

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ВОД В ЛАБОРАТОРНОМ ПРАКТИКУМЕ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ «ТЕХНОЛОГИЯ ОХРАНЫ ГИДРОСФЕРЫ»

Головач А.П.

Брестский государственный технический университет

С целью подготовки высококвалифицированных специалистов в области рационального использования и охраны водных ресурсов на пятом курсе студентам данной специализации преподается дисциплина «Технология охраны гидросферы». Задачи изучения данной дисциплины сводятся к формированию основных понятий и представлений о рациональном использовании водных ресурсов, их охране, взаимодействии с окружающей природной средой. В процессе преподавания дисциплины значительное внимание уделяется овладению студентами практическими навыками анализа качества природных вод, так как гидрохимический контроль осуществляется для решения таких важных вопросов, как надзор за экологической эффективностью водоохраных мероприятий и защиты природных вод от истощения и загрязнения.

Современные знания о составе природных вод получены на основе многочисленных кропотливых трудоемких анализов проб воды, проводимых систематически многие годы с использованием самых разнообразных методик [1, 2]. Химический анализ отвечает на два вопроса: какие вещества находятся в данном объекте и в каких концентрациях.

Современные технические средства позволяют определять практически все ингредиенты природного состава вод и антропогенных загрязнений — это методы атомно-абсорбционной и эмиссионной спектрофотометрии для неорганических веществ и хромато-масс-спектрометрии для идентификации нескольких тысяч органических соединений. Однако эти методы из-за сложности аппаратуры используются пока весьма ограниченно.

В практической работе применяются более доступные методы анализа — фотометрические (в видимой, ультрафиолетовой, инфракрасной областях спектра), полярографические, хроматографические, титриметрические, гравиметрические и др.

Специалист в области охраны вод в зависимости от конкретной экологической ситуации на изучаемом участке водоема должен уметь определять приоритетные показатели качества природных вод и выбирать методы контроля данных показателей. В сложных образцах возникает необходимость усовершенствования старого метода исследования и разработки нового. Для проведения плодотворной работы в этой области начинающий исследователь должен использовать следующие рекомендации:

1. Полное представление об общем составе образца, его приготовлении, хранении и любой последующей обработке.
2. Понимание лучших современных методов анализа, и знание их недостатков (под этим подразумевается знание соответствующей литературы и опыт работы с необходимым лабораторным и инструментальным оборудованием).
3. Анализ возможных недостатков метода в целом или методики исполнения, включающих предварительную или промежуточную обработку образца; селективность по отношению к анализируемому веществу; влияние стандартного

образца; определяемое количество или интервал концентраций анализируемого вещества; чувствительность и точность для заданных количеств или интервалов концентрации; оборудование, продолжительность и стоимость анализа.

4. Решение о развитии существующего метода или разработке нового.

Основные подходы к разработке нового метода студенты отработывают на спектрофотометрическом определении в природных водах веществ гумусовой природы – фульвовых и гуминовых кислот.

Составляя значительную часть растворенных органических веществ в поверхностных водах Республики Беларусь (до 70–90%), гумусовые вещества формируют, в основном, естественный фон примесей, играют важную роль в процессах, происходящих в водоемах и водотоках в естественных условиях, в частности связанных с интенсивностью самоочищения и формирования качества природных вод [3]. Функциональные группы сообщают данным соединениям гидрофильные свойства, алифатические цепи придают гибкость, а ароматическая матрица – твердость. Поэтому они успешно взаимодействуют с металлами и органическими веществами, являясь своего рода носителями данных компонентов в воде, активно участвуя в процессах их трансформации, переноса и накопления в гидросистемах. Таким образом, с точки зрения уровня загрязненности водоемов и контроля состояния нормируемых компонентов представляется важным изучать состав и свойства гумусовых веществ поверхностных природных вод, что, в свою очередь, делает актуальной проблему разработки эффективных методов их диагностики.

Современная гидрохимия уделяет большее внимание не только суммарному определению органических веществ, но и определению различных конкретных классов органических веществ. Проблема исследования индивидуальных органических веществ наиболее полно решается на основе двух основных тенденций развития современной аналитической химии: разделение веществ перед их определением и разделение суммы сигналов, получаемой при исследовании смеси веществ. Первая из которых предполагает при анализе растворенных органических веществ использование двух подходов: выделение всего комплекса органических веществ (с последующим фракционированием и исследованием фракций) и выделение отдельных групп (с дальнейшим разделением на индивидуальные вещества). В данных случаях вначале проводят отделение исследуемых веществ от минеральных компонентов и их концентрирование [4].

Ввиду сложной природы растворенных органических веществ и наличия одинаковых функциональных групп в соединениях различной химической природы определение отдельных классов без их разделения затруднено. Причем методы фракционирования на промежуточных стадиях анализа должны быть мягкими в смысле химического и термического воздействия, чтобы по возможности не изменять химической природы индивидуальных компонентов. Наиболее полное представление о балансе отдельных классов органических веществ в природных водах, о реальном составе исследуемых веществ складывается в ходе систематического анализа, который включает концентрирование, разделение на группы и конечное определение веществ [1]. Наибольший интерес при изучении гумусовых веществ вызывают хроматографические методы, разнообразие вариантов которых, различающиеся по технике исполнения и механизму, широко используют в анализе вод [5].

Определение природы и содержания индивидуальных органических компонентов в водах без предварительного разделения анализируемых смесей наиболее перспективно при систематизации результатов (составлении каталогов) различных

видов спектрального анализа (спектрофотометрии, инфракрасной спектроскопии, флуориметрии, спектроскопии комбинационного рассеяния и др.) с идентификацией отдельных веществ по совокупности спектроскопических данных [6].

Методологические возможности учебной лаборатории позволяют студентам сравнивать аналитические методы определения гумусовых веществ, отличающиеся по способу выделения их из водных растворов и приемам конечного измерения. Для выделения гумусовых веществ из природных вод используются методы экстракции, осаждения, вымораживания и сорбции на ионитах. В качестве приема конечного определения после их выделения из природных растворов применяют спектрофотометрическое и гравиметрическое измерения. На основании полученных результатов студенты определяют оптимальный метод выделения суммы гумусовых веществ и их компонентов и на практике осознают основной недостаток этих методов — длительность и трудоемкость стадии выделения и очистки препаратов. В этой связи представляет интерес использование оптических методов определения гумусовых кислот.

Современная оптика располагает достаточно большим арсеналом спектроскопических методов, позволяющих идентифицировать различные химические соединения. Оптические методы исследования водных сред обладают следующими преимуществами по сравнению с другими методами (химическими, биологическими и т.д.) [7]: экспрессность, дистанционность, высокая чувствительность при определении примесей, универсальность, высокая избирательность.

Спектрофотометрия (спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой областях спектра) основана на измерении интенсивности поглощения того или иного соединения. Органические вещества определяют по собственной окраске или по поглощению света продуктами их аналитических реакций. Электронные спектры, как правило, не являются характеристичными, и часто полосы поглощения соединений разных классов лежат в одной области. При анализе объекта, содержащего только одно соединение, или при определении вещества, обладающего весьма отличительными от других характеристиками, спектрофотометрия очень удобна вследствие ее простоты и высокой чувствительности (предел обнаружения спектрофотометрических методов — $2 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ г/л) [7]. Однако при исследовании смесей веществ нехарактеристичность электронных спектров осложняет применение метода. Очевидно, что эти трудности гораздо выше при определении веществ по их собственной окраске. Таким образом, имея в качестве объекта исследования растворенные органические вещества природных вод, можно говорить лишь об оценочной характеристике состава анализируемого образца.

Для спектров поглощения природных вод в видимой и ультрафиолетовой областях (200–800 нм) характерны широкие полосы поглощения. Характер спектров поглощения основных классов органических веществ природных поверхностных вод в целом аналогичен характеру спектра поглощения исходной пробы воды; монотонное повышение оптической плотности к ультрафиолетовой части спектра. Интенсивность и положение максимума спектра поглощения органических соединений зависит от содержания полициклических компонентов, содержания метильных групп, разветвления алкильной цепочки, а также наличия сильно поглощающих групп, или хромофоров, (C=O, -N=O, -S, -N=N и т.д.) [8]. Поскольку растворенное органическое вещество природных вод представляет собой смесь гумусовых веществ, углеводородов, углеводов, органических кислот, протеинов и т.д. общий спектр поглощения складывается в результате наложения спектров всех составляющих компонентов и не имеет ярко выраженных полос поглощения.

Однако в высокоцветных речных водах характер спектров поглощения практически полностью обусловлен содержанием гумусовых кислот, что делает возможным их спектроскопическое определение в природном растворе. Содержание гумусовых веществ можно оценить в единицах массы гумусовых кислот и их фракций по формулам или калибровочным кривым. Используя то, что оптическая плотность растворов фульвокислот резко возрастает с 400 нм в сторону уменьшения длины волны, студенты, используя выделенные и очищенные препараты гумусовых веществ, экспериментально устанавливают длины волн для определения содержания фульвовых и гуминовых кислот, концентраций которых рассчитывают по формуле:

$$C_{ФК(ГК)} = K_{ФК(ГК)} \cdot (\varepsilon_x - \varepsilon_y),$$

где $C_{ФК(ГК)}$ – содержание ФК (ГК), мкг углерода кислот; $K_{ФК(ГК)}$ – коэффициенты, определяемые на тестовых растворах с известным содержанием ГК (ФК); ε_x и ε_y – оптическая плотность раствора, измеренная соответственно при x и y нм.

На завершающем этапе разработки спектроскопического метода определения гумусовых веществ студенты оценивают статистическую совместимость применяемых методов, их преимущества и недостатки, а так же возможность использования подготовленных препаратов гумусовых и фульвовых кислот в качестве стандартных образцов.

Апробация различных методов анализа растворенных органических веществ поверхностных вод позволяет студентам приобрести навыки и опыт научной и практические работы химического контроля качества природных вод, что является важным аспектом подготовки высокопрофессиональных кадров в области охраны водных ресурсов.

Литература

1. Сироткина И.С. Систематические схемы анализа органических веществ природных вод // Проблемы аналит. хим. – М.: Наука, 1977. – Т. 5. – С. 196–203.
2. Методы исследования качества воды водоемов / Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н.: Под ред. А.П. Шицковой. – М.: Медицина, – 1990. – 400 с.
3. Лиштван И.И., Крайко В.М., Головач А.П. Растворенное органическое вещество торфяно-болотных вод // XV Менделеевский съезд по общ. и приклад. химии. Тез. докл. – Минск, 1993. – Т. 2. – С. 228–229.
4. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов / Г.М. Варшал, И.Я. Кощеева, И.С. Сироткина и др. // Геохимия. – 1979, № 4. – С. 508–607.
5. Сироткина И.С., Загудаева Н.С., Варшал Г.С. Хроматографическое разделение органических веществ речных вод на сефадексах // Гидрохим. матер. – 1973. – Т. 57. – С. 153–163.
6. Hubert H. Der Einsatz von shectrometrischen Analusen verfahren im Umweltschutz // Chem. Lab. und Bionechn. – 1989. – Vol. 40, 1 11. – S. 594–607.
7. Карабашев Г.С. Флуоресценция в океане. – Л.: Гидрометеиздат, 1987. – 200 с.
8. Ахманова М.В., Сафронова Н.С., Савинова Е.Н. Использование комплекса спектроскопических методов для анализа природных и сточных вод // Журн. аналит. хим. – 1987. – Т. XLII. – Вып. 12. – С. 2151–2162.