (на 71%) на концентрации опытных образцов в диапазоне 0,2 – 1,1 мг/дм³. В 2007 г МСИ было проведено на минимальной концентрации - 0,1 мг/дм³.

В сверке, организованной для отделений ЦКВ в сентябре 2009 г. на концентрации 0,08 мг/дм³, из 6 лабораторий, не считая координатора, только двум участникам удалось достигнуть удовлетворительных результатов. Повторная сверка на той же концентрации дала аналогичный результат: из 7 участников только 4 результата были признаны удовлетворительными.

С учетом изложенного в отделениях ЦКВ были проведены экспериментальные исследования с целью изучения факторов, обусловивших получение неудовлетворительного результата. Исследуемые факторы:

- использование различных типов ГСО;
- вклад в погрешность методики построения ГХ;
- объективность метрологических характеристик показателей правильности, точности и воспроизводимости методическим способом;
- нестабильность раствора алюминона и влияние его на холостой опыт;
- влияние способа дозирования реактивов на результат измерения.

Параллельные построения ГХ на двух типах образцов (ГСО 8059-94 и ГСО 7854-2000) показали, что оптические плотности на ГСО 8059-94 имели более высокие значения, чем ГСО 7854-2000. Исследования на двух ГХ контрольных проб с различными концентрациями (0,06; 0,08; 0,12 и 0,20 мг/дм³), приготовленными на ГСО 8059-94 показали, что все результаты, получены на ГХ (ГСО 7854-2000) имели завышенные значения.

Многолетней практикой работы с методикой выявлено, что при построении ГХ точки в конце диапазона всегда занижают линию аппроксимации. Разделение области построения на два диапазона (0,04-0,20 мг/дм³ и 0,20-0,56 мг/дм³) с увеличением количества образцов (0,00; 0,04; 0,06; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,28; 0,36; 0,44; 0,50; 0,56 мг/дм³) имело положительный результат на линейность и увеличило величину достоверности аппроксимации.

Однако, расчетные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости так же превышают аттестованные характеристики в диапазоне низких концентраций до 0,1 мг/дм³.

Было отмечено изменение окраски раствора алюминона при хранении. Тем не менее, в ходе эксперимента не было выявлено влияние раствора алюминона на величину холостого опыта. Все "положительные" и "отрицательные" отклонения холостого опыта являлись стабильными.

Установлено, что применение реакционной смеси, взамен последовательному добавлению реактивов не влияет на результат анализа. Однако результаты измерений в этом случае получаются более надежными.

Таким образом, с учетом вышеизложенного метрологические характеристики методики ПНД Ф 14.1:2:4.166-2000 требуют пересмотра, что приобретает особое значение в связи с широтой ее применения.

РАЗРАБОТКА НОВОГО МЕТОДА ФОТООБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ ОТ БАКТЕРИЙ НОВЫМИ ГЕТЕРОГЕННЫМИ СЕНСИБИЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ, ПРИВИТЫХ К АМИНОПРОПИЛИРОВАННОМУ СИЛИКАГЕЛЮ

*Максимкина Т.Н.¹, Иванова Л.В.¹, Артемова¹ Т.З., Гипп Е.К.¹, Загайнова А.В.¹,
Буторина Н.Н.¹, Красняк А.В.¹, Кузнецова Н.А.², Южакова О.А.²*

*¹ФГБУ «НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина»
Минздравсоцразвития России, г. Москва*

*²Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей
(ФГУП «ГНЦ» НИОПИК»)*

В настоящее время широко используемыми методами в практике обеззараживания воды являются хлорирование и озонирование. Однако при этом возникают проблемы неблагоприятного действия для здоровья человека продуктов, образующихся в результате хлорирования (тригалометанны, хлорфенолы, хлороформ и многие другие соединения) и озонирования (альдегиды, кетоны, формальдегид, броматы). Эти соединения обладают высокой токсичностью, выраженным коммулятивным и канцерогенным действием.

Разработка новых эффективных и безопасных методов обеззараживания воды является одной из основных задач повышения эпидемической безопасности водопользования. В последние годы проводятся исследования с целью разработки фотодинамического метода обеззараживания воды с использованием цитотоксических свойств активных форм кислорода, генерируемых при световом воздействии на фотодинамически активные красители – фотосенсибилизаторы.

Известны способы фотообеззараживания воды с использованием катионных фталоцианинов, являющиеся сенсибилизаторами образования синглетного кислорода под действием видимого света растворимые в воде, а также способ фотообеззараживания воды с использованием этих фталоцианинов. Несмотря на высокую эффективность, этот метод имеет существенный недостаток, который заключается в необходимости последующего удаления красителя из раствора. С целью преодоления этого недостатка разработаны гетерогенные (твердофазные) сенсибилизаторы, активная фаза которых ковалентно пришита к носителю. Для снятия этих негативных аспектов применения фотообеззараживания воды в практике водоподготовки, разрабатывается проблема создания высокоэффективных твердофазных фотосенсибилизаторов, не растворимых в воде, но способных осуществить инактивацию бактерий в водной среде в гетерогенных условиях. Это обеспечит простоту полного извлечения реагента после процесса инактивации с помощью фильтрования, и, тем самым, будет гарантировать отсутствие нежелательных примесей в обработанной воде

В настоящее время разработаны различные типы гетерогенных сенсибилизаторов, в том числе на основе порфиринов, привитых на нерастворимые в воде матрицы из полистирола, силикагеля и других материалов. Однако, известно лишь несколько работ, в которых изучалось их фотообеззараживающее действие в отношении *Escherichia coli*.

В данной работе исследовали эффективность фотообеззараживания не только в отношении *Escherichia coli*, но и *Klebsiella pneumonia*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Salmonella enteritidis* и *Salmonella infantis* с участием новых гетерогенных сенсибилизаторов, созданных путем химической прививки замещенных фталоцианинов к аминопропилированным силикагелям. Для ковалентной прививки использовали металлофталоцианины, производные которых эффективно генерируют цитотоксический синглетный кислород в растворах, и после гетерогенизации

сохраняют способность сенсibilизировать образование этой активной формы кислорода.

В результате проведенных исследований показана возможность использования для обеззараживания воды от бактерий кишечной группы гетерогенных сенсibilизаторов на основе фталоцианинов, ковалентно привитых к аминопропилированному силикагелю.

Определены наиболее эффективные методы бактериологического анализа воды в присутствии гранул гетерогенных сенсibilизаторов – прямой посев и метод мембранной фильтрации.

Обоснован алгоритм оценки реального фотообеззараживающего действия гетерогенных фотосенсibilизаторов в отношении бактерий кишечной группы, включающий методы отбора проб воды из надосадочной жидкости, время взаимодействия сенсibilизатора с инокулятом без доступа света (30 минут), интенсивное барботирование воздухом и освечивание (не менее 60 минут).

Выявлены условия повышения эффективности фотообеззараживания бактерий в воде в присутствии гетерогенных фотосенсibilизаторов (концентрация сенсibilизатора не менее 4 г/дм³; наличие в структуре активной фазы фталоцианинов алюминия и кремния; концентрация активной фазы должна составлять не менее 5 мкм/г; сенсibilизатор должен иметь положительный заряд).

В результате сравнительной оценки эффективности обеззараживания воды при освечивании в присутствии гетерогенного сенсibilизатора изученные микроорганизмы можно расположить по мере возрастания устойчивости в следующей последовательности: стафилококк → *E. coli* → *Enterococcus faecalis* → *Pseudomonas aeruginosa* → *Enterococcus faecium* → *Salmonella infantis*.

Таким образом, полученные данные подтверждают перспективность дальнейших исследований по обоснованию возможности применения гетерогенных фотосенсibilизаторов на основе привитых к аминопропилированному силикагелю фталоцианинов для обеззараживания воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Москвы и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00444).

АВТОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ В КОНТРОЛЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Косткина М.И., Ахунова М.Н.

ООО «АвтоЛаб»

199178, Россия, Санкт-Петербург, Малый пр. В.О., д. 58А, info@ecolabavto.ru

Автоматические системы твердофазной производства компании Fluid Management Systems Inc. (FMS), США предназначены для подготовки проб воды к определению органических загрязнителей, в том числе и стойких органических загрязнителей (СОЗ), таких как полихлорированные диоксины и фураны (ПХДД/ПХДФ), полихлорированные бифенилы (ПХБ), полибромдифениловые эфиры (ПБДЕ), полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), пестициды, фталаты и др.

Система твердофазной экстракции Power-Prep/SPE реализует метод EPA 3535 и предназначена для извлечения анализируемых веществ из водных образцов путем сорбции на твердом носителе с последующим их элюированием подходящим растворителем в автоматическом режиме.

Система может проводить пробоподготовку одновременно до 6 проб воды, последовательно до 30 проб, автоматически кондиционируя и промывая сорбционные картриджи по выбору 5-ю различными растворителями, их смесями или растворами, и собирая элюаты в вials или пробирки для последующего анализа.

Полученные элюаты при необходимости поступают в систему колоночной сорбционной очистки Power-Prep/Cleanup, или непосредственно в концентратор PowerVar, где проводится концентрирование анализируемых соединений методом упаривания растворителя инертным газом при нагревании.

В докладе обсуждаются технические и конструктивные особенности оборудования, приводятся примеры практического применения для определения органических соединений: полихлорированных диоксинов, фуранов, бифенилов, фталатов, хлор-, фосфор-, азотсодержащих пестицидов и гербицидов, нитрозаминов, фенолов, полициклических ароматических углеводородов и других экотоксикантов в питьевой, природной и сточной воде.

Высокая степень извлечения анализируемых веществ, устранение влияния мешающих примесей и эффективное концентрирование позволяют обеспечивать низкий предел обнаружения, точность, достоверность и воспроизводимость результатов анализа.

Автоматизация всего процесса пробоподготовки, минимизация времени и эксплуатационных расходов, снижение необходимых требований к квалификации обслуживающего персонала делают автоматические системы ускоренной пробоподготовки незаменимым инструментом для анализа органических загрязнителей в питьевой, природной и сточных водах.

ОРГАНИЗАЦИЯ ОПЕРАТИВНОГО МОНИТОРИНГА КАЧЕСТВА РАБОЧИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Рыженков В.А., Погорелов С.И., Нарядкина Н.А.

Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Высшего Профессионального Образования «Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт» 11250, Москва, ул. Красноказарменная, 14.

Надежность и эффективность работы энергетического оборудования современных энерготехнологических комплексов, предназначенных для паро-, тепло- и электроснабжения промышленных и жилищно-коммунальных потребителей в значительной степени определяется качеством используемых рабочих и технологических сред (РиТС), определяющим, в свою очередь, интенсивность протекания коррозионных процессов и процессов образования и накопления отложений на функциональных поверхностях оборудования. Ухудшение качества применяемых РиТС в современных условиях вызвано, в основном, несовершенством нормативной базы, регламентирующей номенклатуру, значения и методы измерения нормируемых и контролируемых показателей качества, а также низким техническим уровнем эксплуатируемых систем химического контроля и водоподготовки. Названные причины не позволяют своевременно обнаружить нарушения водно-химического режима (ВХР), рационально выбрать и реализовать комплекс соответствующих оперативных мероприятий. В докладе рассмотрены методы и современные технические средства оперативного мониторинга качества РиТС, позволяющие организовать постоянные измерения реальной коррозионной активности, а так же оперативное обнаружение, определение концентрации и идентификацию присутствующих в среде ненормируемых потенциально-опасных органических веществ и нефтепродуктов.

В состав разработанной системы оперативного мониторинга (СОМ) качества РиТС входят два измерительных комплекса (ИК), применение которых возможно как в комплекте «штатной» системы химического контроля ВХР, так и в автономном режиме: ИК для автоматизированных измерений коррозионной активности среды и ИК для автоматизированной идентификации и определения концентрации потенциально-агрессивных соединений (ПАС) в РиТС.

В ИК для автоматизированной идентификации и определения концентрации ПАС используются тензиометрические методы, базирующиеся на построении и последующем анализе кинетических зависимостей силы поверхностного натяжения в условиях статической и динамической площади поверхности раздела фаз «исследуемая водная среда – воздух». ИК отслеживает текущую концентрацию потенциально-агрессивных соединений, присутствующих в РиТС, формирует сигнал оповещения при выходе текущего значения концентрации за заданные оператором пределы, далее решаются задачи идентификации и определения концентрации компонентов.

В ИК для автоматизированных измерений коррозионной активности среды измерение скорости общей коррозии проводится с использованием метода линейного поляризационного сопротивления, а измерение скорости питтинговой коррозии – методом амперометрии нулевого сопротивления. ИК обрабатывает измеренные значения скорости коррозии и формирует сигнал оповещения при выходе их значений за заданные оператором пределы.

Оба измерительных комплекса реализованы в виде экспериментальных образцов и показали высокую эффективность применения для организации постоянного контроля интегральных параметров качества РиТС, непосредственно определяющих степень повреждаемости функциональных поверхностей оборудования.

ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Газиев Г.А., Бызова В.Н., Московкин А.С.

123182, Москва, ул. Щукинская, д.5

ФГБУ «Всероссийский центр медицины катастроф «Защита» Минздравсоцразвития России

В нормативной гигиенической литературе по анализу токсичных загрязнений в питьевой воде недостаточно внимания уделяется разработке и применению методик на основе ионной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Экспрессность и селективность ионной хроматографии, надежная идентификация и высокая чувствительность хромато-масс-спектрометрии позволяют расшифровать и количественно определить как солевой состав, так и состав сложных органических загрязнений в питьевой воде, обусловленных урбанизацией, стихийными бедствиями и техногенными авариями, приводящими к попаданию в воду аварийно опасных химических веществ. В соответствии с «Типовым планом медико-санитарного обеспечения населения при химических авариях и методическими рекомендациями по его заполнению и ведению», утверждёнными Минздравом РФ, на основе базы данных по паспортизации потенциально опасных химических объектов первоочередной список этих веществ уточняется региональными и территориальными центрами медицины катастроф и Роспотребнадзора.

Описана аппаратурно-методическая база испытательной аналитической лаборатории Всероссийского центра медицины катастроф «Защита», аккредитованной в системе аккредитации Роспотребнадзора (система сертификации ГОСТ Р, аттестат аккредитации № ГСЭН.RU.ЦОА.243). Для анализа солевого состава воды применяют ионохроматографическую систему ICS-2000 (Dionex, США) (определение хлор-, фтор-, нитрит-, нитрат-, сульфат-, сульфид-, фосфат-анионов) и градиентную ионохроматографическую систему ICS-2500 (Dionex, США) (определение NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}). Для идентификации и количественного анализа токсичных органических веществ используют хромато-масс-спектрометр Focus DCQ (Thermo Electron Corp., США). Санитарно-токсикологическая бригада ВЦМК «Защита» оснащена специальной подвижной лабораторией, в работе которой предусмотрены отбор, консервация и доставка проб объектов окружающей среды (в том числе и воды) на стационарную базу испытательной аналитической лаборатории. Для аппаратурного обеспечения современных подвижных лабораторий должны быть использованы малогабаритные хромато-масс-спектрометры, газовые и ионные хроматографы с системой концентрирования и подготовки пробы с набором концентрирующих, аналитических колонок и детекторов. В методическом плане в ВЦМК «Защита» разработаны четыре стандартных методики анализа токсичных органических веществ в воде, утвержденные Главным государственным санитарным врачом РФ Г.Г.Онищенко и опубликованные как методические указания по контролю веществ в окружающей среде:

- хромато-масс-спектрометрическое определение фенолов и хлорпроизводных; бензола, толуола, хлорбензола, этилбензола, о-ксилола, стирола; фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, хризена и бензо(а)пирена;
- ионохроматографическое определение формальдегида.

Приведены сведения о качестве питьевой воды из скважин и колодцев в шести районах Московской области. Показано, что в ряде мест вода по химическому составу не пригодна в качестве питьевой в связи с аномальным содержанием тяжелых металлов или органических веществ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В ПРИРОДНЫХ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ВОДАХ КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дударева Г.Н., Житова О.В., Матвеева Г.Н., Кондакова О.А.

Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет

664074, Иркутск -74, Лермонтова, 83. Кафедра ООД ЗВФ.

Тел/факс (3952)405-763, E-mail:gndudareva@mail.ru

Изучена возможность использования взаимодействия ионов никеля(II) с классическим специфическим реагентом диметилглиоксимом(ДМГ) в кинетическом варианте анализа, для определения никеля в воде. В сильно щелочной водной среде, создаваемой гидроксидом натрия, комплекс никеля с ДМГ не выпадает в осадок и не полностью экстрагируется хлороформом. Окраска соединения развивается во времени. Реакция отличается довольно высокой чувствительностью, а молярный коэффициент светопоглощения при $\lambda_{\max} = 460$ нм достигает $0,6 \cdot 10^4$. Комплексное соединение имеет максимальное светопоглощение при соотношении компонентов - никель : ДМГ = 1:3. Никель при взаимодействии меняет свою степень окисления. Присутствие окислителя в растворе способствует переходу никеля из двухвалентного в трёхвалентный. Формирование сложной структуры, вероятно, связано с пространственными затруднениями, что и приводит к протеканию процесса во времени. Исследование показало, что в качестве окислителя в реакции комплексообразования может выступать не только персульфат аммония или галогены, но и растворенный в воде кислород воздуха. Окраска комплекса при этом развивается в достаточном большом интервале времени.

Изучение спектров светопоглощения показывает, что в растворе существуют несколько хромофорных систем, принадлежащих разным оптически активным центрам. Анализ изменений в спектрах поглощения показывает, что окраска исходного комплекса никеля(II) с ДМГ, наблюдаемая при максимальном светопоглощении при $\lambda_{\max} = 570$ нм, равномерно с течением времени переходит в окраску комплекса с максимумом светопоглощения при $\lambda_{\max} = 460$ нм. Это было нами использовано в методике кинетического анализа. Результаты регистрации на КФК-2 при синем светофильтре изменения светопоглощения растворов во времени, соответствующих процессу комплексообразования в присутствии кислорода в качестве окислителя, позволяют построить градуировочные графики для определения концентрации никеля по методу тангенсов, методу фиксированного времени или методу фиксированной концентрации. Каждый из графиков описывается уравнениями прямой соответственно: метод тангенсов - $C_{Ni} = 16,67 \cdot \text{tg } \alpha$; метод фиксированного времени - $C_{Ni} = 83,33 \cdot t$; метод фиксированной концентрации - $C_{Ni} = 15,63 \cdot A$. Существенное значение при проведении реакции имеет порядок прибавления реактивов, позволяющий добиться большей воспроизводимости и стабильности результатов анализа.

Разработаны варианты методики аналитического определения никеля в природных и производственных водах кинетическим методом. Градуировочные графики линейны в диапазоне концентраций никеля от 0,1 до 10 мкг/мл. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,05 при определении 1 мкг никеля в 50 мл воды.

В целом, полученные результаты показали, что реакция взаимодействия никеля с диметилглиоксимом протекает во времени в присутствии в качестве окислителя, растворенного в воде кислорода, и такой анализ позволяет определять микрограммовые количества никеля в различных типах вод.

ТЕСТ-ПОЛОСЫ С КОВАЛЕНТНО ЗАКРЕПЛЕННЫМИ РЕАГЕНТАМИ ДЛЯ АНАЛИЗА ВОДЫ

Колодкин И.С.

*Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,
факультет химии и экологии, 600000, Владимир, ул. Горького, д. 87*

Проблема наличия питьевой экологически чистой воды является одной из острейших проблем нашего времени. В связи с этим, растет потребность в экспресс-методах, позволяющих быстро, качественно, и что не менее важно, на месте отбора проб, провести объективную оценку качества воды. Наиболее распространенным способом определения содержания анализируемого вещества является визуальная оценка степени изменения окраски индикаторной бумаги или анализируемого раствора. Несмотря на простоту использования таких тест-систем сфера их применения ограничивается низкой чувствительностью, не позволяющей проводить анализ на уровне ПДК, и относительно большой погрешностью полученных результатов ($s_r > 0,5$). Перейти на качественно другой уровень проведения анализа, позволяет применение тест-систем, использующих принципы планарной хроматографии.

Предложенные в настоящее время тест-полосы в своей основе используют принципы осадочной хроматографии, что накладывает определенные ограничения на их дальнейшее развитие: малая растворимость в воде иммобилизованных на бумаге реагентов, малая растворимость образующегося на бумаге продукта реакции, ограниченный круг реагентов, удовлетворяющих обоим ограничениям.

Одним из способов устранения ограничений тест-систем, использующих принципы осадочной хроматографии, является применение матриц с ковалентно закрепленными реагентами. Несмотря на относительное технологическое усложнение получения таких матриц, открывается возможность расширить круг аналитических реагентов и определяемых веществ.

Были предложены индикаторные бумаги с ковалентно закрепленными 1-нафтиламином и о-толидином. Индикаторные бумаги с ковалентно закрепленным 1-нафтиламином было предложено использовать для количественного определения ароматических аминов (анилин, анестезин), нитрит- и нитрат-ионов, с о-толидином – были использованы в тест-системах определения хрома (VI), пероксида водорода. Дальнейшая модификация индикаторных бумаг с закрепленным на них 1-нафтиламином позволила получить индикаторные матрицы с химически закрепленными кислотно-основными индикаторами, которые были использованы для количественного определения общей щелочности и кислотности воды.

Так как на тест-системы, использующие ковалентно закрепленные реагенты не распространяется действие ограничений указанных ранее, то возможно использование матриц с химически закрепленными реагентами в тест-методах анализа, использующих концентрирование продуктов реакции на поверхности или в объеме матрицы при пропускании через нее практически неограниченного объема анализируемого раствора. Такой способ позволяет проводить экспресс-анализ на уровне ПДК и ниже. Исходя из того, что длина окрашенной зоны тест-полосы прямопропорциональна количеству анализируемого раствора, прошедшего в слое индикаторной матрицы было предложено разделить тест-полосу на две отдельные части – аналитическую и насосную. Аналитическая часть – укороченный вариант тест-полосы длиной до 2 см. В качестве насосной части использовали фильтровальную бумагу или другой гидрофильный материал. Таким образом удалось существенно понизить предел обнаружения анализируемого компонента (до 10 раз) без существенного изменения времени проведения анализа.

ИЗУЧЕНИЕ СВЯЗЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КСАНТОГЕНАТОВ КАЛИЯ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОМЕТРИИ МНПВО

Кунилова И.В., Вигдергауз В.Е.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт проблем комплексного освоения недр Российской академии наук,

111020, г.Москва, Крюковский туп., д.4

Для флотационного извлечения сульфидных минералов применяют различные реагенты-собиратели, эффективность применения которых определяется смачивающими свойствами. Поведение молекул тиоловых собирателей в водном растворе и изменения структуры граничного слоя зависят от соотношения свойств полярной группы и углеводородного радикала. Однако эмпирическая шкала гидрофильно-липофильного баланса, основанная на аддитивном вкладе функциональных групп в работу переноса из водной в углеводородную фазу, на практике не получила распространения из-за зависимости значений от дополнительных параметров (температуры, содержания солей в водной фазе, диэлектрической проницаемости и др.). Для анализа влияния концентрации и типа собирателей на структуру водного слоя и характеризующую ее дисперсность раствора нами применен метод ИК-Фурье спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Цель работы - определение изменений ИК-спектральных характеристик и анализ на их основе надмолекулярной структуры поверхностного слоя растворов ксантогенатов калия в широком интервале концентраций (10^{-5} – 5×10^{-1} М). Спектры снимали в режиме пропускания в интервале частот 4000 – 400 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} , время снятия спектра 20 – 60 с. В качестве опорного спектра использовали спектр дистиллированной воды.

Установлено, что характеристические пики полос пропускания бутилового ксантогената калия, идентифицированные Полингом (1961), в ИК-Фурье спектре МНПВО сильно выражены только для концентрированных ($0,5$ – $0,1$ М) растворов. С целью анализа водородных связей нами проведено сравнение спектров растворов ксантогенатов калия с различной длиной углеводородного радикала по характеристическим частотам колебаний молекулы воды. В области концентраций бутилового ксантогената калия $0,001$ – $0,01$ М наблюдалось экстремальное изменение вида ИК-Фурье спектров МНПВО: смещение максимума 1635 см^{-1} деформационных колебаний молекулы воды к более низким частотам свидетельствует о максимальном нарушении (напряжении углов) в межмолекулярной водородной связи без ее разрыва, при этом интенсивность пропускания проходит через максимум, что соответствует минимальному количеству водородных связей. Смещение максимумов 3750 , 3740 и 3300 см^{-1} полосы валентных колебаний ОН-групп в высокочастотную область при увеличении концентрации ксантогената от 10^{-4} до 10^{-1} М соответствует образованию межмолекулярных водородных связей и указывает на то, что происходит перестройка структуры раствора. Анализ валентной полосы ОН-групп в области частот 3300 см^{-1} с помощью компьютерной обработки показал, что при концентрации 10^{-4} М формируются ассоциаты, содержащие кластеры молекул воды различной размерности (с наибольшим количеством связей различной силы между ОН-группами), т.е. наблюдается максимальная дисперсность раствора. Установлено, что при дальнейшем увеличении концентрации более высокие частоты максимумов в области 3300 см^{-1} отсутствуют, т.е. нет сильно связанных ОН-групп, степень структурирования растворов ниже. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №10-05-00103-а) и Программы ОНЗ РАН «Наночастицы: условия образования, методы анализа и извлечения из минерального сырья».

ГИДРОГЕЛИ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ВОДАХ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Саввин С.Б., Михайлова А.В., Щербакова Я.И.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН),
119991 Москва, ул. Косыгина, д. 19*

Анализ и контроль качества воды и водной среды остается ключевым этапом при разработке эффективных технологий очистки и получения чистой воды, учитывая, что природные водные ресурсы на сегодняшний день лимитированы, а потребность и запасы загрязненных водных отходов значительно их превышают [1]. Поэтому поиск и исследование свойств новых универсальных сорбентов пригодных как для анализа, так и для технологических процессов очистки остается актуальной задачей. В работе предложено использовать в качестве сорбентов гидрофильные сетчатые полимеры (сильнонабухающие гидрогели), которые широко используются в настоящее время в медицине и в сельском хозяйстве как влагоудерживающие суперсорбенты. Отличительной особенностью гидрогелей является их способность к набуханию и удерживанию воды в фазе полимера в количестве, значительно превышающем его массу. Существенны также и экономические факторы: многотонное производство гидрогелей и малая стоимость.

В работе изучены сорбционные свойства гидрогелей двух марок: полиакриламидные и сополимер полиакриламида и акриловой кислоты. Показана перспективность применения таких гидрогелей в качестве сорбентов как для целей определения микрокомпонентов в водных растворах, так и для их глубокой очистки, а также для длительного хранения. Известно [2], что длительное хранение разбавленных растворов приводит к потере растворенных веществ. Добавление гидрогеля исключает потери такого рода.

Оптимальные условия сорбции наблюдаются при pH 3÷6, а десорбции – при pH меньше 1 или органическими растворителями. Последующее определение возможно проводить на твердой фазе гидрогеля методом инструментального нейтронно-активационного анализа или из раствора, полученного десорбцией в меньший объем. Можно также применить кислотное разложение гидрогелей с последующим определением элементов по стандартным методикам методами как МС-АЭС, так и МС-ИСП.

1. Данилов-Данильянц В.И., Лосев К.С. Потребление воды: экологический, социальный и политический аспекты. - М.:Наука, 2006. – 221с.
2. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.:Химия, 1984. – 432 с.

ПРЯМОЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Нестеренко Е.П.¹, Полл Б.², Нестеренко П.Н.²

1. Ирландский Кластер Наук о Разделении, Городской Университет Дублина, Дублин, Ирландия

2. Австралийский Центр Исследования в Области Наук о Разделении, Университет Тасмании, Хобарт, Австралия

Определение ионов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) является важной аналитической задачей при анализе объектов окружающей среды и биологических образцов. Так, в океанологии особо важно определение ЩЗМ и в особенности стронция, поскольку эти элементы играют важную роль в формировании и росте кораллов [1]. Однако, известно, что морская вода обладает сложнейшей матрицей из-за многократного избытка ионов матрицы по сравнению с определяемыми ионами, что делает невозможным прямой ионохроматографический анализ. Для определения стронция его необходимо не только первоначально отделить от других ЩЗМ, присутствующих в образце в значительно более высоких концентрациях (соотношение $\text{Sr}^{2+}/\text{Mg}^{2+} \sim 1/160$ и $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+} \sim 1/50$), но и детектировать довольно низкие содержания (~ 8 мг/л).

Целью настоящей работы являлась разработка метода прямого определения стронция в морской воде используя в качестве неподвижной фазы две последовательно соединенные колонки (100 x 4.6 мм в.д.) с монолитным пористым силикагелем с привитыми группами иминодиуксусной кислоты. В ходе работы было изучено влияние состава подвижной фазы (ПФ) и скорости потока на селективность и эффективность разделения. Было показано, что оптимальное разделение достигается при использовании в качестве ПФ раствор 2 мМ гликолевой кислоты, 0.25 М NaCl, pH 5.1. Было показано, что разрешение пиков не изменялось при увеличении скорости потока, что позволило сократить время разделения ЩЗМ в 4 раза.

В работе также была произведена оценка различных пост-колоночных реагентов (Метилтимоловый голубой, Фталеиновый фиолетовый, Ксиленоловый оранжевый, пиридилазорезорцин) для спектрофотометрического детектирования стронция. Было показано, что Фталеиновый фиолетовый является оптимальным реагентом для определения стронция в морской воде при длине волны 570 нм.

[1] Ferrier-Pagès, C., Boisson, F., Allemand, D., Tambutté, E., Mar. Ecol. Prog. Ser. 245 (2002) 93-100

ОПТИЧЕСКИЙ МУЛЬТИСЕНСОРНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ В СМЕСЯХ С ЭТАНОЛОМ И АЦЕТОНИТРИЛОМ

Рудаков О.Б.¹, Кудухова И.Г.¹, Рудакова Л.В.²

¹Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, 394006, Воронеж, ул. 20 лет Октября, 84

²Воронежская государственная медицинская академия 394000, Воронеж, ул. Студенческая, 10

Описывается мультисенсорный анализатор жидкостей, в основе работы которого лежит микрофотографический способ регистрации набухания нескольких гранул полимеров ионогенного и неионогенного типа, помещенных в водные, водно-спиртовые и водно-ацетонитрильные растворы. В анализе многомерных оптических данных, полученных в виде нескольких электронных изображений гранул, в качестве обобщенного аналитического показателя использовали площадь и периметр лепестковых диаграмм, построенных в табличном процессоре Microsoft Excel (рис. 1). Прибор предназначен для диагностики водных растворов аналитов, для качественной и количественной идентификации жидких водосодержащих сред.

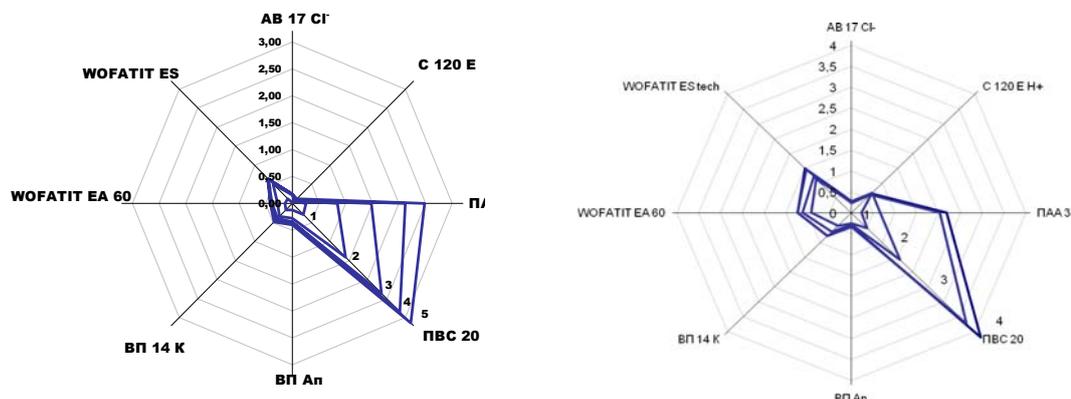


Рис. 1. Лепестковая диаграмма для различных концентраций водных растворов: а) этанола: 1 – 30; 2 – 60; 3 – 80; 4 – 95; 5 – 100% об. воды; б) ацетонитрила: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 75; 4 – 100 % об. воды. По осям диаграммы отложены относительные объемные эффекты набухания серии сферических гранул соответствующих полимеров.

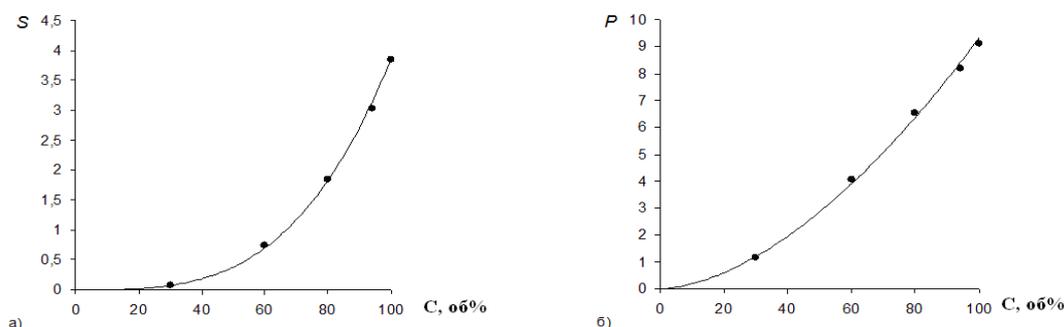


Рис. 2. Градуировочные зависимости параметров лепестковой диаграммы от концентрации воды в водных растворах этанола: а) площадь, б) периметр диаграммы

Площади (S) и периметры (P) лепестковых диаграмм функционально зависят от концентрации воды в смесях (рис. 2) и могут быть использованы не только для идентификации, но и для построения градуировочных графиков $S=f(C)$ или $P=f(C)$.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СООТНОШЕНИЙ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ СВИНЦА ДЛЯ ПОДТВЕРЖДЕНИЯ ПОДЛИННОСТИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД

Амелин В. Г., Соловьев А.И.

Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, 600000, Владимир, ул. Горького, 87

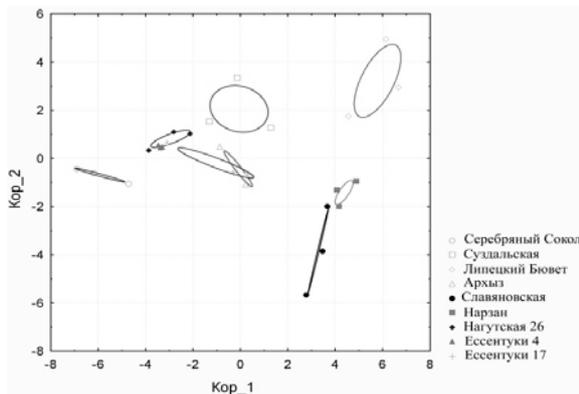
ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных»

E-mail: solovev_ai@arriah.ru

Свинец имеет четыре стабильных изотопа: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb , из которых последние три образуются при радиоактивном распаде ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th соответственно. Соответствующие пропорции этих изотопов свинца, происходящих из генезиса горных пород и рудных месторождений, меняются в зависимости от геологических эпох и, следовательно, с географического расположения залегающих пород.

Проведено определение изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ методом ICP-MS (на приборе фирмы PerkinElmer Elan DRC II), которые были использованы для идентификации природных минеральных вод. При анализе вод высокой минерализации, несмотря на необходимое разбавление проб в 10-5 раз (до концентрации солей не более 2 г/л, например Эссенуки, Нагутская 26, Нарзан) содержание изотопов свинца было на достаточном уровне (выше предела их обнаружения), чтобы определить изотопные отношения. В водах с относительно не высоким солесодержанием (таких как Серебряный сокол, Суздальская, Липецкий Бювет) содержание свинца было на уровне предела обнаружения, а в некоторых пробах и ниже. В связи с этим в этих водах использовали концентрирование свинца и удаление матрицы пробы. Рассматривали методы сорбционного концентрирования на ионообменных смолах, жидкостно-жидкостную экстракцию, однако по простоте выполнения, надежности полученных результатов выбор был остановлен на дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции дитизоном свинца.

По найденным отношениям стабильных изотопов свинца методом дискриминантного анализа были идентифицированы все анализируемые природные минеральные воды (Эссенуки, Серебряный Сокол, Суздальская, Липецкий Бювет, Архыз, Славяновская, Нагутская 26, Нарзан) (рис.). Также удалось проследить родственную и географическую связь исследуемых минеральных вод. Так воды Эссенуки 4, Эссенуки 17, Нагутская 26 и Архыз имеют узкую область рассеивания канонических переменных полученных в результате дискриминантного анализа, что объясняется близостью месторождений данных вод.



Группирующая диаграмма рассеяния канонических переменных по результатам дискриминантного анализа.

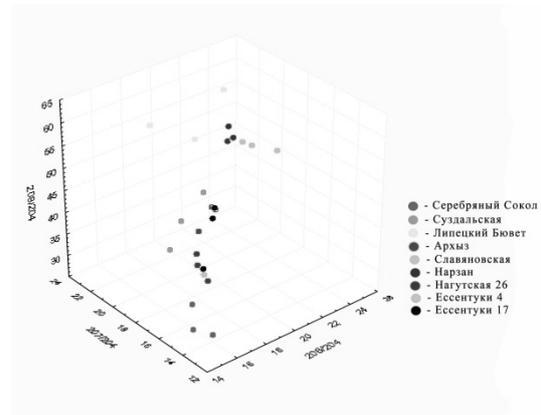


Диаграмма рассеяния соотношений стабильных изотопов в природных минеральных водах.

АЛГОРИТМ ИЗМЕРЕНИЙ СУММАРНОЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПХБ В СТОЧНОЙ ВОДЕ

Александрова А.Г., Лопушанская Е.М., Крылов А.И.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И.Менделеева», 190005 Санкт-Петербург, Московский пр., 19

Определение индивидуальных веществ в различных объектах окружающей среды обычное явление в аналитической практике. В некоторых случаях необходимо определять суммарную концентрацию группы веществ. Например, нормируется суммарное содержание ДДТ и его метаболитов, суммарное содержание ПХБ и суммарное содержание 2,3,7,8-замещенных ПХДД/ПХДФ с учетом их токсических факторов эквивалентности. Определение суммарного содержания ПХБ является наиболее сложной из вышеперечисленных аналитических задач. На сегодняшний день существуют несколько подходов определения суммарной концентрации ПХБ. Наиболее полным является определение содержания каждого из 209 конгенов, с последующим суммированием, метод перхлорирования ПХБ до декахлорбифенила хорошо подходит для скринингового анализа, также известен анализ с градуировкой по промышленным смесям (Арохлоры, Совтол) и наиболее распространенным является анализ с выбором «реперных» конгенов и последующим расчетом коэффициентов перехода от «реперных» конгенов к суммарной концентрации ПХБ.

Учитывая имеющиеся недостатки различных методов анализа был разработан и протестирован на примере модельных смесей алгоритм измерений и расчета суммарного содержания ПХБ, который включает в себя следующие пункты:

- выбор одного «реперного» изомера для каждой группы конгенов (моно-, ди-, три- и т.д.), для которого определяется концентрация методом изотопного разбавления;
- измерение суммарной площади всех изомеров данной группы и расчет их суммарной концентрации (при этом делается допущение, что в одной группе конгенов факторы отклика имеют приблизительно одинаковое значение
- вычисление суммарной концентрации ПХБ путем сложения концентраций каждой из групп конгенов.

Результаты оценки влияния алгоритма расчета на примере модельных промышленных смесей:

Промышленная смесь ПХБ	Внесено, нг	Найдено*		Найдено**	
		нг	%	нг	%
Арохлор 1016	1000	618	61,8	930	93,0
Арохлор 1254	1000	823	82,3	930	93,0
Арохлор 1260	1000	670	67,0	940	94,0
Совтол	1150	710	61,7	1020	88,7

* - расчет суммарного содержания ПХБ с использованием коэффициентов пересчета для каждой промышленной смеси (по существующей МВИ)

** - расчет суммарного содержания ПХБ по предложенному нами алгоритму

На основе полученных с помощью данного алгоритма данных проводится разработка методик определения суммарного содержания ПХБ в различных объектах окружающей среды, с последующей их аттестацией и внесением в государственный реестр.

ДИСПЕРСИОННАЯ ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ ХЛОРПИРИФОСА И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИРЕТРОИДОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИХ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Амелин В.Г.^{***}, Лаврухин Д.К.^{***}, Третьяков А.В.^{**}*

**Владимирский государственный университет им. Н.Г. и А.Г. Столетовых
600000, Владимир, ул. Горького, 87*

***Федеральный центр охраны здоровья животных (ФГБУ «ВНИИЗЖ»)
600901, Владимир, мкр. Юрьевец*

Хлорпирифос и синтетические пиретроиды широко используются в сельском хозяйстве в качестве инсектицидов для борьбы с различными насекомыми-вредителями на многих культурах. Основными путями попадания их в воду являются агрохимические мероприятия, выброс вместе со стоками предприятий, производящих пестициды.

При определении органических соединений в воде, соках, некоторых фруктах и чае в 2006 г. предложен совершенно уникальный способ концентрирования - дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция (ДЖЖМЭ) [1, 2]. Данный способ позволяет достигнуть высокой степени концентрирования и извлечения целевых компонентов. Кроме того, позволяет значительно сократить количества растворителей, сорбентов и пробы, продолжительность подготовки пробы и стоимость анализа в сравнении с традиционными методами концентрирования.

В работе оценена возможность применения дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции для определения хлорпирифоса и 4-х синтетических пиретроидов (бифентрин, лямбда-цигалотрин, циперметрин, флувалинат) в воде методом газожидкостной хроматографии с электронозахватным детектором.

Использовали газовый хроматограф Clarus-600 с детектором по захвату электронов (ДЗЭ) (Perkin-Elmer, США). Разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке Rtx-CLPesticides[®] (Restek Corporation, США) длиной 30 м и внутренним диаметром 0,32 мм (толщина пленки неподвижной фазы 0,25 мкм). Температура колонки 120 - 310 °С (скорость нагрева 15 град/мин), температура испарителя 240 °С, температура детектора 300 °С. Газ-носитель – азот, расход 2 мл/мин. В хроматограф вводили 1 мкл пробы без деления потока с использованием автоматического дозатора.

Для ДЖЖМЭ в качестве экстрагентов использовали хлороформ, дихлорметан, хлороформ, тетрахлорметан, бромбензол, гексан, а в качестве диспергатора этанол, ацетон и метанол. Лучшим оказался гексан, растворенный в этаноле, так как при его использовании степень извлечения пестицидов была более 90 %, а коэффициент концентрирования более 100. Пределы количественного определения пестицидов составили 0,05-0,3 мкг/л, относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,08.

Литература:

- [1] Mohammad Rezaee, Yaghoub Assadi, Mohammad-Reza Milani Hosseini, Elham Aghaee, Fardin Ahmadi, Sana Berijani. // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1116. P. 1.
- [2] Asensio-Ramos M., Ravelo-Perez L.M., Gonzalez-Curbelo M. A., Hernandez-Borges J. // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 7415.

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ СОСТАВА ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ КАК НЕТОЧНЫЕ ОЦЕНКИ СУММАРНЫХ СОДЕРЖАНИЙ АНАЛИТОВ

Антонова Т.В., Федорова М.А., Вершинин В.И.

Омский госуниверситет им. Ф.М.Достоевского (644077, г.Омск, пр. Мира, 55а)

В анализе природных и сточных вод суммарное содержание одготипных аналитов (Σc) часто оценивают в пересчете на стандартное вещество ($X_{ст}$). Примеры - фотометрическое определение суммы фенолов в пересчете на C_6H_5OH , экстракционно-спектрометрическое определения суммы углеводов в пересчете на n -гептан, а также кондуктометрическое определение суммарного содержания электролитов в пересчете на $NaCl$. Для одготипных аналитов коэффициенты чувствительности (K_i) обычно близки, но не идентичны, и некоторые K_i достоверно отличаются от $K_{ст}$, характеризующего $X_{ст}$. Поэтому найденное значение любого интегрального показателя c^* (фенольного индекса, содержания нефтепродуктов, солености и т.п.) отличается от соответствующего значения Σc . Очевидно, величину c^* следует считать приближенной и субъективной (зависящей от выбора $X_{ст}$) оценкой Σc . Проблема оптимального выбора $X_{ст}$ для отдельных интегральных показателей состава обсуждалась неоднократно [1], но в общем виде не рассматривалась.

Если коэффициенты чувствительности для индивидуальных аналитов известны, то знак и величину систематической погрешности ($\delta c, \% \text{ отн.}$) можно прогнозировать с помощью ранее разработанного в ОмГУ алгоритма [2]. Правильность этого алгоритма подтверждена на аддитивных модельных смесях разного качественного и количественного состава, при этом применяли спектрофотометрические, кондуктометрические и рефрактометрические измерения [3]. Показано, что погрешность δc зависит от состава исследуемой смеси и от выбора $X_{ст}$, но не зависит от суммарного содержания аналитов в пробе.

Цель настоящего исследования: выработать на основе алгоритма [2] практические рекомендации для гидрохимических лабораторий, направленные на повышение точности оценки суммарных содержаний одготипных аналитов с помощью интегральных показателей. Как показано в докладе, погрешность δc можно уменьшить или даже исключить несколькими способами: 1) подбирая вещество $X_{ст}$, отвечающее условию $\sum p_i R_i \approx 1$, где $p_i = K_i / K_{ст}$ - нормированный по $X_{ст}$ коэффициент чувствительности i -го аналита, а R_i - доля i -го аналита в смеси совместно определяемых соединений; 2) оптимизируя методику измерений (длину волны, рН и т.п.) или способ расчета c^* ; 3) вводя предварительно вычисленный поправочный коэффициент k , зависящий от выбора $X_{ст}$ и не меняющийся при изменении суммарного содержания аналитов. Введение такого коэффициента теоретически должно приводить к оценкам Σc , независимым от выбора $X_{ст}$, что и было подтверждено в ходе эксперимента.

Выработанные рекомендации применены при определении суммарного содержания фенолов и нефтепродуктов в природных и сточных водах с приблизительно известным составом. Главное ограничение алгоритма [2] и соответствующих ему практических рекомендаций - невозможность их применения в случае анализа природных и сточных вод с неизвестным набором или нестабильным соотношением одготипных аналитов.

Литература

1. Семенов А.Д., Страдомская А.Г., Павленко Л.Ф. // Методы анализа природных и сточных вод. Проблемы аналитической химии. Т.5. М.: Наука, 1977. С. 203.
2. Вершинин В.И., Бриленок Н.С., Цюпко Т.Г. // Журн. аналит. химии. 2012. Т.67, № 7. С.715.
3. Вершинин В.И., Кулешова М.П. // Вестник Омского госуниверситета. 2012. № 2. С. 58.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ

Антонова Т.В.

Омский госуниверситет им. Ф.М. Достоевского

644077, г. Омск, пр. Мира, 55-А

Полимерные катионные флокулянты широко применяются в подготовке питьевой воды благодаря их высокой эффективности и универсальности. Например, флокулянты на основе полидиаллилдиметиламмонийхлорида (поли-ДАДМАХ) одновременно являются и коагулянтами, а флокулянты на основе полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (ПГМГ ГХ) – эффективными дезинфектантами. Умеренная токсичность этих реагентов требует контроля их остаточного содержания в питьевой воде. Малые концентрации этих флокулянтов в водах определяют, как правило, фотометрическим методом по светопоглощению их малопрочных ионных ассоциатов с анионными красителями (эозином, эритрозином и др.) [1,2]. Вспомогательные вещества, добавляемые к воде вместе с флокулянтами, например, четвертичные аммониевые соли (ЧАС), тоже образуют ассоциаты с анионными красителями, что значительно осложняет анализ. Наличие ионных примесей в воде, например, катионов металлов, сильно искажает результаты определения флокулянтов. Введение реагентов, маскирующих эти примеси, обычно приводит к частичному или полному разрушению ассоциата.

Цель нашей работы - разработка методик спектрофотометрического определения остаточной концентрации полимерных флокулянтов на основе поли-ДАДМАХ и ПГМГ ГХ в питьевой воде на уровне их ПДК в присутствии катионов металлов и ЧАС. Применяли известные реакции образования ассоциатов [1], но для повышения точности анализа использовали хемометрические алгоритмы, характерные для анализа многокомпонентных смесей. Проверку применимости различных алгоритмов проводили на модельных смесях полимерных флокулянтов, ЧАС, солей алюминия, железа (III) и других металлов в широком интервале концентраций (0,2 - 5 ПДК). Применение классического метода Фирордта возможно не всегда, ввиду значимых отклонений от аддитивности оптической плотности и несоизмеримости вкладов компонентов в суммарное поглощение смеси. Анализ неаддитивных смесей возможен, если отклонения не превышают заданный предел, а удельные коэффициенты поглощения компонентов соизмеримы. Задача выбора аналитических длин волн (АДВ), для которых это условие выполняется, успешно решается с помощью нового критерия поиска [3]. Оказалось, что для каждой модельной смеси существует несколько приемлемых наборов АДВ, на которых возможно определение основных компонентов (в том числе полимерных флокулянтов) с погрешностью, не превышающей заданный предел. Применение такого подхода позволяет определять концентрацию поли-ДАДМАХ и ПГМГ ГХ на уровне их ПДК в питьевой воде (0,1 мг/дм³) в присутствии 10-кратного избытка алюминия и железа и соизмеримого количества ЧАС с относительной погрешностью не более 10%. Продолжительность анализа единичной пробы – 30-50 минут. Разработанные методики определения остаточных содержаний полимерных флокулянтов метрологически аттестованы и включены в Федеральный реестр методик.

Литература

1. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. // Журн. аналит. химии. 2005. т.60. №3. С. 278-283
2. Крейнгольц С.У. // Вестник МИТ ХТ. 2006. №1. С. 63-65
3. Власова И.В., Шилова А.В. // Вестник Омского университета. 2006. № 2. С.53-56

ЭФФЕКТИВНЫ ЛИ МЕТОДИКИ САНАЦИИ КУЛЕРОВ?

*Ахапкина Е.Н., Ларин В.Е., Тымчук С.Н.
Аналитический Центр ЗАО «РОСА»*

Кулеры получили широкое распространение благодаря предоставляемым потребителям удобствам пользования питьевой водой. По различным оценкам в России эксплуатируется в настоящее время от 590 000 [1] до 3 000 000 [2].

Существующие модели кулеров разделяются на две основные группы: кулеры, использующие бутилированную воду, и кулеры, доочищающие водопроводную воду, так называемые ROU-кулеры (point of use).

В отличие от западно-европейских стран, на российском рынке доминирующее положение занимают кулеры с бутилированной водой. И это не удивительно, поскольку развитие рынка проходило на фоне PR-кампаний, основанных на противопоставлении качества и безопасности бутилированной воды воде централизованного водоснабжения. Существует достаточное количество примеров, показывающих, насколько потребители убеждены в лучшем качестве бутилированной воды по сравнению с водопроводной водой [3].

Показатели качества воды, расфасованной в емкости, регламентируются нормативными документами – СанПин 2.1.4.1116-02 [4] и СанПиН 2.3.2.1078-01 [5]. Соответствие установленным нормативам обеспечивается контролем надзорных органов и реализуемой производителем бутилированной воды программой производственного контроля в соответствии с требованиями нормативных документов [4].

Нормативы качества воды, потребляемой из кулеров, не установлены нормативными документами, поскольку кулер является устройством «дозирования», и ответственность за его санитарно-техническое состояние ложится на пользователя или поставщика услуги пользования.

Благодаря температурному режиму, малой проточности и отсутствию химических дезинфектантов в бутилированной воде водораспределительная система кулера является средой, благоприятной для развития бактерий и биообрастаний. Этот факт общеизвестен, и его констатация находит отражение в рекомендациях производителей и/или поставщиков кулеров по регулярной обработке – санации. Но рекомендации и методики обработки значительно различаются. Так, Ассоциация производителей кулеров Великобритании (BWCA) рекомендует проводить санацию кулеров каждые 13 недель [6], а Брукхевенская национальная лаборатория (США) – каждые 6 недель [7]. При этом в каждом из упомянутых руководств содержатся указания по обработке горловины бутылки и посадочного места кулера при каждой замене бутылки.

В ЗАО «РОСА» выбор поставщика услуги по пользованию кулерами и бутилированной воды для них проводился на основании результатов собственных лабораторных исследований. Через 3 недели после установки кулеров было выполнено определение общего микробного числа при 22 и 37⁰С (ОМЧ-22 и ОМЧ-37). Все 100% образцов превышали норматив [4] по ОМЧ-22, а 50% - по ОМЧ-37. В соответствии с договором кулеры были направлены на санацию, на их замену были предоставлены прошедшие дезобработку. Перед установкой на кулеры было выполнено определение ОМЧ-22 и ОМЧ-37 из укупоренных производителем бутылей – 100% проб воды из бутылей соответствовали нормативу [4] по ОМЧ-37, 83% - по ОМЧ-22. Затем бутылки были установлены на «санированные» кулеры с соблюдением рекомендаций поставщика по установке, и в этот же день из кулеров также были отобраны пробы воды и исследованы на ОМЧ-22 и ОМЧ-37. Результаты показали, что 83% проб воды из «санированных» кулеров не соответствовали нормативу [4] на ОМЧ-22 и 67% - нормативу на ОМЧ-37.

В доступных источниках информации публикаций о результатах исследования эффективности методик санации кулеров нами не найдено. Но выводы о существенно большей бактериальной обсемененности воды из кулеров по сравнению с нормативами, совпадают с ранее опубликованными [8, 9].

Таким образом, для бутилированной воды установлены нормативы, но, как только тот же самый продукт потребляется через кулер, его качество уже ничем не нормируется и практически не контролируется.

По нашему мнению, актуальной является разработка унифицированной методики санитарной обработки кулеров и контроля ее эффективности. В случае, если санация в принципе не может обеспечить соответствие питьевой воды нормативам по ОМЧ при потреблении через кулеры, вероятно, следует пересмотреть нормативы или наше отношение к пользованию кулерами.

[1]. <http://www.foodbev.com/report/east-europe-water-coolers-return-to-grow>

[2]. http://www.equipnet.ru/org-biz/other/other_96.html

[3]. <http://pressaobninsk.ru/nedobfull/3317>

[4]. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества: Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. СанПиН 2.14.1116-02. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002. – 27 с.

[5]. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. СанПиН 2.3.2.1078-01. – Москва: ФГУП «ИнтерСЭН», 2002. – 168 с.

[6]. <http://www.devon.gov.uk/j4s-watercoolersandfountains.pdf>

[7]. <http://www.bnl.gov/bnlweb/pubaf/water/FS1cooler.pdf>

[8]. Levesque B., Simard P., Gauvin D., Gingras S., Dewailly E., Letarte R. Comparison of the microbiological quality of water coolers and that of municipal water systems. – *Appl. Environ. Microbiol.* – 1994, vol. 60, №4. – p.1174-1178.

[9]. Liguori G., Cavallotti I., Arnese A., Amiranda C., Anastasi D., Angelillo I.F. Microbiological quality of drinking water from dispensers in Italy. *BMC Microbiology* 2010, 10:19doi:10.1186/1471-2180-10-19.

НОВЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

*Кутырева М.П. *, Бабкина С.С., Гатаулина А.Р. *, Улахович Н.А. **
Московский государственный открытый университет, 107996 г. Москва,
ул. Павла Корчагина, 22
Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 г. Казань,
ул. Кремлевская, 18

В настоящее время при использовании современной техники и технологии значительная часть сырья идет в отходы, загрязняющие природные воды. Присутствующие в их составе тяжелые металлы, обладают высокой биологической и миграционной активностью. Проникая в поверхностные и грунтовые воды, накапливаясь в растениях, они создают опосредованную опасность воздействия на организм человека. Известно, что при поступлении в организм они могут оказывать влияние на функцию кроветворения, вызывать изменения морфологического состава периферической крови, блокировать сульфгидрильные группы, представлять опасность, способствуя развитию канцерогенного, генетических и других отдаленных биологических эффектов.

Для выделения тяжелых металлов используются различные методы: осаждение, сорбция, экстракция, хроматография. Однако, основным методом, на сегодняшний день являются экстракционные методы. К экстрагентам предъявляется ряд требований: эффективность экстракции, химическая устойчивость, простота реэкстракции, дешевизна, доступность и др. Наибольшее распространение на сегодняшний день получили нейтральные фосфорорганические соединения, а именно соединения класса N-ациламинофосфатов общей формулы $RC(Y)NHP(X)(R')_2$, где Y, X=S,O. Применение органических лигандов-экстрагентов в иммобилизованном состоянии на поверхности полимерного носителя позволит упростить и сократить процесс экстракции и избежать стадии разделения. Предложены подходы к иммобилизации N-ациламинофосфатов на полимерный твердофазный нитратцеллюлозный (НЦ) носитель с целью улучшения структурных характеристик модифицированных сорбентов с хелатообразующими группировками, а также изучены сорбционные и комплексообразующие свойства полученных новых твердофазных реагентов. Для иммобилизации были выбраны реагенты $i\text{-PrNHC(S)NHP(S)(OPr-}i)_2$ (I), $\text{PhNHC(S)NHP(O)(OPr-}i)_2$ (II), $\text{PhC(S)NHP(S)(OPr-}i)_2$ (III), $\text{PhC(S)NHP(O)(OPr-}i)$ (IV). Методом УФ-спектроскопии оценивали удерживание иммобилизованных лигандов в полимерной НЦ матрице, помещенной в буферные растворы при $\text{pH} = 1\text{-}9$ в период времени от 1 часа до 7 суток. В полимерной матрице на основе НЦ изучаемые соединения практически полностью удерживаются как при механическом включении, так и при введении в систему глутарового альдегида для ковалентной сшивки иммобилизуемых реагентов с матрицей. Все модифицированные НЦ мембраны исследованы на предмет сорбционного извлечения из модельных водных растворов катионов Co(II) , Ni(II) , Zn(II) , Cd(II) . Сорбционную ёмкость модифицированных хелатообразующими реагентами НЦ мембран оценивали, анализируя содержание металлов в равновесном растворе до и после присутствия сорбента при различных pH , меняя количество введенного соединения. Максимальная сорбционная емкость модифицированных НЦ мембран по отношению к катионам Co(II) , Ni(II) , Zn(II) , Cd(II) составляет от 20 до 45 мкг/см^2 и наблюдается при pH , близких к pK модифицирующих реагентов.

Таким образом, разработаны новые хелатообразующие полимерные сорбенты, которые являются потенциально эффективными экстрагентами и могут быть использованы в разработке экстракционно-сорбционной методики извлечения ионов тяжелых металлов.

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД РЕСПУБЛИКИ БУРЯТИЯ

Баторова Г.Н., Батуева И.С.

Бурятский государственный университет, 670000, Республика Бурятия,

г. Улан-Удэ ул. Смолина 24 а

В настоящее время наиболее экономически перспективными являются те регионы, которые располагают богатыми туристско-рекреационными ресурсами. В этом плане Восточный Саян, и, в частности, Окинское плоскогорье располагает значительными природными ресурсами.

Восточный Саян – удивительная страна гор. Обширная горная система, расчлененная глубоко врезанными долинами рек на отдельные хребты. В гольцовой зоне встречаются небольшие современные ледники. Реки, стекающие с Восточных Саян, с быстрым течением, изобилуют порогами и водопадами. Броды через Саянские реки, особенно в большую воду, могут быть опасны и непроходимы. В Восточном Саяне много интереснейших, уникальных мест, посещение которых оставляет память на всю жизнь. Одно из них Долина Вулканов.

Целью данной работы явилось исследование гидрохимического состава природных вод Окинского района, находящихся по туристическому маршруту к Долине Вулканов Восточных Саян.

В Окинском районе 9 населенных пунктов. Источниками водоснабжения являются открытые водоемы, реки. Реки принадлежат бассейнам Ангары и Енисея. Наиболее крупными из них являются Река Ока и ее притоки: Тиса, Сенца, Жомболок. Это довольно широкие, длинные и бурные реки.

Река Ока начинается небольшим ручьем, вытекающим из Окинского озера (Аханур). В Оку впадают различные ручьи и реки. В селе Орлик в нее впадает река с одноименным названием. Следующим крупным притоком реки является Синца. Ниже устья реки Синцы долина Оки постепенно расширяется до 5 км. Достигнув тектонической впадины у устья реки Жомболок, Ока протекает по долине шириной от 2-5 км при ширине реки от 100 до 250 м.

Изучение физико-химических параметров и ионно-солевого состава были проведены в источниках пресной воды Восточных Саян, представленных в таблице.

Отбор проб был осуществлен в августе 2011 года.

Результаты гидрохимических исследований рек Окинского района

Река	Показатель									
	рН	Ж, °Ж	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Fe ³⁺	NH ₄ ⁺
Ока	6.7	1.85	10.0	4.26	20.4	4.62	91.50	отсут	<0.05	<0.04
Орлик	6.0	3.70	68.0	3.65	10.3	4.26	225.70	отсут	<0.05	<0.04
Жомболок	6.2	0.85	12.2	3.04	4.90	4.26	48.80	отсут	<0.05	<0.04
Синца	6.1	1.28	22.1	2.43	4.01	3.55	88.45	отсут	<0.05	<0.04

Примечание: Все размерности даны в мг/дм³.

Содержание всех основных компонентов и примесей не превышает предельно допустимых концентраций, установленных СанПин. Полученные в ходе исследования результаты позволяют говорить о возможности использования природной воды в качестве альтернативного источника пресной воды.

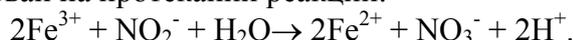
ОПТИМИЗАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЖЕЛЕЗО(III)-НИТРИТО-ТИОЦИАНАТНОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО ИОДА В ВОДАХ

Трохименко О.М., Бойченко Д.С.

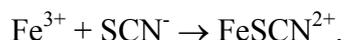
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,

Украина, 01601, Киев, ул. Владимирская, 64

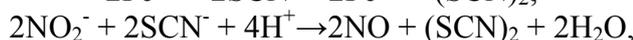
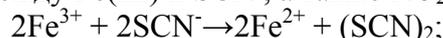
Для кинетического определения иода широко используется церий(IV)-арсенитная и железо(III)-нитрито-тиоцианатная реакции, катализируемые йодидом. Методики на основе этих реакций не требуют сложного лабораторного оборудования и являются удовлетворительными по чувствительности. По одним данным железо(III)-нитрито-тиоцианатный метод основан на протекании реакции:



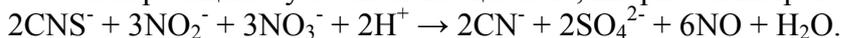
Избыток железа(III) определяют образованием и фотометрированием железо(III)-тиоцианатного комплекса:



По другим данным йодид также катализирует протекание окислительно-восстановительных реакций между Fe(III) и SCN^- , а также NO_2^- и SCN^- :



или реакций с участием тиоцианата, нитрита и нитрата:



Цель работы – оптимизация каталитической железо(III)-нитрито-тиоцианатной методики определения иода в форме иодида и определение содержания общего иода в пресных и питьевых водах.

Протекание железо(III)-нитрито-тиоцианатной реакции зависит от концентрации реагентов, порядка их прибавления, кислотности среды, температуры и сопутствующих компонентов. Скорость протекания реакции исследовали при 30°C, а концентрации реагентов подбирали таким образом, чтобы оптическая плотность растворов при исследовании и построении градуировочного графика изменялась в пределах ~0,8–0,1.

Осложнением каталитических спектрофотометрических методик анализа, в случае выполнения их ручным способом, является большая скорость обесцвечивания растворов, что влияет на воспроизводимость результатов анализа. Для улучшения метрологических характеристик таких методик требуется многократное повторение определения. Незначительные колебания температуры и времени протекания реакции и даже небольшие отклонения в фиксированном времени наблюдения за протеканием реакции существенно влияют на значение оптической плотности раствора. Для преодоления этой трудности с целью уменьшения зависимости скорости реакции от времени нами уменьшено концентрацию нитрита в 100 раз. В случае избытка Fe(III) уменьшение скорости обесцвечивания растворов, при уменьшении концентрации нитрита в 100 раз и неизменной концентрации других реагентов, можно объяснить отсутствием в таких условиях окислительно-восстановительного взаимодействия между анионами SCN^- и NO_2^- . Однако это можно подтвердить лишь дополнительными экспериментальными исследованиями. Таким образом, оптимизированными условиями протекания реакции являются такие концентрации реагентов: $C_{\text{HNO}_3}=0,5$ М; $C_{\text{KSCN}}=2,4 \cdot 10^{-3}$ М; $C_{\text{Fe(III)}}=0,035$ М; $C_{\text{NaNO}_2}=5 \cdot 10^{-4}$ М.

Оптимизированная методика определения иода в воде по точности не уступает известным методикам. Важным ее преимуществом является незначительная зависимость аналитического сигнала от времени протекания реакции.

РАЗРАБОТКА И МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ, ЖИРОВ, НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (НПАВ) В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОНЦЕНТРАТОМЕРОВ СЕРИИ КН

Василенко Ю.Г., Корилов А.М., Орнауцкая Г.Н.

*ООО «Производственно-экологическое предприятие «СИБЭКОПРИБОР»
630058, г. Новосибирск, ул. Русская, 41, т. (383)-306-62-31, т./ф. (383)-306-62-14,
e-mail: sep@sibecopribor.ru, <http://www.sibecopribor.ru>*

В последнее время, в связи с ростом требований к достоверности измерительной информации, и для решений задач в области экологического контроля интенсивно развиваются представления о методиках измерений, как специфических многостадийных процедурах получения измерительной информации. Процедуры анализа различных веществ выполняются с помощью приборов универсального назначения: спектрофотометров, ИК-, УФ-, газовых и жидкостных хроматографов, масс-спектрометров, и др.

Производственно-экологическое предприятие «СИБЭКОПРИБОР» активно развивает свою деятельность в области разработки и внедрения современных методов и приборов экологического контроля. Метод ИК-спектрофотометрии положен в основу выпускаемых в настоящее время приборов - концентратометров КН-2м и КН-3.

Для реализации потенциально высоких метрологических и технических характеристик выпускаемых приборов ООО «ПЭП «СИБЭКОПРИБОР» уделяет большое внимание разработке и метрологической аттестации методик количественного химического анализа вод.

Основной целью метрологического обеспечения измерений при контроле загрязнения окружающей среды является обеспечение единства и требуемой точности результатов измерений, а также обеспечение достоверности измерительной информации. Важную роль в выборе метода контроля играет значение предельно-допустимой концентрации вещества (ПДК). ПДК является критерием для выбора наиболее чувствительных методов. Метод ИК-спектрофотометрии дает возможность определять нефтепродукты, жиры и НПАВ в воде на уровне 0,2 - 0,5 ПДК.

На основании проведенных исследований разработаны следующие методики измерений: ФР.1.31.2010.07432 (ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000); ФР.1.31.2008.04409; ФР.1.31.2010.07433 (ПНД Ф 14.1:2:189-02); ФР.1.31.2006.02410; ФР.1.31.2010.07434 (ПНДФ 14.1:2:4.256-09); ФР.1.31.2008.05169. Разработанные методики соответствуют современным требованиям ГОСТ Р ИСО 5725-2002 и ГОСТ Р 8.563-2009.

Обязательным этапом всех этих методик является процедура выделения определяемого органического соединения из объекта питьевой, природной и сточной воды в экстракт, содержание органических соединений в котором и определяется с применением концентратометров серии КН.

Для достижения требуемой достоверности во все методики включен раздел, в котором регламентируются процедуры оперативного контроля точности результатов измерений. Вновь разрабатываемые методики, подвергаются метрологическим исследованиям (аттестации) с целью установления метрологических характеристик и проверки соответствия предъявляемым к методике измерений метрологических требований.

Методики аттестованы и включены в Федеральный информационный фонд, в Перечень природоохранных нормативных документов Федерального, допущенных для целей государственного экологического контроля и мониторинга.

МИКРОЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЭФИРОВ ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ С УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ ЭКСТРАГЕНТА

^{1,2}Крылов В. А., ¹Волкова В. В., ¹Савельева О. А.

¹Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, 603950

²Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук, ул. Тропинина 49, г. Нижний Новгород, 603950

Определение эфиров фталевой кислоты (фталатов) в воде является важной аналитической задачей, так как эти вещества токсичны и широко распространены. Фталаты используются как пластификаторы полимерных материалов. ПДК диалкилфталатов в питьевой воде составляют 3,0 – 0,008 мг/л. Для контроля этих соединений на уровне ПДК и ниже требуются высокочувствительные методы. Но даже такой метод как хромато-масс-спектрометрия не может обеспечить необходимую чувствительность без предварительного концентрирования аналитов.

Для традиционной жидкость-жидкостной макроэкстракции характерна низкая эффективность концентрирования и ряд серьезных недостатков, важнейшим из которых является необходимость утилизации больших объемов токсичных экстрагентов. В связи с этим в последние 10-15 лет активно развиваются методы жидкостной микроэкстракции, которые характеризуются высокой эффективностью, экспрессностью и экологичностью. Наибольшей чувствительности определения позволяет достигнуть метод микроэкстракции с диспергированием экстрагента. Классический способ получения эмульсии экстрагента в анализируемом водном растворе заключается в использовании вспомогательного компонента – диспергатора. Но у этого метода есть недостаток – добавка диспергирующего агента увеличивает растворимость экстрагента в воде, что приводит к уменьшению коэффициента распределения и коэффициента концентрирования. Нами впервые в отечественной практике разработан способ микроэкстракционного концентрирования диметилфталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бис-(2-этилгексил)фталата и динонилфталата с ультразвуковым диспергированием экстрагента, не требующий добавления вещества-диспергатора. Новизна работы заключается также в использовании специально разработанной емкости для капиллярного сбора экстракта с плотностью меньшей чем у воды.

В качестве источника ультразвука в работе использовали ультразвуковую ванну GY-3560 с мощностью 35–60 Вт и частотой 42 кГц. Как экстрагенты были исследованы толуол, изооктан и гексан. Найдены оптимальные условия метода концентрирования: экстрагент – толуол, объем экстрагента – 20 мкл, объем пробы – 5 – 6 мл, время ультразвукового облучения – 10 секунд (этого времени достаточно для получения тонкодисперсной эмульсии), время центрифугирования эмульсии – 3 минуты, частота оборотов ротора центрифуги – 6000 об./мин.

При помощи микроэкстракционного концентрирования с ультразвуковым диспергированием экстрагента в сочетании с хромато-масс-спектрометрическим определением достигнуты коэффициенты концентрирования диметилфталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бис-(2-этилгексил)фталата и динонилфталата в интервале 200 – 400. Эти результаты превосходят классический метод с применением диспергатора. С использованием разработанного метода концентрирования была проанализирована бутилированная вода, установлено, что концентрация бис-(2-этилгексил)фталата в некоторых образцах приближаются к уровню ПДК.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИД-ИОНОВ В ПРОБАХ СНЕГА Г. КРАСНОЯРСКА МЕТОДОМ ОДНОКОЛОНОЧНОЙ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Галынская И.С., Азнаева М.Р.
Сибирский федеральный университет
660041, г. Красноярск, пр. Свободный 79

Красноярский алюминиевый завод выбрасывает в окружающую среду соединения фтора, что может представлять опасность для экологии региона. Существует стандартная ионохроматографическая методика определения F^- в маломинерализованных растворах. Определению мешают формиат- и ацетат-ионы, которые являются продуктами сгорания топлива, что может приводить к завышенным результатам определения фторидов в объектах окружающей среды и, в частности, к преувеличению вклада алюминиевого завода в их антропогенное загрязнение.

Цель работы - повышение надежности идентификации фторид-ионов в природных водах.

Обсуждение результатов

При анализе проб двухколоночным вариантом ионной хроматографии в условиях, оптимальных для определения смеси среднеудерживаемых анионов, первый пик, по времени удерживания совпадающий с фторид-ионом, имел неправильную форму, что, по литературным данным, может быть связано с мешающим влиянием формиат- и ацетат-ионов (рис. 1а).

Для повышения надежности идентификации фторид-ионов в присутствии монокарбоновых кислот предложено использовать переносной одноколоночный ионный анализатор PIA-1000, ранее использованный нами для определения органических кислот в напитках (рис. 1б). Для оптимизации состава элюента использована справочно-информационная система, разработанная в ИХХТ СО РАН.

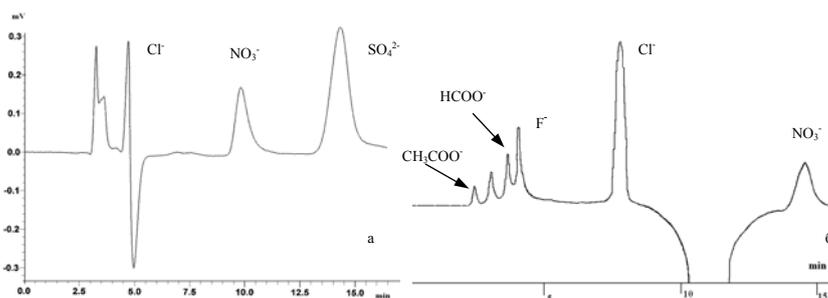


Рис. 1. Хроматограмма образца снега.

а) хроматограф LC-20, разделяющая колонка (120x5 мм), КанК-АСт; подавительная колонка (200x6 мм), СПС-SAC-50 мкм; элюент: 1,9 мМ Na_2CO_3 + 2,4 мМ $NaHCO_3$. Скорость потока 1,5 мл/мин. б) хроматограф PIA-1000, разделяющая колонка Shim-pack IC-A1S (100x4,6 мм); элюент: 2мМ $C_6H_4(COOH)_2$ + 1,23 мМ $NaOH$. Скорость потока 0,7 мл/мин.

Установлено, что во всех исследованных пробах помимо фторид-ионов присутствуют формиат- и ацетат-ионы. Повышенные содержания органических ионов наблюдаются в пробах снега, отобранных вблизи автомобильных дорог.

МЕТОД РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА В КОНТРОЛЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ СНЕГА

Гарипова С.А., Лобачев А.Л., Лобачева И.В., Ревинская Е.В.

Кафедра аналитической и экспертной химии Самарского государственного университета, 443011, Россия, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

При мониторинге состояния окружающей среды представляют интерес те металлы, которые наиболее широко и в значительных объемах используются в производственной деятельности и, в результате накопления во внешней среде, несут серьезную угрозу из-за их биологической активности и токсических свойств. К ним относят: свинец, ртуть, кадмий, цинк, висмут, кобальт, никель, медь, олово, сурьму, ванадий, марганец, хром, молибден и мышьяк

При организации экологического контроля одним из методов, позволяющих оценить степень техногенной нагрузки на окружающую среду городов и здоровье проживающего в них населения, является мониторинг загрязнения атмосферных осадков.

В ходе работы была исследована возможность определения суммарного содержания тяжелых металлов в жидкой фазе снега методом рентгенофлуоресцентного анализа с предварительным концентрированием определяемых элементов на сорбционных ДЭТАТА-фильтрах. Были выбраны и обоснованы оптимальные условия проведения анализа, обеспечивающие минимальную погрешность определения, а также оценен вклад, вносимый стадией концентрирования в общую ошибку метода.

Объектами исследования являлись пробы снега, отобранные по всей толщине снежного покрова согласно РД 52.04.186–89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы» в пяти районах г. Самара.

Измерения проводились с использованием аналитического комплекса, разработанного НПО «СПЕКТРОН», состоящего из автоматического блока концентрирования металлов на сорбционных аминокарбоксильных ДЭТАТА-фильтрах и рентгеновского аппарата для спектрального анализа СПЕКТРОСКАН МАКС-G.

Скорость осаждения металлов на ДЭТАТА-фильтры играет важную роль в процессе получения достоверной информации о содержании элементов в пробе, поэтому были определены оптимальные режимы пропускания проб через фильтры, и изучена возможность изменения экспозиции для сокращения времени анализа.

Процедура концентрирования определяемых металлов является одной из важнейших стадий анализа и включает в себя 2 этапа – концентрирование элементов из раствора путем упаривания пробы до влажных солей и последующее осаждение металлов из минерализата на ДЭТАТА-фильтры, такая многостадийная схема концентрирования вносит существенный вклад в общую ошибку определения.

При проведении анализа жидкой фазы снега для получения корректной информации о содержании токсикантов в пробах результаты, полученные методом абсолютной градуировки, контролировались помощью метода добавок.

В ходе исследований в пяти пробах снега были определены концентрации висмута (от 1,3 до 5,2 мкг/дм³), свинца (от 2,9 до 24,5 мкг/дм³), цинка (от 4,7 до 41,9 мкг/дм³), меди (от 9,3 до 37,6 мкг/дм³), никеля (от 0,4 до 86,9 мкг/дм³), кобальта (до 2 мкг/дм³), железа (от 35,7 до 457,3 мкг/дм³), марганца (от 17,5 до 37,8 мкг/дм³), хрома (от 0,6 до 17,6 мкг/дм³), ванадия (до 3 мкг/дм³).

Полученные данные позволяют сделать вывод, что метод рентгенофлуоресцентного анализа подходит для проведения мониторинга снежного покрова с целью оценки степени загрязнения воздушного бассейна крупных городов.

МЕТОД ДВОЙНЫХ СТАНДАРТНЫХ ДОБАВОК КАК СПОСОБ КОНТРОЛЯ ПРАВИЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРАТА В ВОДЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Голованов В.И., Боган В.И.

Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, Ленина 76

Доклад посвящен проблеме метрологического обеспечения анализа воды с использованием ионселективных электродов. В качестве объекта исследования выбрали аттестованную ФГУП «ВНИИФТРИ» методику [1] определения нитрата в питьевой воде с рNO₃-электродом.

Объектом анализа была вода городского водоснабжения в весенний период, пробы которой отбирали по правилам ГОСТ Р 51593-2000 из крана в нашей лаборатории. Именно в паводковый период состав воды подвержен наибольшим колебаниям во времени.

Для измерений использовали ионселективный пленочный электрод ЭЛИС-121NO₃ в сочетании с электродом сравнения ЭСр – 10102, внешний солевой мостик которого заполняли 1 н. раствором сульфата калия. Градуировочную характеристику индикаторного электрода получали по 5 реперным точкам в интервале рNO₃ от 2,3 до 4,3. Градуировка остается практически неизменной в течение недели и характеризуется коэффициентом наклона (56,3±0,6) мВ.

Правильность анализа проб воды методом градуировочного графика (МГГ) проверяли в соответствии с МИ 2336-2002, по алгоритму с применением добавки. Установлено существенное, на уровне 50–70 %, завышение результатов анализа. Очевидной альтернативой в такой ситуации является использование метода двойных стандартных добавок (МДСД), для которого градуировочные коэффициенты не требуются. Основным требованием к правильности метода является строгая линейность электродной функции. В качестве ограничения можно считать использование итерационных процедур при обработке результатов. Однако эти неудобства преодолеваются при использовании полученного нами эмпирического уравнения [2]:

$$\text{pNO}_3 = -\log\left(0,0166 \frac{c_{st} V_{st}}{V_x}\right) - 8,91 \cdot \log\left(\frac{E_3 - E_1}{E_2 - E_1}\right) + \log\left(1 - 2,83 \frac{V_{st}}{V_x}\right)$$

Ниже сравниваются метрологические характеристики МГГ, МДСД и метода стандартной добавки (МСД) при известной крутизне градуировочной функции.

Таблица 1. Интервальные оценки рNO₃ водопроводной воды при n = 4 и P = 0,95

МГГ	МДСД	МСД
3,80±0,11	4,04±0,08	4,01±0,07

Из этих данных следует, что оперативным и универсальным способом контроля правильности МГГ может быть МДСД, который, кроме прочего, в меньшей степени отягощен случайными погрешностями. Объяснение этого неожиданного факта с привлечением стохастических моделей распространения погрешностей будет обсуждено в докладе.

Литература

1. ООО «Эконикс-Эксперт». Сборник методик. М.: 2005. 183 с.
2. Голованов В.И., Боган В.И. Обработка результатов потенциометрических измерений при использовании метода двойных стандартных добавок. // Зав. лаб. 2012 (в печати).

НОВЫЙ ЭКСПРЕССНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ

Горюнова А.Г., Бабкина С.С., Росин И.В.

Московский государственный открытый университет,

107996, г. Москва, ул. Павла Корчагина, д. 22

alggor@mail.ru

Одним из основных микроэлементов, влияющих на качество поверхностных, грунтовых и подземных вод, является марганец. Избыточное накопление марганца в организме человека сказывается, в первую очередь, на функционировании центральной нервной системы. Это проявляется в утомляемости, сонливости, ухудшении функций памяти. Марганец является политропным ядом, поражающим также легкие, сердечнососудистую и гепатобиллиарную системы, вызывает аллергический и мутагенный эффект. Поэтому содержание марганца в воде строго нормируется, а разработка новых экспрессных и экономичных методов количественного определения марганца актуальна и практически значима. Таким образом, целью данного исследования явилась разработка нового экономичного и экспрессного метода экомониторинга воды на содержание марганца по данным результатов анализа других основных параметров качества воды, таких как рН, перманганатная окисляемость, мутность, цветность и др.

Для решения поставленных задач в течение последних 10 лет проводилось изучение сезонных и годовых изменений основных параметров качества воды Москворецкого водоисточника в зоне ответственности Рублевского отделения Центра контроля качества воды (РО ЦКВ). Отбор проб осуществляли в семи постоянных пунктах слежения на р. Москве – с. Каринское, г. Звенигород, с. Успенское, с. Ильинское, Западная станция водоподготовки (ЗСВ), Рублевская станция водоподготовки (РСВ) и в устье ее основного левого притока р. Истры – с. Дмитровское. Для проведения анализов применяли стандартизированные методики, используемые в РО ЦКВ. В результате проведенных исследований была выявлена корреляционная зависимость между содержанием марганца в воде и мутностью (коэффициент корреляции находится в диапазоне 0,45-0,85), содержанием марганца в воде и цветностью (коэффициент корреляции находится в диапазоне 0,60-0,90). Изменение соотношений $C_{Mn}/\text{мутность}$ и $C_{Mn}/\text{цветность}$ от времени довольно хорошо описывается уравнением шестого порядка. Для проведения расчетов, необходимых для практической реализации разработанного экспрессного метода экомониторинга воды на содержание марганца, разработана специальная компьютерная программа. Расчет проводится по экспериментально полученным значениям обоих параметров воды – мутности и цветности.

Экспериментально установленные зависимости, описанные уравнениями, дают нам возможность определять содержание марганца в воде, не делая анализа. Новый метод является простым, быстрым и надежным методом косвенного ежедневного определения содержания марганца в природной воде. Этот метод позволяет увеличить надежность всей системы контроля за качеством природных вод, более оперативно устанавливать источник возможного их загрязнения марганцем. Новый метод определения концентрации марганца уменьшает расход дорогостоящих реактивов. Все это дает возможность получить положительный экономический эффект.

ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО РИСКА ОТ УПОТРЕБЛЕНИЯ РОДНИКОВОЙ ВОДЫ НА ПРИМЕРЕ РОДНИКОВ ИВАНОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Гриневич В.И., Бубнов А.Г., Буймова С.А., Гуцин А.А.

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7

Родниковая вода часто употребляется в питьевых целях населением России, причём в случае чрезвычайных ситуаций родники могут являться источниками резервного водоснабжения для части населения, а запасы такой воды намного превосходят запасы поверхностных вод, которые в первую очередь подвержены всевозможному загрязнению или уже загрязнены [1]. Однако в результате интенсивного антропогенного воздействия на все компоненты окружающей среды химический состав не только поверхностных, но и родниковых вод заметно изменился, из-за чего при их пероральном употреблении, особенно без предварительной очистки, возможно возникновение различных заболеваний [2]. Единый подход к интегральной оценке качества родниковых вод, предназначенных для питьевых целей, в РФ отсутствует.

В работе рассмотрена возможность применения различных методик, разработанных ранее Министерством здравоохранения РФ, для расчёта риска заболеваемости населения от перорального употребления родниковой воды. Установлено, что оценка и ранжирование качества родниковой воды только на основе этих методик, не может являться комплексной, объективной и полной. Однако рекомендуемый в [3] метод определения величины потенциальной опасности от употребления воды позволяет установить взаимосвязь качества питьевой воды с заболеваемостью населения (с точки зрения возможности развития сердечно-сосудистых заболеваний и заболеваний пищеварительной системы – желудочно-кишечного тракта). Нами показано, что интегральным методом экспресс-оценки степени загрязнения воды может являться метод биотестирования (с использованием в качестве тест-организмов (в частности, ракообразных – *Daphnia Magna* и гуппи – *Poecillia Reticulata Peters*). Данный метод, по-нашему мнению, даёт полную, достоверную и объективную информацию о качестве источников питьевой воды в т.ч. и родниковой. Однако с помощью данного метода можно определить только наличие или отсутствие острой или хронической токсичности воды и, к сожалению, нельзя с точностью сказать какие именно загрязняющие воду вещества вызывают гибель тест-организмов (т.е. идентифицировать поллютанты, присутствующие в воде, методом биотестового анализа затруднительно). На основе предлагаемой методологии в результате наших исследований было выявлено, что критериальными загрязнителями родниковой воды в Ивановской области являются: NO_3^- , Na^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , $\text{Cr}_{\text{общ}}$, $\text{Mn}_{\text{общ}}$, $\text{Fe}_{\text{общ}}$ и $\text{Ni}_{\text{общ}}$ – т.е. использование бытовых фильтров воды позволит снизить выявленные риски от её употребления.

Литература:

1. Бубнов, А.Г. Оценка влияния качества родниковых вод Ивановской области на здоровье населения / А.Г. Бубнов, С.А. Буймова, В.В. Костров, А.П. Куприяновская // Экология и промышленность России. – 2006. – № 11 – С. 22 – 25.
2. Бубнов, А.Г. Уровни загрязнения родниковых вод Ивановской области и интегральные показатели их качества / А.Г. Бубнов, С.А. Буймова, В.В. Костров, А.П. Куприяновская // Известия ВУЗов. Сер. Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49. – Вып. 8. – С. 86 – 92
3. Методика эколого-гигиенической оценки интегрального качества воды и риска здоровью населения. Рекомендована Минздравом РФ. – Иваново – Санкт-Петербург, 2002.

АНАЛИЗ БЕЗОПАСНОСТИ ВОДЫ ПИТЬЕВОЙ, РАСФАСОВАННОЙ В ЁМКОСТИ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОЙ ДЛЯ ДЕТСКОГО ПИТАНИЯ

*Гриневич В.И., Бубнов А.Г., Буймова С.А., Извекова Т.В.
ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7*

Потребность общества в безопасной питьевой воде, которая соответствовала бы всем необходимым нормативным требованиям, возрастает по мере того, как происходит уменьшение доступных ресурсов питьевой воды на душу населения. На сегодняшний день в России все большей популярностью стала пользоваться вода питьевая, расфасованная в ёмкости, особенно для приготовления детского питания. На прилавках магазинов находится большой ассортимент такой воды различных торговых марок и производителей, однако какая детская питьевая вода является не только безопасной, но и «полезной» не всегда можно узнать, прочитав информацию на этикетке. В настоящей работе был определён химический состав воды питьевой (расфасованной в ёмкости, предназначенной для детского питания) различных производителей и торговых марок: «Бабушкино Лукошко», «Селивановская», «Агуша», «Винни» и «ФрутоНяня».

Химический анализ анализируемых проб воды показал, что **все исследованные образцы отвечали всем нормативным требованиям**, предъявляемым к воде питьевой высшей категории качества, т.е. они могут быть использованы для приготовления всех видов детского питания и напитков [1]. При этом химический состав исследованных образцов воды питьевой всех торговых марок, кроме «Селивановская» соответствовал информации о составе, представленной производителем на этикетке. Для этой воды химический состав, указанный изготовителем на этикетке, не соответствовал действительному составу по содержанию ряда соединений – Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , F^- , Mn , Cu , K и Na (на этикетке представлены заниженные значения показателей, а информация о содержании в воде Γ ионов вообще отсутствует; кроме того, изготовитель указал нормативные требования, предъявляемые к качеству воды первой категории, хотя вода, предназначенная для детского питания, должна удовлетворять требованиям, предъявляемым к воде высшей категории качества, т.е. более жестким требованиям) [1].

Нами были проведены расчёты величины потенциальной опасности и физиологической полноценности от употребления указанных вод [2]. Выявлено, что вода питьевая торговой марки «Бабушкино лукошко» является наиболее безопасной с точки зрения химического состава и безопасности употребления, при этом наиболее «физиологически полноценной» является вода питьевая торговой марки «Фруто Няня».

В соответствии с нормативами физиологической полноценности питьевой воды высшей категории качества, расфасованной в ёмкости (по макро- и микроэлементному составу воды) [3] все исследованные образцы можно представить в следующей последовательности (в порядке уменьшения физиологической полноценности): «ФрутоНяня» → «Бабушкино лукошко» → «Агуша», «Винни» → «Селивановская».

Литература:

1. Бубнов, А.Г. Оценка качества и анализ безопасности воды питьевой, предназначенной для детского питания / А.Г. Бубнов, С.А. Буймова // Сборник материалов VI Международной научно-практической конференции «Пожарная и аварийная безопасность». – Иваново, 2011. – Часть II. – С. 112 – 116.
2. Методика эколого-гигиенической оценки интегрального качества воды и риска здоровью населения. Рекомендована Минздравом РФ. – Иваново – Санкт-Петербург, 2002.
3. Методические рекомендации МР 2.3.1.2432-08. Рациональное питание. Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

*Груздева А.Н., Болотоков А.А. *, Хамизов Р.Х., Кумахов М.А. **

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,

119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19, alexgruzdeva@yandex.ru;

**ООО «Институт физической оптики», 125315, г. Москва, ул. Часовая, 28,*

iroptic@list.ru

Рентгенофлуоресцентный анализ, особенно в его энергодисперсионном варианте (ЭДРФА), является одним из наиболее удобных и доступных неразрушающих методов аналитической химии. К его достоинствам также относится возможность проведения одновременно многоэлементного качественного и количественного анализа в широком диапазоне концентраций. Основным ограничением ЭДРФА является малая чувствительность (пределы обнаружения не ниже десятков ppm, что существенно превышает ПДК тяжелых металлов в водах). Поэтому для его более широкого внедрения в практику анализа вод необходимо создание комбинированных методов анализа, включающих предварительное сорбционное концентрирование микроэлементов из растворов и их определение в фазе сорбента.

Применение поликапиллярной рентгеновской оптики (оптики Кумахова) за счет использования всего пучка первичного излучения от трубки и его фокусировки существенно повышает интенсивность флуоресценции, что позволяет снизить пределы обнаружения. При этом становится возможным использование маломощных и малогабаритных источников рентгеновского излучения, что, соответственно, приводит к уменьшению энергопотребления и массогабаритных характеристик приборов. В сочетании с предварительным концентрированием это дает возможность создания портативных и недорогих энергодисперсионных спектрометров, превосходящих по чувствительности дорогостоящие приборы с волновым разрешением спектра.

Создан экспериментальный портативный микрофлуоресцентный спектрометр, в котором использована поликапиллярная рентгеновская линза с фокусным пятном 10 мкм. Разработана комбинированная схема анализа капли раствора объемом 1 мкл, включающая новый метод концентрирования, основанный на испарении капли на гидрофобной поверхности в присутствии микрогранулы селективного к переходным металлам гидрофильного сорбента. После испарения практически все количество определяемых компонентов переносится на микрогранулу сорбента, что позволяет применять рентгенофлуоресцентный микроанализ с фокусировкой первичного излучения на микрогрануле. В качестве сорбента использовали сульфополистирол SAC 8 (ООО «ХромРесурс», диаметр зерен ~ 50 мкм). Предложенные прибор и схема анализа апробированы на единичных каплях модельных растворов на основе деионизованной и водопроводной вод, содержащих Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn в концентрациях 0,2 – 2 мг/л. Разработаны методики для анализа природной питьевой (водопроводной) воды с определением металлов на уровне долей ppm и выше. Определены основные метрологические характеристики метода.

Полученные данные могут служить основой для серийного производства доступных и компактных аналитических приборов для сорбционно-рентгенофлуоресцентного анализа вод и водных растворов с пределами обнаружения в десятки ppm, что позволит вовлечь широкодоступный рентгенофлуоресцентный анализ в число методов экологического мониторинга и контроля качества природных вод.

ПОВЫШЕНИЕ ДОСТОВЕРНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРИД-ИОНОВ В ТАЛЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Гуляева У.Е., Калякина О.П., Качин С.В.

«Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия (660041, Красноярск, проспект Свободный, 79), e-mail: gulyaeva_uliana@inbox.ru

Ионная хроматография широко используется для анализа различных объектов окружающей среды. Метод обладает высокой чувствительностью, селективностью и экспрессностью, что позволяет одновременно определять различные ионные формы компонентов, содержащихся в образце. Тем не менее, анализ фторид-, нитрат- и сульфат-ионов методом ионной хроматографии в условиях, предложенных производителем разделяющей колонки, может быть недостоверным из-за присутствия в анализируемых объектах близких по природе или органических анионов. Например, присутствие в анализируемых объектах формиат- и ацетат-ионов приводит к завышенным результатам при определении ионов фтора. Поэтому актуальным является разработка новой методики, обеспечивающей достоверность и селективность разделяющей системы для определения фторид-ионов. Улучшение этих показателей может быть достигнуто путем изменения характеристик подвижной фазы и выбора другого режима анализа.

В качестве объекта исследования были выбраны талые воды снежного покрова, отобранного в зоне влияния Красноярского алюминиевого завода (г. Красноярск). Целью работы являлось повышение селективности определения фторид-ионов, содержащихся в анализируемых образцах.

Одновременное определение фторид-, формиат- и ацетат-ионов проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония) с кондуктометрическим и спектрофотометрическим детекторами. Хроматограф снабжен разделяющей колонкой 120×5 мм с биполярным центрально-локализованным сорбентом КанК-АСт, 14 мкм, и подавительной колонкой СПС-SAC-(8%), 50 мкм, 200×6 мм с катионитом в H^+ -форме.

Условия разделения смеси неорганических анионов были оптимизированы с помощью программы IONCHROM (ГЕОХИ РАН, г. Москва). При оптимизации условий хроматографирования на разделяющей колонке, заполненной сорбентом КанК-АСт, установлено, что наилучшее разделение F^- , CH_3COO^- , $HCOO^-$ наблюдается при использовании ступенчатого режима анализа с использованием двух элюентов: элюент №1 состава 0,40 мМ Na_2CO_3 и 0,07 мМ $NaHCO_3$; элюент № 2 - 2,4 мМ $NaHCO_3$ и 1,9 мМ Na_2CO_3 при скорости подачи 1,5 мл/мин, время начала подачи элюента №2 – с 4 минуты анализа. Таким образом, в данной работе был предложен особый режим ступенчатого элюирования, согласно которому в систему подается сначала менее концентрированный элюент, затем, с определенной минуты, более концентрированный.

Применяя данную методику удалось проанализировать все пробы талых вод снежного покрова на содержание F^- , CH_3COO^- , $HCOO^-$, Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$. Правильность определения фторид-иона дополнительно подтверждена сравнением с данными метода капиллярного электрофореза.

РЕЕСТР МЕТОДИК ПНД Ф

Попова Т.Н.

ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО») 125080, г. Москва, п/о 80, а/я 86

В целях осуществления единой научно-технической политики в области экологического контроля на территории Российской Федерации федеральное бюджетное учреждение «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО») по праву преемственности ведет Реестр методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга (ПНД Ф), который введен в действие 23 сентября 1995 г. Правила ведения Реестра утверждены заместителем Министра министерства охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации.

Реестр является открытым, т.е. он постоянно пополняется новыми методиками выполнения измерений различных показателей.

Методики аттестованы в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563-2009 «Методики измерений», за исключением документов, включенных в раздел «Общие вопросы». Эти документы не являются методиками КХА и не подлежат метрологической аттестации.

Реестр имеет следующие разделы:

- Количественный химический анализ вод (методики КХА сточной, поверхностной, подземной и питьевой воды);
- Количественный химический анализ почв, грунтов, донных отложений, осадков сточных вод, отходов производства и потребления;
- Количественный химический анализ промышленных выбросов в атмосферу, атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны;
- Общие вопросы (инструкции по отбору проб, проверка химических реактивов с истекшим сроком гарантийного хранения, идентификация, техника безопасности и т. д.);
- Токсикологические методы контроля.

Методики ПНД Ф широко используются в работе аналитических лабораторий не только ФБУ «ЦЛАТИ» и их филиалов, подведомственных Росприроднадзору, но и в промышленных лабораториях, лабораториях Водоканала, Роспотребнадзора и др.

В настоящее время в Реестре всего 379 методик, в том числе: по воде – 220, по твердым объектам – 65, по воздуху – 68, токсикологические методы контроля – 17, общие вопросы – 9. В Реестре содержатся методики определения практически всех веществ и показателей, включенных в нормативы платы и формы государственного статистического наблюдения, за исключением таких, которые в принципе определить невозможно (смеси, товары). Кроме того, в Реестре содержатся методики по многим индивидуальным веществам и показателям, специфичным для отдельных отраслей хозяйства.

В соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563-2009 п. 9.3 методики выполнения измерений, применяемые в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора, должны иметь регистрационный код по Федеральному реестру методик, который ведет ВНИИМС. Методики ПНД Ф, разработчиками которых является ФБУ «ФЦАО», зарегистрированы в Федеральном реестре. Номера ФР имеются на сайте ФБУ «ФЦАО».

Перечни методик ПНД Ф с указанием диапазонов определяемых концентраций, сроков действия свидетельств о метрологической аттестации, адреса и телефоны разработчиков методик имеются на сайте www.fcao.ru в разделе «Методики КХА».

ЭКСПРЕССНАЯ ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ НЕКОТОРЫХ РЕК ПРИТОКОВ УЗЫ

*Гусакова Н.Н., Митрофанова Е.А., Дружкина Т.А., Амелин В.Г. **

ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный аграрный университет им.Н.И.Вавилова» 410012 Саратов, Театральная пл. 1

**ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых» 600000 Владимир, ул. Горького 87.*

Ввиду большого разнообразия водных объектов, условий их использования и запросов общества к качеству поверхностных вод оценка состояния водоёмов в наше время остаётся сложной задачей и пути её решения во многом зависят от эффективности систем контроля и управления качеством вод. Особое место среди методов экспрессной оценки состояния водных экосистем занимают тестовые методы анализа.

Целью настоящего исследования явилось скрининговое изучение экологического состояния рек юго-восточной части бассейна Суры в пределах территории Пензенской области, в настоящей работе приведены результаты исследования рек притоков Узы, которая является притоком Суры. Пробы воды были отобраны в следующих гидрометрических постах: река Уза выше сел Шемышейка и Лопатино, река Няньга выше с. Вырыпаево и моста автодороги Пенза – Лопатино, река Чардым выше сел Чардым и Даниловка, река Верхозимка выше сел Каржиман и Пестровка.

Пробоотбор вод осуществляли с помощью «Системы пробоотборной для экологических исследований ПЭ-1105», готовили смешанную пробу, состоящую из 4 простых, взятых под поверхность воды в верхней трети общей глубины. Пробоотбор нами осуществлялся 15 числа каждого летнего месяца за период с 2008 по 2010 годы.

Таким образом, нами впервые определены органолептические и некоторые гидрохимические показатели: кислотность, содержание анионов NO_2^- , NO_3^- , Fe^{3+} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , содержание 6 катионов (кальция(+2), калия(+1), магния(+2), железа(+3), меди(+2), алюминия(+3)), а также общая жёсткость для реки Узы и 3 её притоков, протекающих по территории Пензенской области.

Результаты скринингового исследования позволяют сделать отнесение одного из крупнейших притоков реки Суры – Узу и 3 её притока к «слабозагрязненным».

Полученные данные скринингового исследования будут актуальны для служб охраны природы области при решении проблем охраны и очистки речных вод в процессе водоиспользования, могут войти в справочники по рекам Пензенской области

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ БИОТЕСТИРОВАНИЯ

Гущин А.А., Извекова Т.В., Буймова С.А., Гриневич В.И.

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7

Поверхностные и подземные воды могут загрязняться вредными веществами вследствие миграции их из атмосферного воздуха, талых вод, почвы, отходов, а также при сбросе сточных вод. В связи с этим представляется необходимым иметь данные о возможном неблагоприятном токсическом действии как обнаруженных, так и не идентифицированных вредных веществ, присутствующих в водных объектах.

Контроль за качеством питьевой воды можно осуществлять посредством сочетания мероприятий по охране источников воды, контролю процессов очистки и регулированию распределения и обработки воды. [1]

Используемые в настоящее время методы оценки качества питьевой воды основаны на химическом контроле показателей, регламентированных действующим санитарно-гигиеническим законодательством. Однако подобная оценка не даёт полного представления о биологической опасности воды.

Биологические методы имеют ряд особых преимуществ: они чувствительны к большому спектру химических веществ и фиксируют изменения при низких концентрациях загрязнителей, дают полную информацию о качестве среды, поскольку позволяют определить интегральную токсичность. Кроме того, биотестирование может быть использовано для оценки с неизвестным и непостоянным составом воды.

Определялась токсичность воды (тест-объекты *Daphnia Magna* и *Chlorella vulgaris* Beijer), взятой из водозабора, системы водопровода (хлорирование), а также после применения диэлектрического барьерного разряда (ДБР) и озонирования.

Результаты биотестирования воды, взятой из водозабора показывают отсутствие острого токсического действия на оба тест-объекта, но относительно дафний обладает хронической интоксикацией. Система водопровода - острое токсическое действие на дафний и хроническое действие на гуппи (рост потенциальной токсичности).

По результатам химического анализа исходной и обработанной воды, проведена оценка потенциальной токсичности ($ПТ = \sum(C_i/PДК_i)$, где C_i , $PДК_i$ - концентрация i -го соединения в растворе и его предельно-допустимая концентрация).

Оценка токсичности воды при различных видах обработки

№ п/п	Исследуемая проба	% гибели тест-объектов (биотестирование)	Потенциальная токсичность (расчет)	Снижение токсич-ти, раз	
				Биотестирование	Расчет
1	До обработки	20	10,8	1	1
2	После хлорирования	45	5,4	0,5	2
3	После воздействия БР	10	10,0	2	1,1
4	После озонирования	10	4,5	2	2,4

После обработки в ДБР токсичность природной воды, снижается в 2 раза соответственно, а после озонирования – в 2.4.

Таким образом, метод биотестирования дает полную и объективную информацию о качестве среды, поскольку позволяет определить интегральную токсичность, обусловленную совокупностью всех присутствующих в пробе опасных химических веществ и их метаболитов. Кроме того, биотестирование может быть использовано для оценки свойств растворов с неизвестным и непостоянным составом.

Литература:

1. Руководство по обеспечению качества питьевой воды. Том 1: 3-е изд.– Женева: ВОЗ. 2004.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ ЛЕТУЧИХ ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДОПРОВОДНОЙ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ПАРОФАЗНЫМ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ АНАЛИЗОМ

Конопелько Л.А., Витенберг А.Г., Добряков Ю.Г.

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», 190005 Санкт-Петербург; Московский пр.19.

Достоверное определение летучих галогенпроизводных углеводородов C_1-C_2 (ЛГУВ) в водопроводной и сточной воде остается актуальной задачей, т.к. до сих пор не решены некоторые проблемы, связанные с точностью измерения концентрации хлороформа, четыреххлористого углерода и др. ЛГУВ в воде на уровне от десятых долей мкг/л до нескольких мкг/л.

Малая растворимость в воде и высокая летучесть ЛГУВ требуют особого подхода к пробоподготовке образцов. К тому же, водопроводная вода, прошедшая обеззараживание методом хлорирования и образующиеся из неё сточные воды представляют собой объекты с потенциально изменяющимся во времени содержанием летучих галогенпроизводных углеводородов и особенно тригалометанов, что является следствием незавершенности химических превращений после хлорирования [1,2]. Дополнительное нагревание образцов или добавка спецреагентов могут ускорять эти процессы, поэтому анализ образцов следовало бы проводить как можно скорее, без каких-либо химических добавок и при невысоких температурах.

Если же в пробе заметны химические процессы с выделением ЛГУВ, то необходимым условием получения достоверных результатов анализа является устранение неопределенности содержания галогенпроизводных углеводородов путем стабилизации их концентраций, например, термической обработкой исследуемого образца воды. Так, например, после термической обработки в течение часа при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ герметично запечатанных образцов водопроводной воды (Санкт-Петербург, Адмиралтейский район) наблюдалось увеличение концентрации хлороформа в 2,5 раза, трихлорэтилена и четыреххлористого углерода в 1,5 раза по сравнению с пробами не прошедшими термообработку [3].

Все эти моменты накладывают дополнительные требования к исследовательским методам и оборудованию. Для выявления протекания реакций необходимо проводить многократный парофазный анализ одного образца при температурах близких к комнатным, и в случае, если в пробе фиксируется стабильное повышение содержания ЛГУВ в течение часа, то окончательному анализу подвергаются пробы, прошедшие термообработку. При этом для анализа должен отбираться минимальный объём паровой фазы пробы, что возможно при использовании парофазных дозаторов с пневматической системой дозирования по перепаду давления между образцом и хроматографической колонкой. Таким требованиям удовлетворяет, например, газохроматографический комплекс «Хромос ГХ-1000» с автоматическим дозатором равновесного пара [4]. Данный комплекс имеет микропроцессорную систему управления параметрами с прецизионным контролем давления и температур и оборудован приставкой с автоматическим, термостатирующим парофазным дозатором с функцией перемешивания. Предел обнаружения для некоторых ЛГУВ, полученные на этом комплексе составляют, например: для дихлорметана - 10 мкг/л (0,1% ПДК), хлороформа – 0,1 мкг/л (0,05% ПДК), тетрахлорметана – 0,01 мкг/л (0,5% ПДК), тетрахлорэтилена – 0,02 мкг/л (0,05% ПДК).

1. Chen W.J., Weisel C.P. // J. Am. Water Works Assoc. 1998. V.90. № 4. p.151

2. Витенберг А.Г., Конопелько Л.А., Добряков Ю.Г., Максакова И.Б. // Проблемы контроля содержания примесей летучих галогенпроизводных углеводородов в водопроводной и сточных водах.// ЖАХ, т. 66, №8, 2011, с. 859-869.

3. Витенберг А.Г., Конопелько Л.А., Добряков Ю.Г. // О достоверности результатов определения примесей летучих галогенпроизводных углеводородов в водопроводной воде аттестованными методиками.// Заводская лаборатория, т.77, № 10, 2011, с.63-67.

4. Интернет-сайт компании «Химаналитсервис» <http://www.has.ru>

ТЕСТ-ПЛЕНКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Евгеньев М.И., Евгеньева И.И., Николаева Н.Г.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

г. Казань, ул. К.Маркса, д.68

Ароматические амины и гидразины являются токсичными соединениями, используемыми в производстве красителей, антиоксидантов и других соединений. Выявлены рабочие условия тест-определения в водных средах анилина, N,N-диметиланилина, N,N-диэтиланилина, 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина и фенилгидразина в виде их 4,6-динитробензофуросановых и 5,7-динитробензофуразановых производных с цветометрическим и спектрофотометрическим детектированием сигнала. Оптимальные результаты детектирования образующейся окраски в тест-пленках достигаются при концентрации цветореагентов в нитроцеллюлозе при их содержании 5 % (масс.) и pH анализируемого раствора в интервале 6,0-7,5.

Спектрофотометрическое детектирование сигнала тест-пленок проводили при длинах волн от 500 до 620 нм. Предел обнаружения при спектрофотометрическом детектировании достигает для анилина 0,01 мг/л, N,N-диметиланилина 0,18 мг/л, N,N-диэтиланилина 0,13 мг/л, 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина 0,15 мг/л, фенилгидразина 0,04 мг/л. При использовании в качестве растворителей смесей бутилацетат (этилацетат) - толуол и гексана образующаяся пленка обладает высокой адгезией к материалу подложки. Уравнение регрессии при спектрофотометрических определениях записывается как $A = 1.25 C_x \text{ (мг/л)} - 0.01$ ($r = 0.992$, $\lambda = 510 \text{ нм}$) для фенилгидразина, $A = 0.28 C_x \text{ (мг/л)} - 0.01$ ($r = 0.987$, $\lambda = 640 \text{ нм}$) для N,N-диметиланилина, $A = 0.34 C_x \text{ (мг/л)} + 0.01$ ($r = 0.986$, $\lambda = 630 \text{ нм}$) для 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина и $A = 0,31 C_x \text{ (мг/л)} + 0.01$ ($r = 0.985$, $\lambda = 560 \text{ нм}$) для 1,1-диметилгидразина.

Уравнение регрессии для цветометрического определения фенилгидразина, например, имеет вид $Y = 0,753C \text{ (мг/л)} + 0,012$ ($r = 0,995$, $n=9$). Интервал определяемых содержаний токсикантов составляет 0,05-6,0 мг/л. Определения возможны в присутствии алкиламинов, аммиака, фенолов, карбоновых кислот и неорганических солей.

Работа выполнена при финансировании РФФИ (проект 10-03-00251-а)

НОВАЯ ЭКОКРИМИНАЛИСТИЧЕСКАЯ И ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНАЯ МЕТОДИКА ИДЕНТИФИКАЦИИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Ивахнюк С.Г.

Экспертно-криминалистический центр Главного управления Министерства внутренних дел Российской Федерации по г. Санкт-Петербургу и Ленинградской области,

198097, Санкт-Петербург, ул. Трефолева, д. 42, ЭКЦ ГУ МВД России по г. Санкт-Петербургу и Ленинградской области

Нефтяные загрязнения наносят окружающей среде и человеку значительный ущерб [1]. Установить конкретных виновников нефтяных загрязнений не всегда возможно даже тогда, когда имеется всего два потенциальных источника загрязнения (например, два нефтяных танкера в порту). Более того, иногда в случае очевидного источника нефтяного загрязнения трудно доказать его причастность, особенно если пробы отобраны с большим запозданием и уже успели пройти процессы трансформации некоторых классов нефтяных углеводородов [2].

Экспериментально апробирована, аттестована и предложена для практического использования природоохранными органами методика выполнения измерений (МВИ) для контроля тяжелых металлов в акваториях морского шельфа, основанная на модернизированном аналитическом методе индуктивно-связанной плазмы с оптической электронной регистрацией.

Предложено использовать разработанную МВИ, как экокриминалистическую для идентификации морских нефтяных скважин-загрязнителей и для поиска нефтяных месторождений на основе выявления синхронного во времени и параллельного превышения в придонной воде в 3 - 10 и более раз соотношений концентраций V и Ni над фоновыми.

Разработанная МВИ позволяет идентифицировать виновника загрязнения с точностью до скважины соответствующего нефтяного месторождения или конкретного нефтеперерабатывающего завода, а также открывает новые возможности для поиска местонахождений нефтеносных залежей на морском шельфе.

Литература

1. Гумеров Р.С., Абзалов Р.З., Мамлеев Р.А. Борьба с нефтяными загрязнениями окружающей среды. Обзорная информация/Нефтяная промышленность. Борьба с коррозией и защита окружающей среды. - М.: ВНИИОЭНГ, 1987, вып.6. - 55 с.
2. Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. М.: Химия, 1989. - 368 с.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Cu(II), Se(IV), As(III) В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ

Каменев А.И., Лебедев А.М., Витер И.П., Иценко А.А.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

119992 Москва, Ленинские Горы, д.1, стр.3

Московский государственный университет тонких химических технологий

им. М.В.Ломоносова

119571 Москва, пр. Вернадского, 86

Применение рабочих (индикаторных) электродов из благородных металлов в инверсионной вольтамперометрии (ИВ) ограничено. Это обусловлено малым перенапряжением выделения водорода на этих электродах и растворением материала электрода в фоновом электролите при положительных значениях потенциалов. Другими факторами, осложняющими их применение, являются образование оксидных слоев подложки и необходимость постоянного обновления поверхности электрода в процессе измерения. Концентрирование в ИВ Se(IV), As(III) и некоторых других деполаризаторов проводят в присутствии вспомогательных элементов, например, Cu(II). Растворение электрохимических концентратов (ЭХК) ведут с использованием катодных или анодных модулированных разверток напряжения. Результаты определения деполаризаторов зависят, кроме инструментальных параметров эксперимента, от состава, концентрации фонового электролита и вспомогательного элемента. Однако литературные данные по этим вопросам противоречивы. Так, в одних работах утверждают, что для получения аналитического сигнала (АС) Se(IV) необходимы значительные (миллиграммовые) количества Cu(II), тогда как по мнению других авторов, даже малые количества Cu(II) мешают определению [1,2].

Целью данной работы было получение дополнительной информации о процессах формирования и растворения ЭХК компонентов системы Cu(II) - Se(IV)-As(III) и ее использование при их совместном определении в питьевой воде.

Исследование проводили на компьютеризованном комплексе ХАН-2 («Алтей-аналит», г. Санкт-Петербург). Применяли трехэлектродную ячейку (10 мл) с неразделенными анодным и катодным пространствами, золотой дисковый индикаторный электрод ($d=1,5$ мм), хлоридсеребряный электрод сравнения с катионпроницаемой мембраной и вспомогательный электрод из углеситалла. Перемешивание раствора на стадии электроконцентрирования осуществляли путем вращения электрода (2000 об/мин). Исходный фоновый электролит готовили насыщением 0,1 М HCl (ос.ч.) хлоридом аммония (х.ч.) разбавлением исходного фона дистиллированной водой получали рабочие растворы фонового электролита в интервале концентраций 0,01-0,07 М. Кислород из исследуемых растворов не удаляли.

Изучены зависимости индивидуального АС Cu(II), компонентов бинарных систем Cu(II)-Se(IV) и Cu(II)-As(III), а также компонентов тройной системы от способа подготовки поверхности золотого электрода, потенциала и времени электролиза, состава фонового электролита, скорости развертки напряжения, соотношения концентраций компонентов. Найдены оптимальные условия электроконцентрирования деполаризаторов и измерения АС. Установлены диапазоны линейности градуировочных зависимостей. Предложен алгоритм их совместного определения на уровне ПДК и существенно ниже, реализованный при определении этих элементов в питьевой воде. Оценены погрешности результатов измерений.

1. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия, 1982. 264 с.
2. Хенце Г. Полярграфия и вольтамперометрия. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2008. 284 с.

МИКРОВОЛНОВАЯ ДИАГНОСТИКА КАЧЕСТВА ВОДЫ

Капилевич Б., Литвак Б.

Университет Ариэля, п.я. 3, 40700 Израиль

Введение: Широко известные химико-аналитические методы контроля качества воды особенно, основанные на хроматографии, являются весьма дорогостоящими и трудоемкими. Персоналу необходимо взять множество проб за достаточно длительный период, чтобы оценить усредненные параметры исследуемых образцов воды. За это время экологические условия могут значительно измениться. Микроволновая диагностика воды привлекает внимание специалистов возможностью реализации он-лайн контроля (мониторинга) качества без применения дорогостоящих химических ингредиентов. Доклад посвящен разработке микроволнового метода диагностики качества воды с применением специально спроектированного микроволнового резонатора-сенсора. Тематика доклада соответствует направлению: *методы анализа, в том числе экспрессные и мобильные.*

Основные результаты: Предварительные исследования показали [1], что структура микроволновых спектров большинства водных растворов определяется типом и концентрацией химических веществ, от которых зависит вещественная и мнимая составляющие комплексной диэлектрической проницаемости. Сенсор на основе микроволнового цилиндрического резонатора позволяет измерить малые концентрации примесей путем оценки смещения его резонансной частоты и добротности. Последние являются функцией комплексной диэлектрической проницаемости. В докладе изложена методика проектирования сенсора с целью достижения максимальной чувствительности к изменению концентраций как органических, так и неорганических примесей. Даны примеры его калибровки для диагностики различных примесей.

Обсуждение: Прототип микроволнового резонатора-сенсора работает в диапазоне частот 1.5-2 ГГц. Стеклообразная трубка, заполненная протекающей в ней тестируемой водой располагается на оси резонатора, чтобы получить максимальную чувствительность к вариациям концентраций примесей. Измеряемые параметры – коэффициент отражения и резонансная частота используются для калибровки сенсора. Проверка работы сенсора была проведена с несколькими сортами питьевой воды, полученной из различных источников в Израиле. После предварительной калибровки сенсор идентифицировал все протестированные сорта воды. В другом эксперименте проводилось сравнение проб водопроводной воды взятой в разных зданиях университетского кампуса. Все исследованные пробы показали различия измеренных коэффициентов отражения резонансных частот, что свидетельствует о возможных дефектах в системах фильтрации и водоснабжения. В докладе также обсуждаются альтернативные варианты микроволновых сенсоров, позволяющие добиться повышенного разрешения при оценке ряда примесей в водных растворах.

[1] B.Kapilevich and B.Litvak, "Microwave sensor for accurate measurements of water solution concentrations" in Proc. Asia-Pacific Microwave Conf., 2007, Thailand

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУХВАЛЕНТНОГО МАРГАНЦА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Каранди И.В., Китаева Д.Х., Бузланова М.М.

Институт элементоорганических соединений им.А.Н.Несмеянова РАН

Россия, 119991, г.Москва, В-334, ул.Вавилова, д.28

Предложена методика определения Mn^{2+} в природных водах в виде комплекса с диэтилдитиокарбаматом.

Содержание марганца является одним из основных показателей при химическом анализе природной воды. Его повышенное содержание ухудшает её органолептические свойства и вредно сказывается на здоровье человека. Российские стандартные нормы ограничивают уровень допустимого содержания марганца в воде хозяйственно-питьевого назначения до 0,1 мг/л.

Известно, что в подземных и поверхностных водах Mn находится в виде хорошо растворимых солей в двухвалентном состоянии.

Нами изучена возможность фотометрического определения красного комплекса Mn с диэтилдитиокарбаматом с последующим применением методики для анализа образцов природной воды. Найдены оптимальные условия определения. Исследовано влияние большинства компонентов, присутствующих обычно в природных водах. При построении градуировочного графика готовили растворы Mn^{2+} как с использованием дистиллированной воды, так и в образце природной воды следующего состава: (мг/мл)

$Fe_{общ} = 1,0$; $Na^+ = 140,0$; $NO_3^- = 1,8$; $SO_4^{2-} = 2,0$; $F^- = 1,2$; $Si^{4+} = 5,8$; $Cl^- = 67,4$; $PO_4^{3-} = 1,2$; $NH_4^+ = 0,46$; $NO_2^- = 0,01$, жёсткость = 6,4, рН = 7,6. Идентичность полученных графиков свидетельствовала о том, что компоненты, присутствующие обычно в природной воде, не мешают определению. Интервал определяемых концентраций 0,01-0,50 мг Mn/мл. рН анализируемых растворов 7,0-8,5; $\epsilon = 0,15 \times 10^5$.

Поскольку рН природных вод, как правило, лежит в интервале 7,2-7,8, ионы железа, образующие окрашенные комплексы с диэтилдитиокарбаматом в кислой среде, не влияют на результаты анализа.

Результаты определения Mn^{2+} в виде комплекса с диэтилдитиокарбаматом совпадали с результатами, полученными при использовании разработанной нами ранее методики фотометрического определения Mn^{2+} в природных водах в виде жёлтого раствора Mn^{4+} после окисления KIO_4 .

Анализ 30 образцов природных вод показал, что не более 10-30% от общего количества марганца находится в окисленном состоянии.

Определение общего содержания марганца проводили по стандартной методике, основанной на окислении пробы персульфатом аммония в кислой среде в присутствии нитрата серебра в качестве катализатора с последующим фотометрированием полученного раствора перманганата.

Методика определения Mn^{2+} с диэтилдитиокарбаматом. В мерную колбу ёмкостью 50мл помещают 45 мл анализируемого раствора, добавляют 3 мл 0,05% раствора диэтилдитиокарбамата натрия, доводят водой до метки и через 60 мин. измеряют оптическую плотность при $\lambda = 540\text{nm}$ ($l = 50\text{мм}$) по отношению к холостому опыту. Содержание марганца рассчитывают по градуировочному графику, построенному для растворов $MnSO_4$, содержащих 0-25мкг Mn^{2+} в 50 мл раствора.

Методика определения Mn^{2+} с периодатом. 30-40 мл пробы нейтрализуют 25% раствором CH_3COOH до рН=6, нагревают до кипения и добавляют 2мл 6% раствора KIO_4 . По охлаждении раствор переносят в мерную колбу на 50 мл и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 400\text{nm}$ ($l = 50\text{мм}$). Содержание марганца рассчитывают по градуировочному графику, построенному для растворов $MnSO_4$ с содержанием Mn^{2+} 0-50мкг в 50 мл раствора.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ ВОД

*Карпушина Г.И., Дегтярева О.А., Симакова О.Е.
ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет»
302026, г.Орел, ул. Комсомольская, 95*

В настоящее время в результате антропогенного воздействия состав природных вод постепенно изменяется в сторону увеличения содержания токсичных металлов.

Элементы-токсиканты, накапливаясь в организме, оказывают влияние на деятельность центральной нервной системы, обмен веществ, снижают иммунитет.

Повышение требований к надежности, чувствительности и экспрессности аналитических методов контроля на уровнях порядка десятых и сотых долей ПДК, является одним из важнейших путей оптимизации качественного состава питьевых вод с целью устранения факторов, влияющих на заболеваемость населения.

Многие современные методы аналитического контроля не позволяют экспрессно проводить анализ питьевой, природной воды на заданных уровнях концентраций без предварительного концентрирования. Использование полимерных комплексообразующих сорбентов позволяет концентрировать и выделять токсичные металлы из растворов сложного состава с последующим их определением спектрофотометрическим, хроматографическим, атомно-абсорбционным и другими физико-химическими методами.

Малое время сорбции, устойчивость при длительном хранении, отсутствие токсичности, способность к регенерации делают полимерные комплексообразующие сорбенты наиболее перспективными для концентрирования микроколичеств металлов при контроле их содержаний в питьевой воде до и после очистки. Высокая степень концентрирования позволяет контролировать сезонные изменения уровня загрязнения природных вод токсичными металлами, а также фиксировать несанкционированные сбросы.

Синтезированы классы полимерных комплексообразующих сорбентов (ПКС) на основе полистирол-азо-пирокатехина и полистирол-азо-салициловой кислоты, содержащие в своей структуре заместители различной природы (NO_2 , SO_3H , Br , AsO_3H_2 , H , NH_2).

Для данных классов ПКС определены оптимальные условия комплексообразования ($\text{pH}_{\text{опт.}}$, pH_{50} , степень сорбции - $\text{R}\%$, температура и время). Потенциометрическим методом определены константы устойчивости полихелатов.

На основе экспериментальных исследований разработаны новые способы предварительного концентрирования ионов токсичных металлов в анализе природных и питьевых вод.

Предлагаемые способы характеризуются низкими пределами обнаружения, селективностью, экспрессностью, высокой воспроизводимостью результатов. Для проведения анализов не требуется сложного и дорогостоящего оборудования. Правильность предложенных методик подтверждается методом добавок.

Способы апробированы на реальных объектах и внедрены в практику лабораторий для анализа природных и питьевых вод.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ И МАЛОЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН

*Климина И.П., Сафарова В.И., Теплова Г.И., Фатьянова Е.В.
ГБУ РБ Управление государственного аналитического контроля,
450104 г.Уфа, ул. Российская, 21*

Проблема загрязнения воды актуальна для Республики Башкортостан, поскольку на её территории находится ряд крупных нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий, сточные воды которых представляют большую опасность для здоровья человека. Многие из поллютантов присутствуют в водной среде в ничтожно малых количествах и являются высоко токсичными для человека даже в малых дозах. Поэтому для определения примесей даже на уровне следовых количеств необходимы высоко чувствительные, экспрессные и селективные методы анализа. В настоящей работе рассмотрены методы пробоподготовки и определения летучих (ЛОС) и малолетучих (МОС) органических соединений в природной воде.

Извлечение микропримесей ЛОС из природной воды проводили методом статического парофазного анализа, при котором происходит анализ паровой фазы над пробой, находящейся с ней в термодинамическом равновесии. При данном методе подготовка пробы сведена к минимуму. Для повышения степени извлечения соединений в пробу предварительно добавляли 2 г сульфата натрия. Также для интенсификации процесса извлечения проводили ультразвуковую обработку пробы в течении 5 минут. Данный метод является одним из наиболее удобных и всё чаще применяемых при определении загрязняющих компонентов.

Для извлечения малолетучих органических соединений из проб воды применяли весьма эффективную твёрдофазную микроэкстракцию, при которой определяемые соединения адсорбируются непосредственно из пробы на полидиметилсилоксановый фибер с толщиной сорбционного покрытия 100 μm , с последующей десорбцией определяемых соединений с фибера в капиллярную колонку газового хроматографа. Данный метод позволяет достаточно быстро извлечь МОС из проб воды без предварительной экстракции растворителями.

Идентификацию соединений проводили на хромато-масс-спектрометрической системе GCMS-QP2010 (Shimadzu), включающей капиллярный газовый хроматограф GS-2010, квадрупольный масс-спектрометрический детектор MS-QP2010, автосамплер АОС-5000, систему управления приборным комплексом и обработки данных на базе персонального компьютера с программным управлением «GCMSsolution».

Качественное определение поллютантов осуществляли путем сопоставления полученных масс-спектров с библиотечными, ранее опубликованными масс-спектрами. Количественное определение проводили методом внутренней стандартизации. В качестве внутреннего стандарта для ЛОС были использованы пентафторбензол, дифторбензол, d5-хлорбензол и d4-1,4-дихлорбензол. Для МОС – 2-фторфенол.

Таким образом, методы твёрдофазной микроэкстракции и парофазный анализ в сочетании с капиллярной газовой хроматографией и масс-спектрометрическим детектированием позволили обнаружить 53 ЛОС и 12 МОС, среди которых такие, как бензол и низшие алкилбензолы, хлорпроизводные алканов (хлороформ, четырёххлористый углерод и др.), хлорпроизводные непредельных углеводородов (хлорэтилен, трихлорэтилен и др.), фенол, крезолы, хлорфенолы и др. в концентрациях от 0,0004 до 0,5 мг/дм^3 для ЛОС и от 0,00005 до 0,1 мг/дм^3 для МОС.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА В ВОДЕ

Мальшиева А.Г., Козлова Н.Ю., Растянников Е.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-исследовательский институт экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина»

Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации, 119992, г.Москва, Погодинская ул., д.10/15, стр.1

Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) – химическое вещество с химической формулой $\text{CH}_3\text{-O-C(CH}_3)_3$, один из важнейших представителей простых эфиров. Широко применяется в качестве добавки к моторным топливам и производстве высокооктановых бензинов, повышающей октановое число бензинов и выступающей и как оксигенат (носитель кислорода), способствующей более полному сгоранию топлива и предотвращению коррозии металлов. Мировое потребление МТБЭ находится на уровне 20-22 млн.тонн в год.

МТБЭ представляет собой бесцветную летучую жидкость, легче воды. Оказывает наркотическое воздействие, раздражает слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. По данным американского национального Агентства Токсичных Веществ и Регистрации заболеваний (www.atsdr.cdc.gov) имеются следующие возможности попадания человека под вредоносное влияние МТБЭ; через соприкосновение с кожей или при вдыхании загрязнённого воздуха во время заправки автомобиля; при вдыхании воздуха возле автострады и при питье, плавании или принятии душа, при употреблении воды, загрязненной МТБЭ. Имеются сведения о том, что примерно в половине американских штатов хотя бы на одном водозаборном сооружении был обнаружен МТБЭ.

В нашей стране в соответствии с документом "Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно-безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение" установлен ПДК на уровне 5 мкг/дм³. ПДК МТБЭ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования в нашей стране не установлен. Имеются ПДК в питьевой воде в Канаде на уровне 15 мкг/дм³ и в Японии – 20 мкг/дм³.

Нами разработана и метрологически аттестована ФГУП «ВНИИМС» методика количественного хромато-масс-спектрометрического анализа в воде МТБЭ в диапазоне концентраций от 5 до 250 мкг/дм³. Определение МТБЭ основано на газохроматографическом анализе с масс-спектрометрическим детектированием равновесной паровой фазы с последующей идентификацией по масс-спектру и времени выхода и количественном определении по градуировочному графику. Определение МТБЭ в питьевой воде проводят с использованием метода абсолютной градуировки, а в природной – методом добавки. Определению не мешает присутствие в воде других органических веществ. Выполнение измерений проводилось на хромато-масс-спектрометре Focus GC – DSQ II с использованием хроматографической капиллярной колонки из кварцевого стекла TR-5MS с внутренним диаметром 0,32 мм, длиной 60 м с неподвижной фазой 35% Phenyl (equiv) Poly-Phenylene-siloxane и толщиной плёнки 1 мкм в следующем режиме: температура термостата колонки- 40⁰С -2 мин; 10⁰С/мин до 110⁰; 110⁰С – 3 мин; температура испарителя -170⁰С; температура переходной линии -200⁰С; режим без деления потока – 1 мин; скорость газа-носителя – гелия - 15 мл/мин; сплит – 10; скорость газ-носителя через колонку -1,5 мл/мин; температура ионного источника – 200⁰С, ток детектора – 300000, режим сканирования – по масс-селективному иону – 73 (SIM); время выхода МТБЭ – 6,23 мин. Методика определения обеспечивает показатели точности на уровне 23% - для питьевой и 30% - для природной воды; показатели повторяемости -5 и 8%, соответственно, и показатели воспроизводимости – 9 и 13%, соответственно.

О ВОЗМОЖНОСТИ ЛАЗЕРНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДЫ НЕФТЕПРОДУКТАМИ

Конюшенко И.О., Немец В.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет физический факультет
e-mail: nemec_vm@mail.ru*

Осуществление различного рода природоохранных и экологических мероприятий составляющих экосферы – воды, почвы и воздуха, как правило, связано с необходимостью идентификации различного рода загрязнений и, прежде всего, нефтепродуктами – моторными топливами, машинными маслами и т.п. Это позволяет во многих случаях устанавливать источники или виновников загрязнений.

Идентификация таких сложных по молекулярному составу объектов, как нефть и многие нефтепродукты в принципе возможна на основе многих оптических спектральных методов, поскольку спектры различной природы, являясь многомерным образом того или иного объекта, несут в себе информацию об его индивидуальных особенностях. Одним из перспективных в природоохранных и экологических мероприятиях является лазерно-флуоресцентный метод.

В предлагаемой работе обсуждаются условия и результаты исследований возможностей классификации таких примесей в воде, как бензины с применением лазерно-флуоресцентного метода. Для этой цели были приготовлены образцы воды в смеси с дозированными в них бензинами различных марок: А-76, АИ-92, АИ-95, АИ-96, АИ-95Е и АИ-98Е.

С целью выбора условий возбуждения (накачки) флуоресценции указанных объектов были получены спектры пропускания бензинов, используемой воды и приготовленных смесей. Исследования показали, что для возбуждения флуоресценции бензинов целесообразно использовать излучение с длиной волны менее 400 нм. В связи с этим в экспериментальную установку в качестве источника излучения был введен азотный лазер ИЛГИ-503 (длина волны генерации 303 нм, мощность в импульсе 20 кВт, длительность импульса 3 нс, частота следования импульсов 70 Гц). В этих условиях наблюдается интенсивная флуоресценция в диапазоне длин волн от 340 до 500 нм. Длительность импульса флуоресценции варьирует от 10 до 100 нс.

Спектры флуоресценции смесей регистрировались в диапазоне длин волн от 350 до 500 нм с шагом 1 нм. Ширина полос флуоресценции составляет 125 – 135 нм. Положения максимумов интенсивности практически совпадают. В целом спектры флуоресценции смесей с разными бензинами в большой степени переложены, что исключает возможность их надежной идентификации в рамках классического подхода. Поэтому решение задачи идентификации бензинов как водных загрязнений целесообразно базировать на применении методов многомерной математической статистики с применением непосредственно МГК для обработки результатов измерений.

На рассматриваемом этапе исследований и разработок обсуждаются возможности идентификации бензиновых компонент с учетом только одного признака – октанового числа. Исследования показали, что для надежной идентификации указанных выше бензинов по октановому числу целесообразно применять двухэтапную схему обработки результатов измерений по МГК при использовании первых двух главных компонент. Проведены исследования зависимости многомерного аналитического сигнала от условий эксперимента.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЖИДКОФАЗНОГО МИКРОЭКСТРАКЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ВОДЫ

^{1,2}Крылов В.А., ¹Крылов А.В., Волкова В.В.¹,

¹Савельева О.А., ²Нуштаева Л.Б.

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950,
Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

²Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук
603950, ГСП-75, Нижний Новгород, ул. Тропинина 49

E-mail: k658995@mail.ru

Миниатюризация методов концентрирования является одним из направлений современной аналитической химии. В последние 10–15 лет разработан новый метод жидкофазного микроэкстракционного концентрирования (ЖМК), отличающийся высокой эффективностью, экспрессностью, простотой реализации и экологичностью. Основное применение нового метода – это концентрирование примесей из воды

Существует несколько разновидностей ЖМК: классическое капельное, мембранное, экстракция с диспергированием и кристаллизацией экстрагента. Наиболее широкое применение ЖМК связано с классической капельной микроэкстракцией. Стоит также отметить развитие нового направления, связанного с диспергированием экстрагента, позволяющем значительно ускорить концентрирование примесей. Отчетливо наблюдается тенденцию роста числа публикаций, посвященных ЖМК. В качестве аналитов выступают как органические, так и неорганические вещества. Расширяется число аналитических методов, использующих жидкофазное микроэкстракционное концентрирование. К газовой и жидкостной хроматографии добавились капиллярный электрофорез, хромато-масс-спектрометрия, атомно-абсорбционная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. В период с 2003 по 2009 г.г. число публикаций по сочетанию ЖМК с методами атомной спектроскопии увеличилось в 30 раз. Пределы обнаружения примесей, достигаемые с микроэкстракционным концентрированием составляют 10^{-4} – 10^{-7} мг/л. В докладе рассмотрена методология микроэкстракционного концентрирования и техника его реализации. Представлены практические достижения нового метода концентрирования в анализе питьевой воды централизованного снабжения, бутилированной и природной.

ОСОБЕННОСТИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФИРОВ ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДЕ

Крылов В.А.^{1,2}, Волкова В. В.¹, Савельева О.А.¹

¹Нижегородский государственный университет

им. Н.И. Лобачевского

²Институт химии высокочистых веществ РАН

Нижний Новгород, e-mail: k658995@mail.ru

Эфиры фталевой кислоты негативно влияют на здоровье людей. ПДК акилфталатов для питьевой воды составляют 3,0 – 0,008 мг/л, поэтому эти соединения необходимо контролировать высокочувствительными методами. Эфиры фталевой кислоты распространены в окружающей среде и входят в состав материалов лабораторной аппаратуры, так как являются основными пластификаторами полимеров. В связи с этим при анализе воды и растворителей велика вероятность формирования систематических погрешностей определения акилфталатов.

Установлены и исследованы источники, формирующие систематические погрешности при газохроматографическом определении эфиров фталевой кислоты. Одним из основных источников является поступление акилфталатов в газ-носитель из септы испарителя. Нами показано, что скорость поступления дибутилфталата при контакте септы Thermo (31303211 и 313G3211-1), SGE AUTO-SEP Pkt.25 WATCH CO5-01, Agilent 5080-8894 и септы отечественного производства с жидким четыреххлористым углеродом составляет $3 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$, а бис-(2-этилгексил)фталата – $5 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-3} \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$. Это приводит к поступлению дибутилфталата в растворитель через час контакта до уровня $0,5 - 9 \cdot 10^{-5} \text{ мг}$, а бис-(2-этилгексил)фталата – $0,5 - 2 \cdot 10^{-4} \text{ мг}$. Наименьшим содержанием фталатов характеризуются септы Agilent 5183-4759 и 5183-4758. Кроме того, поступление фталатов в анализируемые образцы возможно из уплотнений для крышек емкостей для хранения образцов и виал. Коммерчески доступные вспомогательные вещества, применяемые в газохроматографическом анализе также могут содержать акилфталаты. Концентрация дибутил- и бис-(2-этилгексил)фталата в промышленных растворителях находится в интервале $10^{-5} - 10^{-6} \%$ масс. Еще один важный источник формирования систематической погрешности связан с нестабильностью образцов сравнения и анализируемых водных растворов. При нахождении эфиров фталевой кислоты в водной среде происходит их гидролиз, что ведет к заниженным результатам анализа. На уровне концентраций акилфталатов $10^{-5} \%$ масс. это заметно уже через несколько суток.

В настоящем исследовании приводятся данные, показывающие, что использование септы Agilent 5183-4758 и специальной насадки для испарителя фирмы Merlin позволяет практически полностью устранить поступление алкилфталатов в газ-носитель. Доочистка растворителей релеевской дистилляцией со скоростью испарения $n \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ дает возможность снижать содержание фталатов до приемлемого уровня. Для подготовки образцов и растворителей использовалась цельнопаянная стеклянная аппаратура и стеклянные емкости с притертыми пробками.

Достигнутые пределы прямого газохроматографического обнаружения диметилфталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бис-(2-этилгексил)фталата и динонилфталата составляют $10^{-3} - 10^{-4} \text{ мг/л}$, а с микроэкстракционным концентрированием – $10^{-5} - 10^{-6} \text{ мг/л}$. Представлены результаты газохроматографического определения алкилфталатов в питьевой воде централизованного снабжения, бутилированной и природной.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НИТРОФЕНОЛОВ И НАФТОЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

*Кушнир А. А., Арустамов Я. Р., Чурилина Е. В., ¹Шаталов Г. В., Суханов П. Т.
Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036, Россия, г. Воронеж, проспект Революции, 19.*

pavel.suhanov@mail.ru

¹*Воронежский государственный университет*

Распространенными загрязнителями природных и сточных вод являются 4-нитрофенол (ПДК для вод санитарно-бытового назначения $0,02 \text{ мг/дм}^3$), 2,6-динитрофенол (ПДК $0,03 \text{ мг/дм}^3$) и 2,4,6-тринитрофенол (ПДК $0,5 \text{ мг/дм}^3$), 1- (ПДК $0,1 \text{ мг/дм}^3$) и 2- (ПДК $0,4 \text{ мг/дм}^3$) нафтолы. В водных средах эти соединения содержатся на уровне микро- и ультраколичеств, что затрудняет их определение доступными методами анализа. Для предварительного концентрирования объектов исследования применен новый сорбент на основе N-винилпирролидона.

Сорбент в среде метанола получали радикальной сополимеризацией функционального мономера (N-винилпирролидон) и сшивающего агента (этиленгликольдиметакрилат) в мольном соотношении 1 : 15 (инициатор динитрил азобисизомасляной кислоты).

Сорбцию изучали в статических условиях при концентрациях сорбатов в интервале $0-0,14 \text{ ммоль/дм}^3$ и соотношении водный раствор – полимерная фаза $10 \text{ см}^3 : (0,01 - 0,05) \text{ г}$. В интервале концентраций нитрофенолов $0-0,06 \text{ ммоль/дм}^3$ и нафтолов $0-0,14 \text{ ммоль/дм}^3$ коэффициенты распределения не зависят от содержания сорбата в водном растворе, что характерно для микропористых адсорбентов (в результате сорбции происходит увеличение поверхности сорбента пропорционально количеству сорбированного вещества).

Введение в водную фазу хлоридов и сульфатов калия, натрия и аммония увеличивает эффективность сорбции (реализуется экстракционный механизм сорбции). Нитрофенолы и нафтолы сорбируются за счет их «растворения» в полимерной матрице. Наиболее эффективна сорбция при введении в водный раствор для нитрофенолов – солей аммония (по сравнению с сорбцией из водного раствора степень извлечения увеличивается на 20-30 %), для нафтолов – сульфата натрия (степень извлечения увеличивается на 20 %). Независимо от природы распределяемого соединения менее эффективно введение хлорида натрия. Содержание соли более $0,5 \text{ моль/дм}^3$ незначительно повышает эффективность сорбции.

Изучена зависимость степени извлечения нитрофенолов и нафтолов при введении в систему ПАВ (N-цетилпиридиний бромид) и совместного введения ПАВ и высаливателя. Степень извлечения при добавлении ПАВ увеличивается на 10 % для нафтолов и на 15 % – для нитрофенолов.

С повышением температуры степень извлечения аналитов уменьшается, что обусловлено частичным гидролизом в кислой среде звеньев N-винилпирролидона и, как следствие, изменением качества и количества активных центров на поверхности сорбента.

В условиях статической сорбции коэффициенты концентрирования объектов исследования не превышают 50.

Разработаны способы концентрирования нитрофенолов и нафтолов из разбавленных водных растворов, а также 1-нафтола из воды искусственного водоема, в который поступали стоки карбарила.

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ВОД МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЦВЕТОМЕТРИИ

Маслакова Т.И., Первова И.Г., Колташева А.В., Прожерина А.М., Сторожева А.А., Липунов И.Н.

Уральский государственный лесотехнический университет

620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, e-mail: biosphera@usfeu.ru

В настоящее время для своевременного получения информации о качестве вод универсальными и широко используемыми в мировой практике остаются методы твердофазной колориметрии (цветометрии), сочетающие предварительное концентрирование микропримесей с их визуальным детектированием на поверхности сорбента.

В рамках поиска высокочувствительных и селективных методов контроля за содержанием ионов металлов в водах осуществлен подбор уникальных комбинаций органического реагента, характера твердофазного носителя, а также способа иммобилизации на нем гетарилформазановых группировок, который существенно определяет область применения разработанных тест-средств в сорбционно-аналитической практике.

Методами СЭМ, СДО, электронной, АТР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии выявлены особенности конфигурации иммобилизованных бензазолил- и дифенилпиримидинилформазановых группировок на твердофазных носителях различной природы: силикагели ДИАСОРБ-100-ГА и ДИАСОРБ-250-Амин, волокнистые сорбенты ВИОН и ПОЛИОРГС-34н, тканевые матрицы из поликапроамидного волокна.

Варьирование природы сорбентов типа ДИАСОРБ, ВИОН, ПОЛИОРГС-34н и структуры формазапов позволяет концентрировать на поверхности носителя ионы двух- и трехвалентных металлов с реализацией комплексных соединений с различными металл-хелатными узлами, а также повышать избирательность аналитической реакции, что удобно для скрининга токсичных металлов при контроле водных объектов. В результате исследований разработаны сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения содержания ионов двухвалентных токсичных металлов и РЗЭ(III) с пределом обнаружения 30-50 нг/см³.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что используемое для модификации твердофазных носителей нетепловое СВЧ излучение приводит к не только упорядоченности структуры, но и к увеличению гигроскопичности поликапроамидных волокон (на 15%) и количества закрепляемых формазаповых группировок на 12-17%. Используемый подход к модифицированию поликапроамидных волокон позволяет с одновременным повышением сорбционной емкости на 4% избирательно извлекать ионы меди (II) с пределом обнаружения 50 нг/см³ из модельных растворов, содержащих ионы никеля (II), кадмия(II) и цинка (II). Кроме того, в результате реализации данного подхода увеличивается интенсивность цветового перехода, как важной характеристики визуальной восприимчивости, влияющей на величину ошибки измерений.

Показано удовлетворительное совпадение данных визуального определения содержания ионов в концентрате по заранее приготовленным градуировочным цветовым тест-шкалам с результатами количественного анализа в области средних значений стандартной шкалы. Правильность методики подтверждена атомно-абсорбционным методом и методом «введено-найдено».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №11-03-00181-а)

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА (II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Минаева Л.А., Дударев В.И.

Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

Неконтролируемый сброс в окружающую среду техногенных загрязнений привел к ряду экологических нарушений и катастроф, значительная доля которых связана с миграцией тяжелых цветных металлов, являющихся сильными биологическими токсикантами. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области за 2010 г показывает, что целых шесть административных регионов области имеют в качестве приоритетного загрязнителя среды - марганец. Учитывая сведения о неблагоприятном политропном действии марганца, поступающего в организм в сравнительно малых дозах, необходимо проводить контроль биологических свойств и микробиологического состава воды.

В настоящей работе представлены результаты исследования сорбционных свойств углеродного сорбента АД-05-2, полученного из длиннопламенных каменных углей, для извлечения Mn (II) из водных растворов. Определены оптимальные условия процесса сорбции катионов марганца из растворов и количественные характеристики процесса сорбции.

Основные сведения о сорбционных свойствах углеродного сорбента получали с помощью изотерм сорбции, характеризующих зависимость поглощающей способности данного сорбента от концентрации сорбируемого компонента при постоянной температуре. Для приготовления модельных растворов использовали навески соли сульфата марганца квалификации х.ч. и дистиллированную воду. Концентрацию Mn (II) определяли до и после процесса сорбции методом комплексонометрии и фотометрическим методом на фотоколориметре КФК – 2 по методике определения марганца основанном на окислении его соединений до MnO^{4-} в кислой среде персульфатом аммония в присутствии ионов серебра в качестве катализатора. Время установления адсорбционного равновесия определяли предварительными опытами по кинетическим кривым, оно составило 60 минут. На сорбцию оказывает заметное влияние кислотность среды. При определении оптимального значения pH, его значения варьировали от 3 до 9 в статических условиях и контролировали на иономере ЭВ–130М. Максимальная адсорбция марганца (II) происходит в слабощелочной среде при pH = 7,5.

Нами были получены изотермы сорбции при температурах 298К, 308К, 318К, 328К при pH=7,5. Изотермы адсорбции марганца (II) принадлежат к изотермам мономолекулярной адсорбции с высоким сродством извлекаемых ионов к углеродному адсорбенту. Амфотерные углеродные сорбенты, к которым принадлежит изучаемый сорбент АД-05-2, имеют в своем составе ионообменные группировки, которые участвуют в ионообменных процессах при сорбции из водных растворов. Результаты свидетельствуют о том, что с ростом температуры предельная величина адсорбции уменьшается. Это свидетельствует об экзотермичности процесса.

Таким образом, установлено, что углеродные сорбенты марки АД-05-2 способны сорбировать Mn (II). Они являются перспективными сорбентами для очистки водных растворов от марганца (II), их применение может обеспечить глубокую доочистку растворов различного назначения.

ВЭЖХ С АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ВОДЕ

Яшин Я.И. *, Яшин А.Я. *, Шаповалова Е.Н. **, Смоленков А.Д. **, Шнигун О.А. **

* НПО «Химавтоматика», г.Москва, yashinchrom@mail.ru

** МГУ им. М.В.Ломоносова, химфак, кафедра аналитической химии

Области применений амперометрического детектирования (АД) в ВЭЖХ в последние годы постоянно расширяются. Это связано, прежде всего, с тем, что амперометрический детектор - один из наиболее чувствительных в жидкостной хроматографии. Другое его важное достоинство – высокая селективность.

Большие возможности АД в контроле загрязнителей в природных, питьевых и сточных водах. Многие опасные загрязнители в поверхностной и питьевой воде АД позволяет определять либо без концентрирования, либо с незначительным концентрированием. Это, прежде всего, фенол, хлорфенолы и другие производные фенола, в т.ч. и самый опасный пентахлорфенол. Эти загрязнители на уровне ПДК удается определять в поверхностных водах (объем пробы 500 мкл) и с динамическим сорбционным on-line концентрированием в водопроводной и питьевой воде.

Амперометрический детектор позволяет с высокой чувствительностью определять ряд пестицидов: беномил, тирам, линурон, дозанекс, десмедифам, дикурон, ленацил и флудиоксонил. Чувствительность детектора зависит от структуры В водопроводной воде на уровне ПДК можно определить тирам, беномил, дикурон, линурон при введении в колонку 20 мкл образца. Определение ленацила, флудиоксонила, метоксулона и десмедифама на уровне ПДК достигается при введении пробы 100 мкл и больше.

Амперометрическое детектирование при сочетании с катионнообменным вариантом ионной хроматографии позволяет получить высокоселективный вариант определения гидразинов. Детерминированность правил ионного обмена и меньший круг веществ, способных к удерживанию на катионообменнике по сравнению с гидрофобизованными силикагелями в ОФ ВЭЖХ, позволяют достигать высокой избирательности их определения.

Особо следует подчеркнуть возможность определения 1,1-диметилгидразина (гептила), одного из высокотоксичных веществ, применяемого как компонент ракетного топлива, а также продуктов его разложения (гидразин, метилгидразин, тетраметил-2-тетразен). Диапазоны определяемых концентраций при использовании жидкостного хроматографа «ЦветЯуза» в воде составляют 1-800, 2-1600, 4-2000, 10-4000 мкг/л для гидразина, метилгидразина, 1,1-диметилгидразина и тетраметил-2-тетразена, соответственно. Для определения 1,1-диметилгидразина от 0,2 мкг/л ($ПДК_{рх}=0,5$ мкг/л) применяют динамическое сорбционное on-line концентрирование.

кроме АД еще УФ детектором можно определять и нитрозодиметиламин (НДМА).

Кроме приведенных загрязнителей с помощью АД можно определять без концентрирования цианид, анилин, некоторые красители и др. соединения.

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ТАЛЫХ ВОД

Торопов Л. И.

ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», 614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Объект исследования — снежный покров, поскольку он является индикатором предшествующего пролонгированного загрязнения атмосферы и будущего загрязнения почвы и гидросферы. Предмет изучения — тяжелые металлы (ТМ): Zn, Cd, V, Ni, Co, Cr, Mn, Sb, Pb, Cu. Цель работы — контроль загрязнения атмосферы различных районов города Перми ТМ и сравнительная оценка степени их загрязнения. В процессе работы проводились отбор и подготовка к анализу проб снега, атомно-эмиссионное определение содержания растворимых и нерастворимых форм ТМ, рассчитывались коэффициенты концентрации микроэлементов и интенсивность их поступления в окружающую среду, показатели суммарного загрязнения, интенсивность поступления техногенной пыли.

Отбор проб снега проводился в 6-ти районах на 7 стационарных постах наблюдения (ПНЗ) города Перми. Пробы снега отбирались специальным приспособлением диаметром 4,3 см на всю глубину снежного покрова. На каждой произвольно выбранной площадке (в районе расположения ПНЗ) размером около 3х3 м из различных мест отбиралось не менее 7 частных проб (кернав снега). Нижнюю часть (до 2,0 см) снежного керна, загрязненную частицами почвы и растительными остатками, отбрасывали. Все керны снега помещались в химически неактивную тару определенного объема. Перевод отобранных проб снега в жидкое состояние осуществлялся путем оттаивания при комнатной температуре 20–22°C с целью приближения к естественным условиям снеготаяния, когда растворимые и нерастворимые формы переходят в лито- и гидросферу. Полученная талая вода объемом 3–5 дм³ отфильтровывалась через обеззоленный фильтр «белая лента» на следующий день после отбора.

К спектрографированию пробу готовили упариванием полученной жидкости (200 мл/электрод) на графитовом порошке по методу добавок. Фильтры подвергали термообработке с последующим определением содержания нерастворимых форм тяжелых металлов. Спектры фотографировали на спектрографе ДФС-452 с использованием универсального генератора УГЭ-4 через промежуточную круглую диафрагму при ширине щели 0,01 мм на фотопластинки марки ПФС-03, чувствительностью 15 единиц ГОСТа, а также с использованием фотоэлектрического анализатора спектров ФЭП-454 (ООО НПО «Сетал», г. Казань). Электроды угольные ос. ч. – 7-2: нижний – с кратером 5×3,5 мм; верхний – заточен на конус с S ~ 2 мм².

В результате исследования определены районы города, подверженные максимальному техногенному воздействию, выявлены приоритетные металлы-загрязнители города. Ряд интенсивности поступления микроэлементов в снежный покров выглядит следующим образом: V > Zn > Ni > Cu > Sb > Co > Mn > Cr > Pb > Cd. Суммарный показатель загрязнения (Z_c) г. Перми тяжелыми металлами в 2011 г составляет 512, что характеризует уровень загрязнения как "очень высокий". Следует отметить, что на ПНЗ г. Перми не контролируется содержание ванадия, сурьмы и кобальта, входящих в приоритетную группу. Это может привести к негативному эффекту, поскольку вредное влияние ТМ на человека проявляется не только в прямом воздействии высоких концентраций, но и в отдаленных последствиях, связанных со способностью многих металлов накапливаться в организме.

ПОСТАДИЙНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНАМИ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ФОРМ ИОДА С ПОСЛЕДУЮЩИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Трохименко А.Ю.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Украина, 01601, Киев, ул. Владимирская, 64

Интерес к химии водных растворов иода обусловлен, прежде всего, разработкой иодсодержащих картриджей для дезинфекции питьевых и бытовых вод, в том числе для судов морского флота и пилотируемых космических станций. Наибольшими дезинфицирующими свойствами обладает иод в наименее стабильных формах I_2 и HOI . В связи с этим, возрастает роль надежных и доступных методик определения иода, для разработки которых необходимо иметь четкое представление о возможных химических равновесиях с участием иода и воды, как растворителя.

Иод в водных растворах в зависимости от его общей концентрации, кислотности, присутствия сопутствующих компонентов, температуры и других факторов среды образует ряд соединений (I^- , I_3^- , HOI , OI^- , IO_3^- , $HOIO_3$, I_2OH , I_2O^{-2} , H_2OI^+). В природных водах иод содержится преимущественно в форме иодида, иногда иодата. В биоцидных растворах существует равновесие между иодом, иодидом и трииодидом: $I_2 + I^- \leftrightarrow I_3^-$. В питьевых иодсодержащих водах после их обеззараживания озоном возможно образование оксоанионов иода.

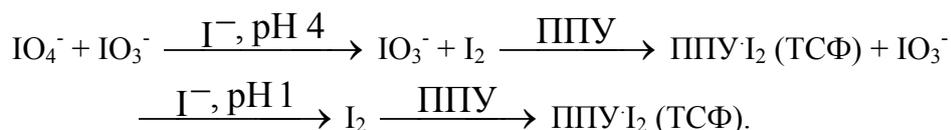
Иод из водных растворов сорбционно извлекают, преимущественно, в форме элементарного иода активированным углем, композитным полистирен-дивинилбензеном с импрегнированным поливинилпирролидоном и пенополиуретанами (ППУ). ППУ является твердым аналогом летучих гидрофобных органических растворителей, вследствие чего он извлекает из водных растворов те вещества, которые экстрагируются жидким диэтиловым эфиром. К этим веществам принадлежит и элементарный иод. Однако, в литературе отсутствуют данные относительно определения сосуществующих форм иода с использованием ППУ.

Цель данной работы – разработка условий сорбции на ППУ сосуществующих форм иода ($I_2 - I^-$ и $IO_4^- - IO_3^-$) из водных растворов путем постадийного превращения их в элементарный иод и последующего детектирования его твердофазной спектрофотометрией (ТСФ).

В случае системы иод–иодид (модель биоцидных растворов) вначале извлекали элементарный иод на ППУ и определяли его методом ТСФ. Далее иодид окисляли оксоном $2KHS_2O_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$. Образовавшийся I_2 извлекали и определяли методом ТСФ:



Извлечение и последующее определение сосуществующих форм иода в системе периодат–иодат (модель питьевых иодсодержащих вод после их озонирования) осуществляли в несколько этапов по схеме:



Таким образом, разработаны схемы раздельного определения форм иода с повышенной чувствительностью детектирования в биоцидных растворах и модельных растворах озонированных иодсодержащих питьевых вод.

СПОСОБЫ УСТАНОВЛЕНИЯ АТТЕСТОВАННЫХ ЗНАЧЕНИЙ РЯДА ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА В НАТИВНЫХ ОБРАЗЦАХ ВОДЫ ПРИРОДНОЙ

Трубачева Л.В.¹, Лоханина С.Ю.¹, Трубачев А.В.²

¹ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет», 426034 г. Ижевск, ул. Университетская, 1

²ФГБУН «Институт механики» Уральское отделение РАН, 426067 г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

Информация, получаемая в ходе экоаналитического контроля, является фундаментом для принятия решений в отношении выполнения требований законов РФ в области охраны окружающей среды (ООС). Аналитические работы выполняются аккредитованными аналитическими лабораториями, подтвердившими свою квалификацию и техническую компетентность на государственном уровне на соответствие требованиям ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025. Контроль качества выполняемых работ осуществляется как на внешнем уровне – при участии признанных провайдеров, или экспертных организаций, так и на внутреннем – при внутрилабораторном контроле качества. Для этого используются стандартные образцы различного ранга: ГСО, ОСО, СОПы, а также специально созданные образцы для контроля (ОК), которые должны соответствовать анализируемому объекту по матричному составу.

Существуют несколько способов установления аттестованных значений (АЗ) показателей качества (ПК): по процедуре приготовления, добавок, с применением аттестованных методик, сравнения с ГСО. При этом в ходе аттестации может быть выявлено влияние матрицы на АЗ.

ПК	содержание ионов, мг/дм ³		
	1-й образец	2-й образец	3-й образец
Fe ³⁺	0,177 ± 0,017	0,129 ± 0,009	0,100 ± 0,001
SO ₄ ²⁻	< 50	150 ± 21	403 ± 60

При выполнении работ по созданию ОК получены сухие смеси, которые имеют катионно-анионный состав приближенный к природным

водам УР.

Состав ОК отличается по содержанию сульфат-ионов (табл.), концентрации которых влияют на определение железа (Ш) и общего в пределах ПДК [2].

При анализе полученных результатов выявлено, что АЗ показателей состава, определенные экспериментально, отличаются от расчетных (см. рис). Это может быть связано с влиянием состава матрицы. Определены так же однородность и стабильность ОК.



[1] ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. – Введ. 01.07.07 // основополагающие стандарты /сост.: Ассоциация аналитических центров «Аналитика», ВНИИМ. – М.: 2008.- С. 25.

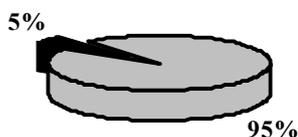
[2] Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю., Кошечева О.О. Создание многокомпонентных образцов для контроля состава природных вод и установление их аттестованных значений ионов железа (Ш) и железа общего//Вестник УдГУ, Серия «Физика. Химия», Выпуск 2. 2010 г., с. 78 – 85.

РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОГРАММ ПРОВЕРОК КВАЛИФИКАЦИИ ЭКОАНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ ПОСРЕДСТВОМ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ

Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю.
ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет»,
426034 г. Ижевск, ул. Университетская, 1

Удмуртский государственный университет, кафедра неорганической и аналитической химии, являясь признанным провайдером, проводит проверки квалификации лабораторий посредством межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ) в области анализа объектов окружающей среды, в том числе различного типа вод. В соответствии с [1] провайдеры могут осуществлять свою деятельность с применением стандартных образцов разного типа: государственных (ГСО), отраслевых (ОСО) и специально созданных образцов (ОК). ОК должны быть близкими по составу к анализируемым объектам. На сегодняшний день большинство производителей ГСО и ОСО выпускают однокомпонентные образцы состава. Это не дает возможности адекватно оценить качество работ в лаборатории при контроле качества результатов испытаний. В то время как специально созданные образцы могут быть приближены к составу реальных проб по содержанию макро- и микрокомпонентов.

В настоящее время на базе аккредитованной Центральной экологической лаборатории химического анализа УдГУ рабочая группа провайдера проводит исследования в области разработки и создания нативных ОК состава воды питьевой, природной и сточной. Планируется эксперимент по созданию матрицы образцов, установлению для основных и примесных компонентов их метрологических характеристик (аттестованной значение и его расширенная неопределенность, неопределенность от неоднородности и стабильности). Для проведения аттестации применяются различные подходы: метод сравнения со стандартным образцом [2], добавок [3], а также посредством межлабораторных сравнительных



испытаний [4]. На рисунке приведены результаты межлабораторных сравнительных испытаний среди экоаналитических лабораторий по определению содержания железа общего в одном из созданных ОК. Среди полученных результатов 95 % носят удовлетворительный, 5 % - сомнительный характер. Это позволяет аттестовать образец, оформить на него паспорт, инструкцию по применению и этикетку.

[1] ГОСТ Р 8.692-2009 ГСИ. Требования к компетентности провайдеров проверок квалификации испытательных лабораторий посредством межлабораторных сравнительных испытаний.

[2] Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю., Кощева О.О. Создание многокомпонентных образцов для контроля состава природных вод и установление их аттестованных значений ионов железа (Ш) и железа общего//Вестник УдГУ, Серия “Физика. Химия”, Выпуск 2. 2010 г., с. 78 – 85.

[3] Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю., Леонтьева А.Н. Определение содержания ионов марганца в образце для контроля состава природных вод//Вестник УдГУ, Серия “Физика. Химия”, Выпуск 2. 2011 г., с. 80 – 86.

[4] Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю., Стерхова А.В., Белослудцева В.А. Разработка стандартного образца состава природных вод и его аттестация в ходе проведения межлабораторных сравнительных испытаний//Вестник УдГУ, Серия “Физика. Химия”. Вып. 2, 2009 г., с. 55 - 62.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛЕТУЧИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, АЦЕТАЛЬДЕГИДА, ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ, КЕТОНОВ, СПИРТОВ, УГЛЕВОДОРОДОВ С₆-С₇, ХЛОРИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ЭФИРОВ АКРИЛОВЫХ И УКСУСНЫХ КИСЛОТ В ВОДЕ ЦЕНТРАЛИЗОВАННЫХ СИСТЕМ ПИТЬЕВОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ, РАСФАСОВАННОЙ В ЁМКОСТИ, МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Сотников Е.Е.¹, Загайнов В.Ф.², Милочкин Д.А.², Корнилов И.О.²

¹ ФГБУ «НИИ ЭЧ и ГОС им. А.Н. Сысина» Минздравсоцразвития России,

² ЗАО СКБ «Хроматэк», Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола

Нами разработана и метрологически аттестована ФГУП «ВНИИМС» методика (МВИ 214.0.005.013Д) количественного определения азотсодержащих веществ в диапазоне от 0,0004 до 0,04 мг/дм³; ароматических вещества в диапазоне от 0,0005 до 0,04 мг/дм³; ацетальдегида в диапазоне от 0,05 до 0,5 мг/дм³; галогенированных углеводородов в диапазоне от 0,0004 до 0,04 мг/дм³; кетонов в диапазоне от 0,05 до 0,5 мг/дм³; спиртов в диапазоне от 0,05 до 0,5 мг/дм³; углеводородов С₆– С₇ в диапазоне от 0,05 до 0,2 мг/дм³; хлорированных ароматических соединений в диапазоне от 0,0004 до 0,04 мг/дм³; эфиров акриловых кислот в диапазоне от 0,005 до 0,05 мг/дм³ и эфиров уксусной кислоты в диапазоне от 0,05 до 0,5 мг/дм³ в зависимости от вида детектора. Методика измерений разработана в соответствии с требованиями ГОСТ 27384.

Измерения массовых концентраций анализируемых соединений выполняют методом газовой хроматографии с предварительным извлечением их из воды методом статической газовой экстракции и последующим разделением на 2-х капиллярных колонках. После колонки 1 соединения регистрируются фотоионизационным (ФИД) или пламенно-ионизационным (ПИД) детектором, либо одновременно двумя детекторами (ФИД/ПИД) после деления потока газа-носителя с пробой на выходе из колонки. После колонки 2 соединения регистрируются детектором по захвату электронов (ЭЗД).

Методика позволяет анализировать на уровне ниже ПДК и ДКМ следующие 49 вещества в воде централизованных систем питьевого водоснабжения и питьевой воде различной категории, расфасованной в ёмкости: Ацетальдегид, Метилакрилат, Метилметакрилат, Нитробензол, Хлорпикрин, Хлорциан, Бензол, Толуол, Этилбензол, м-,п-Ксилол, о-Ксилол, Стирол, Изопропилбензол, α-Метилстирол, Нафталин, Бромдихлорметан, Бромформ, Винилхлорид, Гексахлорбутадиен, Дибромхлорметан, 1,2-Дибром-3-хлорпропан, Метиленхлорид, 1,2-Дихлорпропан, Цис-1,3-Дихлорпропилен, транс-1,3-Дихлорпропилен, 1,2-Дихлорэтан, 1,1-Дихлорэтилен, Трихлорэтилен, Тетрахлорэтилен, Хлороформ, Четыреххлористый углерод, Ацетон, Метилэтилкетон, Метанол, Изопропанол, Пропанол, Изобутанол, Бутанол, Гексан, Гептан, Хлорбензол, 1,2-Дихлорбензол, 1,3-Дихлорбензол, 1,4-Дихлорбензол, 1,2,3-Трихлорбензол, 1,2,4-Трихлорбензол, Метилацетат, Этилацетат, Бутилацетат.

Показатель точности (границы относительной погрешности методики) ± δ, % (при Р = 0,95) колеблется от 18 до 45% в зависимости от детектора и анализируемого соединения.

При разработке методики применяли газовый хроматограф «Кристалл 5000» с тремя детекторами и с автоматической приставкой для статической газовой экстракции (парофазного анализа) типа «ДАЖ-2М, Парофазный» производства «ЗАО СКБ «Хроматэк» или неавтоматизированную (ручную) приставку для статической газовой экстракции (парофазного анализа)

ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И АНАЛИЗ ЦЕЛЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ В ГАЛЬВАНОСТОКАХ

*Филатова Е.Г., Соболева А.А., Дударев В.И.
Иркутский государственный технический университет,
кафедра «Химии и пищевой технологии им. Тутуриной»
664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,*

Сточные воды от процессов нанесения гальванопокрытий относятся к категории наиболее опасных отходов промышленных производств. В настоящее время на многих предприятиях в качестве основного метода водоочистки гальваностокоток от ионов тяжелых металлов, используют реагентный метод. Существенными недостатками, реагентного метода очистки являются: дополнительное загрязнение стоков за счет внесения в них катионов и анионов реагентов; получение трудно обезвоживаемого и не утилизируемого осадка, а самое главное не удается снизить содержание токсичных ионов тяжелых металлов до нормы ПДК. Наиболее приоритетными методами обезвреживания сточных вод от ионов тяжелых металлов являются физико-химические, включающие в себя электрохимические и сорбционные способы обработки стоков. В работе изучен метод безреагентного электрохимического выделения и концентрирования никеля (II) и меди (II) из гальваностокоток. К основным преимуществам этого метода относится: возможность использования на предприятиях замкнутой системы водоснабжения; компактность и простота эксплуатации установки для осуществления процесса электрокоагуляции; отсутствие потребности в реагентах; получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами.

В нашей работе была изучена возможность применения электрокоагуляционного метода концентрирования ионов металлов с использованием алюминиевых анодов. Технические показатели и параметры работы установки, используемой для проведения процесса электрокоагуляции: объем установки - 100 см³; площадь алюминиевых электродов 8 см²; расстояние между электродами 1 см; напряжение на ячейке 12 В. В качестве объекта исследования использовали модельные сточные воды: с содержанием никеля от 14 до 50 мг/л; с содержанием меди от 10 до 46 мг/л. Концентрацию ионов тяжелых токсичных металлов определяли спектрофотометрическим методом на КФК-3. В качестве основного реактива при анализе никеля использовали щелочной раствор диметилглиоксима, а также 0,01М раствор иода и 10% раствор NaOH. Пробы фотометрировали при $\lambda_{\max} = 460$ нм молярный коэффициент светопоглощения составил $8,1 \cdot 10^3$. При определении меди в качестве индикатора использовали ксиленоловый оранжевый, а также ацетатный буферный раствор (рН 5,5-5,7). Фотометрирование растворов проводили при $\lambda_{\max} = 580$ нм молярный коэффициент светопоглощения достигал $24,7 \cdot 10^3$.

В ходе выполненной работы определены оптимальные параметры электрокоагуляционного метода анализа, используемого при водоочистке гальваностокоток. Безреагентную электрохимическую водоочистку от ионов токсичных металлов лучше всего проводить в течение 10 минут при рН=7,0. При этом для удаления 1 г никеля расход алюминия составляет 3,4 г, а расход количества электричества – 10,1 А·ч, для удаления 1 г меди расход алюминия составляет 6,7 г, а расход количества электричества – 19,9 А·ч. Оптимальная плотность тока для проведения электрокоагуляционной очистки сточных вод от ионов токсичных тяжелых составила 1,6 мА/см². Эффективность электрокоагуляционного извлечения ионов никеля (II) и меди (II) из сточных вод составила более 80 %, удельные затраты электроэнергии 0,9 Вт·с/см³.

О СОДЕРЖАНИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ У ВОДАХ РЕКИ ПРУТ

*Федоров А.А., Федорова В.А., Жучковска Н.А.
Черновицкий торгово-экономический институт КНТЭУ
Центральная площадь 7, Черновцы 58000, Украина*

Определение допустимых пределов изменения содержания ионов тяжелых металлов у воде реки Прут обусловлено рядом специфических особенностей поскольку они не разрушаются у таких водных экосистемах. Ионы могут одновременно мигрировать в растворенном, взвешенном и коллоидном состоянии в виде различных форм миграции, которые в свою очередь делятся на многочисленные группы: ионные, комплексы с органическими и неорганическими лигандами.

Различные формы металлов действуют на состояние гидробионтов и качество воды в целом различно и зачастую полностью противоположно, а выделение той или иной формы элементов для анализа не всегда возможно. Для многих ионов металлов еще не до конца установлена их роль в тех или иных биохимических и физиологических процессах.

Как показали исследования природных вод Буковины в конце прошлого столетия во время Черновицкой аллопеции, наблюдается определенное противоречие между реальным природным состоянием ряда элементов в природных водах и их формами, заложенными в нормативы ПДК. Действие металлов зависит от множества других факторов (наличие других элементов, величин жесткости, рН, температуры воды), токсикорезистентности различных групп и возрастов самих гидробионтов.

В этом сообщении систематизированы результаты экстракционно-атомно-абсорбционного определения ионов Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn, Pb в водах реки Прут на протяжении 1990 – 2010 г. Содержание ионов металлов определяли при рН 5 – 6, используя экстрагент гексаметилендитиокарбаминат гексаметиленамоний в бутилацетате. Отбор проб воды Прута проводили за 1 км севернее и южнее города Черновцы а также в районе железнодорожного моста через эту реку в самом городе. Содержание ионов Co, Ni, Cu в разных пунктах отбора не отличалось в заметной степени, тогда как ионов Fe, Zn, и Pb было в 1,7 – 2 раза больше ПДК в районе железнодорожного моста и за 1 км южнее города. В последние годы (2000 – 2010) содержание ионов определяемых ионов стабилизировалось на уровне ПДК.

Полученные результаты показали, что в настоящее время концентрации большинства определяемых ионов металлов в воде в разное время года не превышают таковые в период 1990 года, а содержание меди, цинка, свинца и марганца, динамика которых в значительной степени зависит от антропогенного воздействия, даже несколько снизилось. Результаты исследования позволяют сделать вывод о некоторой стабилизации динамики содержания металлов в воде Прута, что, по нашему мнению, во многом связано с резким уменьшением объема водопотребления и водоотведения.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ИСТОЧНИКА

*Федоров А.А., Жучковска Н.А., Федорова В.А.
Черновицкий торгово-экономический институт КНТЭУ
Центральная площадь 7, Черновцы 58000, Украина*

Согласно одной из главных концепций геохимической экологии и биохимии организмы и биоценозы не только адаптируются к химическим факторам среды, но в свою очередь реально изменяют состав среды в соответствии с потребностями живого к развитию и воспроизводству. В соответствии с этим пришли к выводу о необходимости наряду с токсикологическими методами установления допустимых концентраций использовать и биохимические. Особенно это важно для металлов, которые являются одновременно и естественными природными компонентами окружающей среды и антропогенными, т.е. элементами для которых важно определить экологически толерантные диапазоны естественной изменчивости их содержания. Границы данных диапазонов обусловлены региональными особенностями экосистем.

Представляло теоретический и практический интерес провести оценку качества воды гидротермального источника, который функционирует в Дунаевецком районе Хмельницкой области на Украине. На протяжении веков он дает 600 л/час удивительно чистой и приятной на вкус воды, температура которой при любых внешних факторах остается постоянной и равняется 4⁰С. Кроме того, она владеет целебными свойствами, которые в сильной степени зависят от времени суток. Нами систематизированы результаты исследований воды этого источника за прошедшие 20 лет. Проведен краткий и полный химический анализ этой минеральной воды, как классическими химическими методами, так и современным атомно-абсорбционным анализом. Определялось содержание таких катионов: H⁺, NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Hg²⁺, V²⁺; та анионив: F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, HS⁻, S₂O₃²⁻, SO₃²⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, HSiO₃⁻, HPO₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, H₂AsO₃⁻, H₂AsO₄⁻.

На основании полученных данных показано, что наибольшая физиологическая активность воды гидротермального источника проявляется с 5 до 7 утра, когда pH равно 7,04, карбонатная жесткость равняется 6,1 мг-екв/л, общая жесткость 6,7 мг-екв/л, содержание в (мг/л): Fe – 0,413, Cu – 0,004, Ni – 0,009, Zn – 0,019, Pb – 0,003, Mn – 0,045, Cu – 0,005, Ag – 0,0015.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ООО «ХРОМОС» ДЛЯ АНАЛИЗА ВОДЫ

Орлов В.И.

Общество с ограниченной ответственностью «Хромос». Почтовый адрес: 606002, г. Дзержинск Нижегородской обл., ул. Лермонтова д.20 корпус 83, т\ф(8313) 249-200, E-mail: mail@has.ru

ООО «Хромос»- современное научно-производственное предприятие. Основной вид деятельности- разработка и серийное производство газовых хроматографов «Хромос ГХ-1000» и жидкостных хроматографов «Хромос ЖХ-301», которые успешно применяются для анализа воды.

Жидкостный хроматограф «Хромос ЖХ-301»

- с кондуктометрическим детектором используется для определения анионов (фториды, хлориды, нитриты, нитраты, фосфаты, сульфаты) и катионов натрия, калия, аммония, магния, кальция ;
- с электрохимическим детектором используется для определения фенолов, сульфидов, иодидов ;
- со спектрофотометрическим детектором используется для определения полиядерных ароматических углеводородов и пестицидов;
- с флюориметрическим детектором используется для определения бенз(а)пирена и нитрозаминов.

Высокие технические характеристики и надежность обеспечивает применение насосов высокого давления, дозаторов проб, детекторов ведущих зарубежных производителей.

Газовый хроматограф «Хромос ГХ-1000»

- с пламенно-ионизационным детектором используется для определения ароматических углеводородов;
- с электронно-захватным детектором используется для определения хлорорганических пестицидов, летучих галогенированных соединений, полихлорированных бифенилов;
- с термоионным детектором используется для определения фосфорорганических пестицидов.

Хроматографы имеют Сертификаты об утверждении типа средств измерений, санитарно-эпидемиологическое заключение, лицензию на производство медицинской техники.

Система менеджмента качества ООО «Хромос» аттестована в соответствии с ГОСТ Р ИСО 9001-2008г.

Постановка методик анализа у заказчиков, гарантийное и послегарантийное обслуживание хроматографов «Хромос» обеспечивается высококвалифицированными специалистами в области жидкостной и газовой хроматографии.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНИКИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВЫХ СОРБЕНТОВ

Осколок К.В., Моногарова О.В.

*119991 Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1,
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет*

В последние годы для повышения чувствительности определения тяжёлых металлов в питьевой, природной и сточной воде всё чаще используют гибридные сорбционно-атомно-спектроскопические методики. Сочетание стадии концентрирования металлов на пенополиуретановых (ППУ) сорбентах в виде комплексных соединений с последующим определением рентгенофлуоресцентным (РФ) методом является перспективным по двум причинам. Во-первых, для системы «вода – ППУ» характерны высокие коэффициенты распределения веществ разных классов (10^3 - 10^5). Поэтому ППУ сорбенты способны обеспечить высокие коэффициенты концентрирования аналита. Во-вторых, РФ метод позволяет анализировать концентрат непосредственно в фазе сорбента, что упрощает методику и снижает погрешность результатов определения. К сожалению, авторы большинства гибридных РФ-ППУ методик определения тяжёлых металлов в воде детально изучают только стадию концентрирования [1, 2]. Цель настоящей работы – развитие универсального подхода к повышению чувствительности этих методик, основанного на совершенствовании стадии измерения аналитического сигнала.

Для достижения поставленной цели использованы следующие приёмы: (1) применение тонких (0,5-0,7 мм) ППУ РФ-излучателей малой массы (< 3 мг), (2) проведение измерений в специальной кювете с низким уровнем рассеянного излучения, (3) помещение всего сорбата под зонд. Комплексное использование перечисленных приёмов позволило увеличить чувствительность существующих методик на 1-2 порядка ($s_n = n \cdot 10^{-1}$ мкг на ППУ сорбенте) и расширить диапазон линейности градуировочной зависимости до 2 порядков [3]. Причём достичь этого результата удалось на спектрометре с рентгеновской трубкой мощностью в сотни раз меньше, чем в работе [1]. Для дальнейшего улучшения метрологических характеристик разработанных методик вместо кристалл-дифракционного спектрометра предложено использовать прибор с энергетической дисперсией, характеризующийся существенно большим пропусканием. Для возбуждения РФ-спектров использовали рентгеновскую трубку такой же мощности (4 Вт), снабжённую монокапиллярной полулинзой для фокусировки первичного излучения. ППУ образец помещали на тонкую полимерную плёнку для его точного и быстрого позиционирования под зондом без использования кюветы. В сочетании с улучшенной техникой изготовления тонких ППУ образцов перечисленные выше приёмы позволили повысить чувствительность (до 1 порядка в зависимости от элемента) и воспроизводимость определения. Эффективность предложенного подхода апробирована при определении железа, кобальта, ртути и свинца в воде.

1. Chow A, Yamashita G.T., Hamon R.F. // *Talanta*. 1981. V. 28. N 7A. P. 437.
2. Ferreira E.M.M. et al. // *Microchem. J.* 2004. V. 78. N 1. P. 1.
3. Осколок К.В., Моногарова О.В. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия*. 2011. Т. 52. №3. С. 214.

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ БПК

Шульгина Е.В., Боголицын К.Г.

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 163002, Россия, г.Архангельск; наб. Северной Двины, 17; E-mail: shulgina.ev@yandex.ru

Разработка систем эколого-аналитического контроля водных объектов предусматривает использование критериев оценки качества соответствующих как национальным, так и международным стандартам. Поэтому актуальной является задача сопоставительной оценки корректности использования аналитических методик определения показателей. Использование показателя БПК в экологических исследованиях позволяет в общих чертах охарактеризовать протекание химико-биологических процессов в водной среде. Для определения показателя БПК были использованы методики ПНД Ф 14.1:2:3:4.123, ИСО 5815 и DIN EN 1899-1. Принципиальных различий в методах определения БПК по методикам ПНД Ф, ИСО и DIN EN нет. Определение основано на измерении концентрации растворенного кислорода в день отбора пробы и после инкубации. Концентрация растворенного кислорода определяется йодометрическим методом, в основе которого лежит метод Винклера, существуют незначительные различия в концентрациях применяемых растворов.

В качестве объектов исследования были выбраны: поверхностные воды природного водоема реки Северная Двина, в точке сброса очищенных стоков и локальные стоки ОАО «АЦБК». Объем выборки составил 35 экспериментальных точек. Для каждой точки проведено пять параллельных определений. Проведена оценка метрологических характеристик использованных методов (таблица).

Таблица. Метрологические характеристики определения БПК в зависимости от диапазонов

методика	$r_L, \%$	$R_L, \%$	$\delta_L, \%$	$K_V, \%$
0,5 – 5,0 мгО ₂ /дм ³				
ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97	5,4	6,8	6,7	2,7
ИСО 5815; DIN EN 1899	6,5	9,1	8,2	3,3
5,0 - 100 мгО ₂ /дм ³				
ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97	21	30	27	11
ИСО 5815; DIN EN 1899	13	19	17	6,8
Свыше 100 мгО ₂ /дм ³				
ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97	7,4	10	9,3	3,8
ИСО 5815; DIN EN 1899	9,3	13	12	4,7

При реализации методик ПНД Ф и ИСО (DIN EN) в лаборатории коэффициент вариации методик меньше 10%, что указывает на незначительную изменчивость вариационного ряда. При низких и высоких значениях показателя БПК (менее 5,0 и свыше 100 мг/дм³) наибольшую точность показала методика ПНД Ф, т.к. в данном диапазоне значений показателя БПК возникает наименьшая погрешность измерений. Подобная зависимость и при сравнении других метрологических характеристик. Экспериментальные величины, полученные по отечественной методике ПНД Ф, с допустимой достоверностью совпадают со значениями величин, определенных по международной методике ИСО (DIN EN).

Таким образом, при определении показателя БПК во всем диапазоне концентраций, данные, полученные с использованием как отечественной методики ПНД Ф, так и зарубежных ИСО и DIN EN, показали хорошую сходимость.

КОНВЕРТ С ИНДИКАТОРНЫМИ СРЕДСТВАМИ ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Островская В.М.¹, Ермаков В.А.¹, Сергеев С.М.²

¹ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Ленинский проспект, 31, г.Москва, 119991, Россия,

²ФАУ "25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии
Министерства обороны Российской Федерации", ул. Молодогвардейская, д.10,
г.Москва, 121467, Россия

Работа посвящена экспрессным тестовым методам анализа питьевой воды.

Индикаторные полоски (ИП), трубки и таблетки дают возможность определять опасные загрязнители питьевой воды на уровне 0.2 мг/л и ниже в основном при условии их предварительного концентрирования на индикаторном тестовом средстве (ИТС) с помощью таких устройств, как шприцы, груши, перистальтические насосы и т.п. При мониторинге вод используют кейс с набором ИТС и концентраторов; но для широкого круга потребителей, например, при одноразовой проверке качества воды у ее источника (водопровода, родника, колодца) или степени очистки воды покупным фильтром такой набор нецелесообразен как по цене, так и по приемам концентрирования. Цель настоящей работы – создание простого набора ИТС в конверте без концентратора для экспрессного анализа питьевой воды на уровне предельно-допустимых концентраций.

Нами разработаны плоские трапецеобразные ИТС (ТИТС) с прочно иммобилизованным реагентом в квадратной индикаторной зоне (ИЗ), состыкованной с впитывающей трапецией и запаянные в прозрачную пленку. При погружении ТИТС узким концом в анализируемую воду (фото – ТИТС в стаканчике с водой) поток пробы движется через ИЗ в трапецию под действием капиллярных сил, При этом в ИЗ концентрируется индикатор – продукт тест-реакции и достигается чувствительность на уровне 0.05÷0.2 мг/л [1]. Диапазон определяемых содержаний (ДОС) с помощью ТИТС и ИП показан в таблице. Предложен простой набор ИТС для оценки качества питьевой воды по загрязнителям на уровне нормативов СанПин 2.1.4.1074-01.



Фото

В этот набор включены ТИТС на ряд отдельных загрязнителей и на сумму металлов: железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свин-ца; а также неразмываемые универсальные кислотнo-основные ИП рН 2-10 и ИП для определения менее токсичных загрязнителей (таблица). Набор упакован в конверте размером 13x10 см, на котором напечатаны соответствующие концентрационные цветовые шкалы сравнения и нормативы по чистоте питьевой воды; удобен для

Таблица. ДОС и норматив СанПин

Определяемый компонент и ИТС	ДОС мг/л	Не более мг/л
Алюминий, ТИТС	0.2–10	0.5
Железо (II,III), ТИТС	0.1–3	0.3
Медь, ТИТС	0.2–10	1
Цинк, ТИТС	0.2–8	5
Хлор, ТИТС	0.2–10	0.3
Нитриты, ТИТС	0.1–5	3.3
Сумма металлов, ТИТС	0.2–8	-
Кислотность, ед. рН, ИП	2–10	6.0÷9.0
Нитраты, ИП	10–500	45
Хлориды, ИП	100–500	350
Сульфаты, ИП	100–500	500
Жесткость	6–12	7.0

применения на месте
взятия пробы. Набор
прошел испытание с
положительными
результатами.

общая, ИП, ммоль/л

Литература
Островская В.М. Пат. РФ № 2426114. 2011.

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПАРОФАЗНОГО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ВОДЕ ЗА СЧЕТ СЕЛЕКТИВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЗА-ЭКСТРАГЕНТА

Писарев А. Ю. Родинков О. В.

*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет
198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26*

При контроле качества воды важным является определение летучих органических компонентов, в частности алифатических и ароматических углеводородов. Основным методом анализа летучих органических соединений в настоящее время является газовая хроматография, однако, определение на уровне ПДК невозможно без соответствующего концентрирования. Эту проблему решают различные варианты парофазного анализа, основанные на газовой экстракции аналитов из анализируемых водных проб.

В работе предложен новый методический подход к осуществлению парофазного газохроматографического анализа, с концентрированием, основанным на селективном поглощении газа-экстрагента. В качестве газа-экстрагента на основании литературных и экспериментальных данных был выбран диоксид углерода. Установлено, что оптимальным поглотителем диоксида углерода является твердый гидроксид натрия (ТР), способный поглощать значительные объемы с высокой скоростью, не взаимодействуя при этом с аналитом. Осуществлялся динамический вариант парофазного анализа, газовая экстракция проводилась потоком газа, который затем пропусклся через поглотительную колонку с гидроксидом натрия, установленную на месте дозирующей петли стандартного двухпозиционного поворотного крана-дозатора. В режиме отбора пробы в поглотительной колонке происходила остановка потока за счет поглощения основного объема газа-экстрагента, и накопление аналита. Ввод пробы в газовый хроматограф осуществлялся потоком газа-носителя (азота). Были изучены зависимости эффективности концентрирования от времени отбора пробы и ввода пробы. Установлено, что предложенный методический подход в данном случае позволяет, по крайней мере, в 6 раз увеличить концентрацию аналитов в газовой фазе, по сравнению с прямым вводом газа-экстрагента в хроматограф и во столь же раз снизить пределы их детектирования.

Исследования проводились на газовом хроматографе Цвет 500М, снабженным пламенно-ионизационным детектором и системой сбора и обработки хроматографических данных в составе АЦП и программного обеспечения Мультихром. Разделение осуществлялось на насадочной колонке из нержавеющей стали длиной 2 м и диаметром 2 мм с OV-17 (5 %) на хроматоне АW-НМДС (0,16 – 0,25 мм).

Таким образом, предложен новый вариант парофазного анализа, который может быть применим для экспрессного определения летучих органических примесей в водных растворах. Время одного параллельного определения алифатических и ароматических углеводородов C₅-C₉ составляет 10 минут, диапазон определяемых концентраций – (0,5 – 5000) мкг/л, относительная погрешность при 3 параллельных определениях не превышает 20 %. Ограничения метода связаны с возможным взаимодействием аналитов с поглотителем газа-экстрагента, в данном случае с гидроксидом натрия.

Авторы выражают благодарность РФФИ (грант 12-03-00650а).

КАЧЕСТВО ВОДЫ ЛОСОСЕВЫХ РЕК МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ (БАССЕЙН БЕЛОГО МОРЯ)

Плотицына Н.Ф.

ФГУП Полярный НИИ морского рыбного хозяйства и океанографии

им. Н.М. Книповича (ФГУП «ПИНРО»), 183038, г. Мурманск, ул. Книповича, 6

В июле-августе 2011 г. были отобраны пробы воды в устьях лососевых рек Мурманской области Лумбовка, Качковка, Пялица, Чапома, Стрельна и Чаваньга (бассейн Белого моря). Определение показателей качества воды указанных рек выполнено в лаборатории прикладной экологии и токсикологии ФГУП «ПИНРО», аккредитованной в системе аккредитации аналитических лабораторий на техническую компетентность и независимость (аттестат аккредитации № РОСС RU. 0001.518450).

По ГОСТ 17.1.2.04-77 качество воды рыбохозяйственных водных объектов характеризуется следующими показателями: трофо-сапробностью, соленостью, жесткостью, водородным показателем (рН) и вредными веществами.

Водородный показатель (рН) в воде исследованных рек соответствовал рыбохозяйственным требованиям, вода была маломинерализованная, очень мягкая, так как основное питание рек осуществлялось болотными водами, в меньшей степени – дождями. По таким трофо-сапробным показателям, как азот аммонийный, азот нитритный, фосфор минеральный и биохимическое потребление кислорода за 5 суток (БПК₅) воды рек относились к ксено-, олигосапробному классу, по перманганатной окисляемости (ПО) – к бетамезосапробному классу. Индекс БПК₅/ПО составлял 4,3 – 5,5 %, что указывало на слабое сапробное загрязнение вод органическими веществами природного происхождения (болотные воды, питающие реки).

При мониторинге загрязняющих веществ в поверхностных водах приоритетными считаются химические соединения, проявляющие стойкость, токсичность и способность к биоаккумуляции. Этим критериям отвечают нефтяные углеводороды (НУ), полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), хлорорганические соединения и тяжелые металлы. В соответствии с ГОСТ 17.1.2.04-77 вредные вещества в водных объектах, используемых для рыбохозяйственных целей, лимитируются по показателю токсичности для рыб и других водных организмов и характеризуются нормативами, утвержденными Приказом Росрыболовства № 20 от 18 января 2010 г.

Определяемые микроэлементы (Cu, Zn, Ni, Cr, Mn, Co, Fe, Pb, Cd, As, Hg) в воде лососевых рек не превышали рыбохозяйственные предельно допустимые концентрации (ПДКр/х). Концентрации НУ были значительно меньше ПДКр/х 0,05 мг/л. Концентрации таких ПАУ, как бенз(а)пирен, бенз(б)флуорантен и дибенз(а,h)антрацен, проявляющих сильную канцерогенную активность, были ниже пределов обнаружения применяемого метода анализа.

В исследованных реках пестицид ДДТ (дихлордифенилтрихлорэтан) был представлен только одним метаболитом *p,p'*-ДДЕ, что свидетельствовало о давнем поступлении этого пестицида в воду. Отношение концентраций α -ГХЦГ/ γ -ГХЦГ >1 также указывало на давнее загрязнение вод рек ГХЦГ (гексахлорциклогексаном). Остаточные количества гексахлорбензола были ниже предела обнаружения применяемого метода анализа. Концентрации изомеров ГХЦГ и метаболитов ДДТ были значительно меньше ПДКр/х.

Из полихлорбифенилов (ПХБ) в воде рек доминировали соединения с номерами 52, 99, 101 и 118, составляющие 90-100 % Σ ПХБ. Эти соединения являются основными компонентами промышленных смесей типа Aroclor (русские аналоги – совол и совтол), но суммарные концентрации ПХБ были ниже ПДКр/х.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПРИЛИВНО-ОТЛИВНОГО ХАРАКТЕРА УСТЬЯ ВОДОТОКА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Почтовалова А.С., Боголицын К.Г., Соболева Т.В.

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 163002,
Россия, г.Архангельск; наб. Северной Двины, 17; E-mail: alpochtvalova@gmail.com*

Устьевая часть Северной Двины является местом высокой концентрации населения, промышленных, транспортных и хозяйственных объектов, а также зоной интенсивного использования водных ресурсов. С другой стороны, устьевая область имеет собственные гидрохимические особенности, вызванные смешением морских и речных вод. Основными причинами кратковременных изменений гидрохимических характеристик являются приливы, резкая смена направления и силы ветра, вызывающая стонно-нагонные явления на взморье и в дельте. Приливы и нагоны могут приводить к таким явлениям, как изменение уклонов, уровня, течений в рукавах, а также объясняет большую изменчивость многих, в том числе химических показателей - их пространственно-временные колебания на порядок превышают колебания в чисто речных или чисто морских водах. Все это обуславливает значительную сложность при оценке качества речных вод для решения задач оптимизации хозяйственного использования и сохранения экологической безопасности природного объекта.

Нами проведены наблюдения за изменением концентраций основных загрязняющих веществ в зоне размещения рассеивающего выпуска ОАО «Архангельский ЦБК», наблюдение проводилось в 3 створах (место выпуска, 500 и 1000 м ниже по течению реки); количество вертикалей в каждом створе было принято равным трем. Использование специализированной программы математической обработки данных SigmaPlot 10.0 позволило получить диаграммы пространственного распределения полей концентрации в пределах задействованной в рамках исследования площади водотока.

Анализ пространственного распределения концентрации загрязняющих веществ на рассматриваемом участке позволяет сделать вывод о локализации «пятна» загрязнения вдоль левого берега водотока. Граница зоны влияния проходит по центру русла р. Северная Двина, в длину варьируется до 400 м и более.

Установлено, что приливно-отливной характер устьевой области р. Северная Двина влияет на пространственное распределение концентрации ряда компонентов по руслу. В фазу отлива протяженность зоны влияния ниже места сброса сточных вод минимальна, и составляет порядка 400-500 м, во время прилива протяженность возрастает до 700 м и более вследствие возмущающего действия нагонной волны.

Рассматривая фазу отлива как условия, наиболее корректные для оценки зоны влияния сточных вод на водоток, можно отметить, что на контрольном створе предприятия уровень содержания загрязняющих веществ соответствует фоновым значениям. Рост концентрации для некоторых показателей на расстоянии ниже контрольного створа в фазе прилива может быть связан также с трансформацией веществ в водоеме и с влиянием сточных вод других предприятий и малых рек.

Концентрации определяемых компонентов на исследуемом участке водотока достигают минимальных (фоновых) значений в створе наблюдения, расположенном выше по течению на расстоянии 1 км. По ряду показателей (азот аммонийный, летучие фенолы, ХПК) значения концентраций на фоновом участке выше предельно-допустимых значений (ПДК).

ЭКСПРЕССНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНЫХ СОРБЕНТАХ ПРИ КОНТРОЛЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Родинков О.В., Смирнова Е. А., Медведев Е. И.

*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет
198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26*

Многие фенолы в силу высокой токсичности и распространённости относятся к приоритетным загрязнителям природных и питьевых вод. Их надёжное определение в воде на уровне ПДК (нескольких мкг/л и менее) с помощью современных методов газовой или жидкостной хроматографии требует концентрирования на 2 – 3 порядка. К наиболее распространенным методам концентрирования фенолов относится динамическая сорбция, а к наиболее эффективным сорбентам для их выделения – активные угли. Однако, традиционные объемно-пористые угольные сорбенты не обеспечивают достаточно высокой скорости массообмена, что ограничивает предельно допустимую для количественного извлечения фенолов скорость пропускания водной пробы через сорбционную колонку и является причиной высокой продолжительности стадии сорбционного концентрирования. Рациональное решение указанной проблемы может быть найдено благодаря применению композиционных поверхностно-слойных сорбентов, в которых микродисперсный сорбционно-активный материал, обеспечивающий высокую эффективность массообмена, находится на поверхности относительно крупно дисперсного носителя, обуславливающего высокую проницаемость сорбционного слоя.

Цель настоящей работы – разработка угольно-фторопластового поверхностно-слойного сорбента для экспрессного выделения из водных растворов фенольных соединений с целью их последующего хроматографического определения.

Как показали результаты проведенных исследований, при прочих равных условиях наиболее высокие коэффициенты концентрирования фенола (наименее удерживаемого из всех фенольных соединений) достигаются при использовании в качестве сорбционно-активных материалов активных углей ФАС и ФАД на основе реактопластов. Микрочастицы различных угольных сорбентов (размер частиц менее 40 мкм) наносили на макропористый фторопластовый носитель (0,25 – 0,30 мм), изготовленный в СПбГУ по специальной технологии из полимеризационного порошка политетрафторэтилена (ПТФЭ) Ф – 4ПН₄₀. По сравнению с широко известными углями марок БАУ и СКТ указанные сорбенты позволяют в 2 – 3 раза повысить коэффициент концентрирования фенола за счет соответствующего увеличения его объема до проскока. Сорбционная колонка 5 x 0,3 см, заполненная 120 мг композиционного сорбента 25 % (масс.) угля ФАС на ПТФЭ носителе, обеспечивает более, чем 95 % извлечение фенола из 50 мл водной пробы при расходе пробы 5 мл/мин. Количественная десорбция осуществляется с помощью органического растворителя в объеме 0,5 мл, который незначительно превосходит свободный объем сорбционной колонки.

При жидкостнохроматографическом определении фенолов для десорбции целесообразно использовать ацетонитрил, который входит в состав водно-органического элюента в обращено-фазовом варианте ВЭЖХ. При этом перед определением возможна промежуточная стадия упаривания концентрата, позволяющая без проблем приблизительно на порядок увеличить коэффициент концентрирования аналитов. При газохроматографическом определении десорбцию предпочтительнее осуществлять с помощью органического растворителя, пик которого на хроматограмме выходит после пиков определяемых веществ и не мешает их определению, например, с помощью диметил- или диэтилформамида.

Авторы благодарят РФФИ за поддержку работы (грант 12-03-00640а).

ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Рудакова Л.В. *, Рудаков О.Б. **, Ветрова Е.Н. *

*ГОУ ВПО Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н. Бурденко Минздравсоцразвития России, 394000, г. Воронеж, ул. Студенческая, 10.

**ГОУ ВПО Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября,

Возросшие требования к контролю качества воды предполагают разработку и внедрение доступных и экспрессных методов анализа, такую возможность может дать внедрение современных цифровых технологий. Одним из параметров, позволяющим контролировать качество воды, является цветность, которая может быть обусловлена наличием природных соединений или окрашенных веществ, попавших в нее в результате техногенного загрязнения. В настоящее время для оценки цветности воды чаще всего используют визуальное определение на основе сопоставления с различными шкалами: платиново-кобальтовой или бихромато-кобальтовой (шкала Хазена). Представленная работа посвящена исследованию возможностей применения при определении качества воды цветометрического анализа в различном цифровом воплощении.

В исследовании для определения цветности воды проводили регистрацию аналитического сигнала с помощью планшетного сканера со слайд-адаптером и цифровой фотокамеры. В обоих случаях стандартные растворы и анализируемые образцы воды помещались в оптическую кювету. При сканерметрических измерениях кювету устанавливали в специальную насадку, состоящую из светонепроницаемого корпуса и системы зеркал с внешним светоотражающим покрытием, позволяющей изменять направление освещения от слайд-адаптера через кювету с образцом к оптическому сенсору планшетного сканера. Для фоторегистрации был сконструирован бокс, который обеспечивал стандартные условия освещения и съемки. Анализ полученного изображения осуществляли при помощи программ Adobe Photoshop и Mathcad, интенсивность окраски образцов определялась в рамках цветовой модели RGB.

Получены зависимости изменения интенсивности цветовых компонент F_{RGB} от цветности стандартных растворов, выраженной в градусах бихромато-кобальтовой шкалы. Оптимальными для градуировки оказались зависимости интенсивности синей компоненты: $F_B = - (0.41 \pm 0.02) X + (239.22 \pm 0.68)$ для диапазона $X = 0-60$ и $F_B = - (0.19 \pm 0.04) X + (226.21 \pm 2.40)$ для диапазона $X = 50-80$, где X – градусы цветности. Эти зависимости характеризуются высокой степенью корреляции ($R^2=0.96-0.98$). Для компоненты R линейный диапазон F_R узок и лежит в области $X=0-20$, а величина F_G слабо колеблется во всем интервале $X=0-80$ и не пригодна для градуировки.

Полученные градуировочные зависимости были использованы для оценки качества водопроводной воды, взятой в промышленных районах г. Воронежа, воды из природных источников, а также воды очищенной и воды для инъекций, применяемой в фармацевтической практике. Определены образцы, не удовлетворяющие требованиям нормативной документации (по ГОСТу 3351-74 и СанПиН 2.1.4.559-96 на питьевую воду цветность воды не должна превышать 20 градусов).

Разработанная цветометрическая методика позволяет количественно определять цветность воды. Диапазоны варьирования параметров цветности могут быть использованы как нормируемые показатели качества. Методики характеризуются величинами относительного стандартного отклонения в пределах 2-8% и предполагают градуировку конкретного регистрирующего устройства по стандартным образцам. При этом методику отличает низкая себестоимость единичного анализа, простота и экспрессность, возможность сохранения информации в электронном виде.

ОБ ЭКСТРАКЦИИ МЕДИ РАСПЛАВАМИ СМЕСЕЙ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ДИФЕНИЛГУАНИДИНА

Русинова А.Ю., Аликина Е.Н.

ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Среди множества проблем, актуальных для современного общества, охрана окружающей среды занимает одно из первых мест. Это связано с тем, что антропогенные факторы в биохимическом круговороте многих токсических для человека веществ стали не только сопоставимы с природными, но и порой значительно превосходят их. К распространенным поллютантам природной среды Пермского края относятся тяжелые металлы, источниками которых являются транспорт, ГРЭС и тепловые электростанции, ОАО "Камкабель", "Галоген", машиностроительные заводы и др. предприятия.

Одним из наиболее распространенных поллютантов водной среды Пермского края является медь и ее соединения. ПДК меди в воде водоемов санитарно-бытового водопользования составляет 0,1 мг/дм³, в воде рыбохозяйственных водоемов 0,001 мг/дм³. Поэтому необходимо располагать методами выделения и определения меди в водах с содержанием как микро-, так и макроколичеств. В настоящем сообщении приведены сведения о методе экспрессного контроля природных и сточных вод региона на содержание в них микропримесей меди (II) и ее соединений с использованием экстракционного выделения.

Известны экстракционные методы выделения и определения Cu различными соединениями – гидразидами [1], β-дикетонами [2], карбоновыми кислотами в отсутствие и в присутствии различных аминов [3]. В целях уменьшения объема используемых органических растворителей для экстракции нами исследована экстракция Cu (II) расплавами смесей дифенилгуанидина (ДФГ) и бензойной кислоты (БК).

Максимальная экстракция меди наблюдается при pH водной фазы от 1 до 3 и составляет 90 – 97 %. Найдены оптимальные количества органических реагентов – ДФГ и БК – для количественного выделения ионов меди. Установлено, что при экстракции меди из более кислых сред (pH 1,6) необходима меньшая концентрация ДФГ, по сравнению с экстракцией меди из растворов с pH 3.

В оптимальных условиях извлечения меди исследована экстракция ряда ионов металлов. Установлено, что количественно извлекаются железо (III), свинец (II), значительно извлекаются цинк (80 %) и кадмий (40 %); не извлекаются щелочные и щелочно-земельные металлы, кобальт, никель. Алюминий, галлий, индий выпадают в осадок в исследуемой системе предположительно в виде гидроксидов. Таким образом, метод выделения меди в экстракционной системе ДФГ – БК – HCl – H₂O является достаточно избирательным.

Литература:

1. Радушев А.В., Батуева Т.Д., Гусев В.Ю. Комплексообразование и экстракция N^I, N^{II} – диалкилгидразидами 2 – этилгексановой кислоты // Журн. неорганической химии. 2007. – Т.52. – №8. – С.1405 – 1408.
2. Пешкова В.М., Мельчакова Н.В. β-дикетоны. – М.: Наука, 1986 – 200с.
3. Пятницкий И.В., Сидоренко В.М., Сухан В.В. Экстракция аминных комплексов металлов алифатическими карбоновыми кислотами. Сообщение 1. Разделение меди и кобальта экстракцией пиридинатных комплексов энантиомерной кислотой // Журн. аналитической химии, 1971. Т.26. №4. С.683 – 689.

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ АТОМНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ПРИДОННЫХ И ПОРОВЫХ ВОД ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Сафронова Н.С.¹, Гришанцева Е.С.¹, Пухов В.В.¹, Тютюнник О.А.²

1- Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, 119991 Москва, ГСП-1, Ленинские Горы.

2- Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, улица Косыгина 19.

Контроль состава эколого-геохимических объектов Иваньковского водохранилища - важная задача, так как Иваньковское водохранилище является источником питьевого водоснабжения г. Москвы. Объектами исследования являлись придонные и поровые воды водохранилища.

Для отбора проб донных отложений использовали дночерпатель Паттерсона; пробы отбирались в полиэтиленовые емкости. Для разделения растворенных и взвешенных форм микроэлементов пробы воды фильтровали через фильтры синяя лента, предварительно обработанные 1н раствором HNO_3 , затем через мембранные фильтры с размером 0.45 мкм. Для выделения поровых вод использовали лабораторный пресс фирмы Perkin Elmer, USA (интервал подаваемых нагрузок до 482 кг/см²). Ступени нагрузки зависели от гранулометрического состава донного осадка. Пробы придонных вод отбирались с помощью батометра.

Определение микрокомпонентов в придонных и поровых водах проводили методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) и атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермическим атомизатором (ААС-ЭТААС), а также методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ИСП-МС). Измерения концентраций микро- и макрокомпонентов методом АЭС-ИСП проводили на установке IRIS Intrepid II XDL Duo, а методом ААС на установке Thermo Electron Corp. USA. Пределы обнаружения определяемых элементов (Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sc, Si, Sn, Sr, Ti, V, Y, W, Zn) изменяются от 0.01нг/мл до 0.01 мкг/мл в зависимости от элемента. Величина относительного стандартного отклонения, S_r (n=3), в среднем составляет 1-5% в зависимости от элемента и концентрации. Для трех параллельных измерений необходимо 5 мл пробы.

Измерения элементов - Ag, Li, Rb, Zr, Ce, Nd, Tb, Ta, Re, Er, Pb, Ni, V, Co, B, Y, Mo, Te, La, Pr, Eu, Hf, Ti, U, Sn, Cs, Ho, Tm, Lu, Th, Sc, Cr, Ga, Be, Cd, Sb, Sm, Gd, Dy, Yb, W, Bi - методом ИСП-МС проводили на установке "Thermo Scientific Element 2" (одноколлекторный прибор высокого разрешения, с двойной фокусировкой) в двух режимах разрешающей способности - низкой (400), средней (4000), что позволяет в большинстве случаев решить проблему спектроскопических интерференции. Использовалась распылительная камера горизонтального типа. Высокая температура (до 12000 К) дает высокий коэффициент ионизации, что позволяет получить низкие пределы обнаружения до ppt. В качестве стандарта использовали 68-элементный международный стандарт NPS-ICP MS. S_r (n=9) составляет от 0,3 до 20 % в зависимости от элемента и его концентрации в пробе.

Полученные результаты позволили оценить экологическое состояние Иваньковского водохранилища и исследовать процессы взаимодействия вод с донными осадками.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ АММОНИЯ В ВОДЕ ДЛЯ КОНТРОЛЯ АММИАКА В ВОЗДУХЕ

Мальшиева А. Г., Абрамов Е. Г., Суворова Е. Е.

ФГБУ "НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина"

Минздравсоцразвития России, 119992, Москва, Погодинская ул., д.10/15

Аммиак при нормальных условиях представляет собой газообразное неорганическое вещество четвертого класса опасности. Тяжелое отравление аммиаком оставляет химические ожоги, провоцирует боли, воспаления, рубцевания и некрозы, наносит ущерб высшей нервной деятельности, вызывает летальный исход. Регулярный контакт с аммиаком низких концентраций ухудшает сопротивляемость людей к респираторным заболеваниям, вызывает падение работоспособности.

Гигиеническими нормативами устанавливаются строгие требования к содержанию аммиака в атмосферном воздухе и воздушной среде жилых и общественных зданий. По нормативам ГН 2.1.6.1338—03 с дополнениями установлены следующие ПДК: максимальная разовая — 0,2 мг/м³, среднесуточная — 0,04 мг/м³. Таким образом, контроль аммиака в воздухе представляет собой актуальную задачу по предотвращению негативного влияния на население.

К известным методам определения аммиака, имеющим практическое применение для целей контроля, относятся прямой метод ИК-спектроскопии воздушных проб с помощью фурье-спектрометров, ионно-хроматографический метод, а также фотометрические методы: с реактивом Несслера и индофенольный. Каждый из этих методов имеет существенные недостатки, ограничивающие их применение для определения аммиака в воздухе.

Наиболее эффективным методом является разработанный нами метод хроматографический метод, основанный на поглощении аммиака из воздуха деионизированной водой и измерении концентрации ионов аммония в растворе. Для пробоотбора используется поглощающий узел из двух последовательно соединенных поглотителей Рихтера, тем самым решаются задачи контроля полноты поглощения аммиака деионизированной водой и повышения верхнего предела определяемых концентраций.

Применение деионизированной воды в качестве поглотительного раствора вместо раствора серной кислоты, используемой в традиционных методах, снижает опасность, связанную с их использованием для пробоотбора, хотя и остается проблема хрупкости и громоздкости барботеров. Пробоподготовка дополнительно упрощается тем, что *pH* поглотительных растворов во всех рядовых случаях не требует корректировки перед инъекцией проб в хроматограф.

В целом, замена деионизированной водой поглотительного раствора является решением сразу ряда специфических проблем, которые ставит перед исследователями конъюнктура современных госучреждений научной сферы России.

Определение содержания ионов аммония в растворе из поглотителей осуществляется по ГОСТ 52181-2003 Вода питьевая. Определение содержания анионов методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза. Такое окончание методики позволяет качественно и количественно определять аммиак в воздухе при содержаниях от 0,02 до 2,5 мг/м³ с присущими ионно-хроматографическим методам высокой точностью, скоростью и воспроизводимостью, позволяя осуществлять контроль аммиака в воздухе с чувствительностью на уровне и ниже гигиенических нормативов.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МУК 4.2.2217-07, ISO 11731:1998 И ISO 11731-2:2004 ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ И ПОДСЧЕТА КОЛИЧЕСТВА ЛЕГИОНЕЛЛ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ВОД

*Тымчук С.Н., Ларин В.Е.
Аналитический Центр ЗАО «РОСА»*

Легионеллез является типичным примером техногенных инфекций, обусловленных активным использованием в промышленности и быту циркулирующих замкнутых водных систем, источников бактериального аэрозоля. Это обстоятельство предопределяет актуальность контроля легионелл в этих системах.

Общие принципы выделения и оценки количества бактерий рода *Legionella* в пробах из объектов окружающей среды нашли отражение в стандартах ISO 11731:1998 «Качество воды – Обнаружение и количественный учет *Legionella*» и ISO 11731-2:2004 «Качество воды – Обнаружение и количественный учет *Legionella* – Часть 2: Метод прямой мембранной фильтрации для вод с низким количеством микроорганизмов». В 2007 году, после вспышки легионеллеза в Верхней Пышме, были выпущены отечественные методические указания, МУК 4.2.2217-07 «Выявление бактерий *Legionella pneumophila* в объектах окружающей среды», регламентирующие данную область деятельности.

Основное отличие методик, представленных в вышеназванных документах, заключается в пробоподготовке. Для концентрации проб ISO 11731:1998 в качестве равноценных методов рассматривает мембранную фильтрацию и центрифугирование. Последнее предпочтительнее при концентрации проб мутных, окрашенных или содержащих взвеси. Метод МУК подразумевает двухэтапную концентрацию: сначала мембранной фильтрацией с последующей отмывкой МФ (как по ISO 11731:1998), затем центрифугированием элюата. Такой способ подготовки позволяет достичь более высокой степени концентрации пробы. Согласно ISO 11731-2:2004 концентрация пробы выполняется вакуумной фильтрацией через нитратцеллюлозные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм черного цвета.

Согласно МУК 4.2.2217-07 и ISO 11731:1998 для селективной деконтаминации треть подготовленной пробы подвергают термической обработке, треть обрабатывают кислотным буфером, а одну треть оставляют не обработанной. ISO 11731-2:2004 регламентирует обработку кислотой всего исследуемого объема пробы, после чего фильтр с концентрированной пробой отмывается от кислоты. Данный этап отсутствует в первой части документа. Благодаря отличиям в пробоподготовке представленные методики имеют разную степень чувствительности и селективности и не являются взаимозаменяемыми.

Методики, представленные в МУК и ISO 11731:1998, обладают более высокой селективной активностью, но меньшей чувствительностью по сравнению с методом ISO 11731-2:2004, являющимся также более простым и быстрым в исполнении, позволяющим исследовать большой диапазон объемов исследуемого материала и требующим меньшего расхода питательных сред.

Более высокая чувствительность метода ISO 11731-2:2004, основанного на прямом посеве МФ, обусловлена несколькими факторами: отсутствием потерь целевых микроорганизмов на этапах отмывки МФ и центрифугирования; снижением ингибирующей активности питательной среды за счет введения в систему микроорганизм - питательная среда мембранного фильтра; отмывкой сконцентрированной на МФ пробы от кислоты после селективной деконтаминации.

Результаты, полученные в опытах по отмывке суспензий эталонных штаммов, сконцентрированных на разных типах мембран, показали, что при отмывке суспензии *L.pneumophila* ATCC33152 теряется от 52 до 97% клеток, в зависимости от типа мембраны. Лучше всего культуры смывались с ацетатных фильтров, хуже всего - с

нитратцеллюлозных. Эффективность отмывки поликарбонатных МФ и АТМ-мембран зависела от слипания мембраны в процессе отмывки. Результаты, полученные на *L.pneumophila* ATCC33152, также продемонстрировали значительное повышение ростовых свойств ВСУЕ среды (снижение ингибиции целевых штаммов) при использовании мембранного метода посева.

Результаты параллельного исследования проб воды разными методами также подтверждают более высокую эффективность метода ISO 11731-2:2004. За период с конца 2007 по начало 2012 года в отделе биологических методов анализа ЗАО «РОСА» было исследовано 468 проб вод разных типов, 75 из которых (16%) содержали один или несколько серотипов *L.pneumophila*. В структуре положительных проб 46 проб являлись водой централизованного водоснабжения (в основном из душевых), 1 проба природной воды и 28 были пробами технической воды различных технологических циклов предприятий. Диапазон значений проб воды централизованного водоснабжения находился в пределах 1-8100 КОЕ/л (в среднем 1300 КОЕ/л), проб технической воды от 1 до 1 300 000 КОЕ/л (в среднем 170 000 КОЕ/л). 17 проб было исследовано двумя методами, МУК и ISO 11731-2:2004. Результаты, полученные методом посева на МФ, в среднем в 7 (0,6-30) раз были выше результатов, полученных альтернативным методом. Однако, в двух случаях исследования проб технических вод с высокими уровнями контаминации посторонней флорой метод ISO 11731-2:2004 оказался недостаточно селективным, а в двух случаях невозможным из-за высокого содержания посторонней взвеси.

Таким образом, по нашему мнению, выбор метода исследования должен исходить из типа исследуемых вод. При исследовании технических вод предприятий, на наш взгляд, оптимальной и целесообразной является комбинация двух методов. Крайне желательно дополнить отечественную нормативно-методическую базу методом исследования на основе ISO 11731-2:2004, предусматривающим прямой посев концентрата пробы на МФ.

ПРИМЕНЕНИЕ ОДНОКОЛОНОЧНОЙ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ И КАТИОНОВ В ВОДЕ

Халиков И.С.

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-производственное объединение «Тайфун», 249038, г. Обнинск Калужской области, ул. Победы, 4

Определение неорганических и органических ионов в водных средах и оценка качества является практически важной и достаточно сложной аналитической проблемой. В настоящее время наиболее чувствительным, высокоселективным и экспрессным методом определения веществ ионного характера в воде является метод ионной хроматографии (ИХ).

Целью настоящей работы являлось изучение возможности применения одноколоночного портативного ионного анализатора PIA-1000 фирмы Shimadzu (Япония) с кондуктометрическим детектором для одновременного определения основных анионов и катионов в воде без предварительного концентрирования.

Для оптимизации условий хроматографического разделения на колонке Shodex IC I-524A (4,6 мм x 100 мм, 12 мкм) смеси неорганических анионов F^- , PO_4^{3-} , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} были исследованы разные составы элюентов в бидистиллированной воде (элюент 1 – смесь 2 мМ фталевой кислоты + 1,84 мМ трис(гидроксиметил)аминометана (TRIS) + 300 мМ борной кислоты; элюент 2 – смесь 2,5 мМ фталевой кислоты +

2,3 мМ TRIS; элюент 3 – смесь 4 мМ бензойной кислоты + 3,5 мМ TRIS) и влияние скорости потока. В работе была использована петля объемом 20 мкл. Было установлено, что для применяемой хроматографической системы наилучшее разделение наблюдается при использовании элюента 1, при скорости элюирования

1,2 мл/мин, 40°C. Одновременный анализ смеси этих анионов с этой системой можно провести в течение 9 мин. Изучено мешающее влияние органических анионов ацетата и формиата на определение фосфата и фторида и разработано их селективное определение.

Для одновременного определения катионов Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} предложено использовать колонку Shodex IC YK-421 (4,6 мм x 125 мм, 5 мкм). Оптимальные условия проведения анализа: элюент – смесь 5 мМ винной кислоты +

1 мМ 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты + 24 мМ борной кислоты; скорость потока

1,0 мл/мин, 40°C, объём вводимой пробы 20 мкл. Для разделения этих катионов требуется 18 мин. Показана возможность определения Ba^{2+} (время удерживания

29 мин). Использовали стандартные растворы смесей анионов и катионов (Bernd Kraft).

С помощью одноколоночной ИХ можно контролировать содержание анионов и катионов в диапазоне концентраций от 0,01 (Li^+) до 150 мг/л без концентрирования. Полученные значения относительного среднеквадратичного отклонения выходных сигналов (площади пиков, времена удерживания) не превышают 5% и 1% соответственно. Перед анализом природных вод пробы очищали от взвешенных частиц пропусканием через мембранный фильтр (0,45 мкм). Для освобождения от органических веществ (нефтепродуктов, ПАВ, гуминовых веществ, белков и т.д.) использовали твердофазную экстракцию на картриджах с C-18 (0,2 г/1 мл, Waters) с помощью вакуумного манифолда VacMaster-10.

В некоторых образцах минеральных вод обнаружено несоответствие концентраций анионов и катионов, указанных на этикетках, и определенных методом ионной хроматографии, что может служить косвенным подтверждением фальсификации продукции. Одноколоночная ионная хроматография с использованием PIA-1000 вполне пригодна для решения прикладных аналитических задач по мониторингу водных объектов природной среды.

ТВЁРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ

Халиков И.С.

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-производственное объединение «Тайфун», 249038, г. Обнинск Калужской области, ул. Победы, 4

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к числу наиболее опасных веществ, загрязняющих водные объекты. Многие из них обладают выраженным канцерогенным и мутагенным действием, поэтому они должны находиться под постоянным контролем. Из сотен ПАУ, обнаруженных в объектах природной среды, в список приоритетных загрязнителей в развитых странах включены 16 соединений - по требованиям ЕС (Европейского сообщества) и EPA (Агентства по охране окружающей среды, США). В России обязательному контролю в воде подлежит лишь бенз(а)пирен, однако, очевидно, что со временем перечень контролируемых ПАУ будет расширяться.

При определении ПАУ в водных объектах, как правило, используют предварительную пробоподготовку образца, такую как жидкость-жидкостная экстракция, микроэкстракция или твердофазная экстракция (ТФЭ). Применение ТФЭ позволяет обрабатывать пробы большого объема с использованием сравнительно малых количеств сорбента, что в свою очередь требует меньшего расхода растворителей для последующей десорбции сконцентрированных соединений, тем самым снимается необходимость дополнительного выпаривания и существенно уменьшает риск загрязнения образца.

Целью настоящей работы являлась отработка наиболее эффективного и быстрого способа извлечения ПАУ из воды. Выделение ПАУ из воды проводили с помощью ТФЭ на полипропиленовых картриджах (1 мл, Supelco) с гидрофобным сорбентом C18 (100 мг, Waters) и использования вакуумного манифолда VacMaster-10. Активацию и кондиционирование картриджа проводили 1 мл ацетона, с последующей промывкой 1 мл бидистиллированной воды. Анализируемый образец воды (100 мл) с добавлением 2 мл ацетона пропускали через картридж со скоростью около 5 мл/мин. Загрязнения вымывали 1 мл 20% ацетона, далее картридж сушили под вакуумом в течение 3 мин и элюировали ПАУ (2x1 мл ацетона). В ходе работы изучены условия сорбции и десорбции ПАУ на сорбенте, определены оптимальные элюенты и условия элюирования.

Для идентификации и количественного определения использовали метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с флуориметрическим детектированием и использованием детектора на диодной матрице, что позволило обеспечить правильность идентификации. Измерения проводили на хроматографе «LC-20 Prominence» (Shimadzu) с колонкой Envirosep PP (125 x 3,2 мм, 5 мкм) производства фирмы Phenomenex с предколонкой Kromasil фирмы Akzo Nobel, заполненной сорбентом C₁₈, 5 мкм, в условиях градиентного элюирования смесью ацетонитрила и воды от 50% до 90%, при скорости потока 1 мл/мин и температуре колонки 40°C. Объем вводимой аликвоты – 10 мкл. Для регистрации пиков и количественного определения индивидуальных ПАУ, использовали флуоресцентный детектор «RF-20A» с программируемыми длинами волн поглощения и возбуждения с помощью программного обеспечения «LC Solution».

Степень извлечения составляла для 2-4 ядерных ПАУ около 80% и для 5-7 ядерных около 60%. Предел обнаружения составлял около 0,5 нг/л (100 мл воды, 2 мл элюата). Увеличение объема анализируемой пробы воды и упаривание элюата (ацетона) поможет снизить предел обнаружения ПАУ в воде.

Именной указатель

А брамов Е. Г.	96
Азнаева М.Р.	49
Александрова А.Г.	38
Аликина Е.Н.	94
Алферов В.А.	13
Амелин В. Г.	18, 37, 39, 58
Антонова Т.В.	40, 41
Арляпов В.А.	13
Артемова Т.З.	19, 26
Арустамов Я. Р.	72
Асеева В.Г.	6
Ахапкина Е.Н.	42
Ахунова М.Н.	28
Б абкина С.С.	44, 52
Барабаш А.Л.	10
Баренбойм Г.М.	5
Баторова Г.Н.	45
Батуева И.С.	45
Боган В.И.	51
Боголицын К.Г.	86, 91
Бойченко Д.С.	46
Болотоков А.А.	55
Большаков Д.С.	18
Брусницына Л.А.	21
Бубнов А.Г.	53, 54
Буланова М.М.	65
Буймова С.А.	53, 54, 59
Булгаков Н.Г.	10
Буторина Н.Н.	19, 26
Бушин Н.Ю.	8, 24
Бызова В.Н.	30
В асиленко Ю.Г.	47
Вершинин В.И.	40
Ветрова Е.Н.	93
Вигдергауз В.Е.	33
Витенберг А.Г.	60
Витер И.П.	63
Волкова В. В.	48, 70, 71

Г азиев Г.А.	30
Галынская И.С.	49
Гарипова С.А.	50
Гатаулина А.Р.	44
Гипп Е.К.	19, 26
Голованов В.И.	51
Горшкалев П.А.	17
Горюнова А.Г.	52
Гриневич В.И.	53, 54, 59
Гришанцева Е.С.	95
Груздева А.Н.	55
Гуляева У.Е.	56
Гусакова Н.Н.	58
Гущин А.А.	53, 59
Д анилов-Данильян В.И.	5
Дегтярева О.А.	66
Добряков Ю.Г.	60
Дорофеев А.Г.	6
Дружкина Т.А.	58
Дударев В.И.	74, 81
Дударева Г.Н.	31
Е вгеньев М.И.	61
Евгеньева И.И.	61
Ермаков В.А.	87
Ж итова О.В.	31
Жучковска Н.А.	82, 83
З агайнов В.Ф.	80
Загайнова А.В.	19, 26
Запевалов М.А.	14
И ванова Л.В.	19, 26
Ивахнюк С.Г.	62
Извекова Т.В.	54, 59
Ищенко А.А.	63

Калякина О.П.	56
Каменев А.И.	63
Капилевич Б.	64
Каранди И.В.	65
Карпушина Г.И.	66
Качин С.В.	56
Кашкарова Г.П.	8
Кевбрина М.В.	6
Китаева Д.Х.	65
Климина И.П.	67
Козлов М.Н.	5
Козлова Н.Ю.	68
Колодкин И.С.	32
Колташева А.В.	73
Кондакова О.А.	31
Конопелько Л.А.	60
Конюшенко И.О.	69
Кориков А.М.	47
Корнилов И.О.	80
Косткина М.И.	28
Красняк А.В.	19, 26
Крутских О.И.	14
Крылов А.В.	70
Крылов А.И.	38
Крылов В.А.	48, 70, 71
Кудухова И.Г.	36
Кузнецова Н.А.	26
Кумахов М.А.	55
Кунилова И.В.	33
Кутырева М.П.	44
Куцева Н.К.	15
Кушнир А. А.	72
Лаврухин Д.К.	39
Ларин В.Е.	42, 97
Лебедев А.М.	63
Левич А.П.	10
Липунов И.Н.	73
Литвак Б.	64
Лобачев А.Л.	50
Лобачева И.В.	50
Лобов А.И.	14
Лопушанская Е.М.	38
Лоханина С.Ю.	78, 79

Максимкина Т.Н.	19, 26
Малышева А. Г.	11, 68, 96
Марголин С.Л.	24
Маслакова Т.И.	73
Матвеева Г.Н.	31
Матвиенко А.А.	21
Медведев Е. И.	92
Милочкин Д.А.	80
Минаева Л.А.	74
Митрофанова Е.А.	58
Михайлова А.В.	34
Моногарова О.В.	85
Московкин А.С.	30
Мотовилов Д.В.	9
Нарядкина Н.А.	29
Немец В.М.	69
Нестеренко Е.П.	35
Нестеренко П.Н.	7, 35
Николаева Н.Г.	61
Ницак Г.Б.	21
Нуштаева Л.Б.	70
Орлов В.И.	84
Орнацкая Г.Н.	47
Осколок К.В.	85
Островская В.М.	87
Первова И.Г.	73
Писарев А. Ю.	89
Плотицына Н.Ф.	90
Погорелов С.И.	29
Полл Б.	35
Пономарева Л.С.	3
Попова Т.Н.	57
Поройков В.В.	5
Почтовалова А.С.	91
Прожерина А.М.	73
Пухов В.В.	95
Растянников Е.Г.	68
Ревинская Е.В.	50
Рисник Д.В.	10
Родинков О.В.	89, 92
Росин И.В.	52
Рудаков О.Б.	36, 93
Рудакова Л.В.	36, 93
Русинова А.Ю.	94
Рыбенцова И.А.	8, 24
Рыженков В.А.	29

