

УДК 628.3:543

Современные проблемы аналитической химии сточных вод

Ю. М. Дедков

ЮРИЙ МАРКОВИЧ ДЕДКОВ — доктор химических наук, профессор кафедры химии Московского государственного областного университета, заслуженный деятель науки РФ. Область научных интересов: экология,

экологический анализ, применение органических реагентов в аналитической химии.

103220 Москва, а/я 4, тел. (095)337-74-09, факс (095)267-56-54, (095)926-89-10.

Современное состояние водных ресурсов

Вода является важнейшим природным ресурсом, без которого не может функционировать ни одна отрасль экономики. Потребление воды в последние годы резко возросло. Например, на нужды промышленности в развитых странах идет до 90% речного стока. В табл. 1 показана динамика потребления воды в России. Общий забор воды на хозяйственно-бытовые нужды и нужды промышленности и сельского хозяйства в 1998 г. снизился по сравнению с 1991 г. на 1/3, но в расчете на единицу выпускаемой валовой продукции наблюдается устойчивый рост объемов забора воды, что, естественно, приводит к истощению водных ресурсов.

В настоящее время происходит не только количественное истощение, но и качественная деградация водных ресурсов. В Мировом океане содержится $2 \cdot 10^{12}$ т органического вещества, поступает же с речным стоком ежегодно $(4,5-6,3) \cdot 10^{10}$ т. Со стоком загрязненных речных вод ежегодно сбрасывается более $3 \cdot 10^5$ т железа, $6,5 \cdot 10^6$ т фосфора, $1 \cdot 10^6$ т нефти, $4 \cdot 10^5$ т свинца, $3 \cdot 10^5$ т детергентов и до $5 \cdot 10^5$ т ртути. Из 550 техногенных веществ, найденных в промышленных сточных водах, 217 квалифицированы как очень опасные и 280 как опасно вредные (терминология по [1]). К поступлению в гидросферу огромных количеств ксенобиотиков приводит и развитие сельского хозяйства (мелиорация, химизация, интенсификация животно-

водства и т. п.). С жидкой и твердой фазами в реки выносятся большое количество пестицидов: до 12% ДДТ, до 4,4% γ -гексахлорциклогексана и до 4,7% дильдрина (в паводковый период до 99%) [2]. В результате даже в снежном покрове Антарктиды накопилось до 30 000 т ДДТ.

В различных отраслях экономики РФ сброс использованной воды составил в 1998 г. $55,7 \text{ км}^3/\text{год}$. Из этого объема воды $22 \text{ км}^3/\text{год}$ (39,5%) — недостаточно очищенные, то есть не отвечающие полностью требованиям санитарно-гигиенических и рыбохозяйственных нормативов сточные воды. Доля сточных вод, сбрасываемых вообще без очистки, составила в 1998 г. 11,4%. Как следствие, в настоящее время наиболее крупные реки России (Волга, Дон, Кубань, Обь, Енисей, Лена, Печора, Амур) оцениваются как «загрязненные», а их крупные притоки Ока, Кама, Томь, Иртыш, Тобол, Миасс, Исеть, Тура — как «очень загрязненные». Столь же сильно загрязнены и малые реки.

Положение усугубляется тем, что на территории России на полигонах, в отвалах, хвостохранилищах, шламонакопителях и несанкционированных свалках накопилось около $80 \cdot 10^6$ т отходов производства и потребления, из которых около $1,71 \cdot 10^6$ т составляют опасные отходы (данные к началу 1999 г.). Отходы, расположенные преимущественно под открытым небом, являются источником ксенобиотиков различной природы. Они смываются осадками в поверхностные водоемы или просачиваются в грунтовые воды. Как след-

Таблица 1

Динамика забора и потребления воды в России за период 1991—1998 гг.

Показатель	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Забор воды								
Абсолютный забор, $\text{км}^3/\text{год}$	132	111	105	96	97	92	90	87
На единицу ВВП, $\text{км}^3/\text{год}$	8,30	8,20	8,42	8,86	9,36	9,31	9,00	9,41
Использование воды								
Абсолютное потребление, $\text{км}^3/\text{год}$	95,4	90	85,1	77,1	75,8	73,2	64,8	61,8
На единицу ВВП, $\text{км}^3/\text{год}$	6,00	6,65	6,82	7,12	7,32	7,41	6,48	6,69

ствии, качество подземных вод ухудшается. В 1998 г. количество водозаборов, в которых зафиксировано ухудшение качества воды, составило 2285 по сравнению с 1938 в 1997 г. и 1247 в 1994 г.

Все это приводит к снижению качества воды бытового назначения. В 1998 г. в примерно в 21% случаев качество питьевой воды не отвечало санитарно-гигиеническим нормативам, а состояние водных объектов в местах водопользования не соответствовало санитарно-эпидемиологическим нормам по крайней мере в 25% случаев.

Проблема влияния сточных вод на формирование состава природных объектов становится жизненно важной. В XXI в. большая часть населения планеты будет в качестве питьевой воды использовать очищенные сточные воды. Можно утверждать, что подготовка и очистка воды превратилась из вспомогательного процесса в самостоятельную капиталоемкую отрасль промышленности, и как всякая ее отрасль требует надежного и специфического контроля.

Специфика аналитической химии сточных вод

Анализ сточных вод, особенно прошедших очистку, — специфическая область аналитической химии. Специфика связана прежде всего с многокомпонентностью вод как объекта анализа, низким содержанием (даже в загрязненных водах) определяемых веществ и многовариантностью целей оценки качества вод.

Сточные воды производств содержат, помимо основных продуктов, побочные и промежуточные вещества. Например, товарный циклогексан содержит до 70 примесей, которые и переходят в производственные стоки. Перечень контролируемых поллютантов специфичен для каждой отрасли промышленности и насчитывает от 15 до 50 компонентов. Очищенные же сточные воды содержат сотни веществ за счет продуктов, образовавшихся в процессе водоподготовки и водоочистки. Веществами, образовавшимися в процессе водоподготовки и ставшими компонентами очищенных сточных вод любого происхождения, могут быть продукты жизнедеятельности активного ила и галогенсодержащие органические соединения (при хлорировании или озонировании вод образуется порядка 60 новых веществ). Подавляющее большинство этих примесей присутствует в воде в микроколичествах, но часто именно эти микрокомпоненты определяют качество воды. Так, для ряда микропримесей, образующихся при хлорировании или термической обработке вод, доказаны их мутагенный и канцерогенный эффекты. Случаи массового отравления насе-

ления в результате попадания в окружающую среду больших количеств дефолианта 2,4-Д связаны не с самим сравнительно безопасным основным веществом, а с присутствием в нем ксенобиотика 2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксина.

Анализ очищенных сточных вод (и вод водоемов) относится к категории следового анализа. При нормировании качества воды концентрация любого регламентируемого компонента связывается с ПДК этого компонента либо с его концентрацией в водном объекте до сброса. В первом случае с учетом того, что нижние границы определяемых содержаний по сравнению с ПДК примерно на порядок меньше, минимально определяемые концентрации при анализе вод, сбрасываемых в водоемы хозяйственно-питьевого или культурно-бытового назначения, должны быть на уровне $0,1 \text{ мг/дм}^3 (\leq 1 \cdot 10^{-5} \%)$ и ниже примерно для 75%, а в водоемы рыбохозяйственного назначения — для 89% веществ [2]. Еще более жесткими становятся требования к чувствительности методик анализа, если учитываются фоновые содержания компонентов поверхностных вод (табл. 2).

И наконец, многовариантность оценки качества вод, являющаяся следствием многоцелевого их применения, приводит к тому, что надежное заключение о качестве воды на основе информации только о содержании в ней отдельных компонентов получить практически невозможно. Это обстоятельство делает необходимым поиск принципиально иных методологических подходов к анализу вод.

Отмеченная специфика сточных вод как объекта анализа пока мало учитывается, и можно говорить о том, что химический анализ сточных вод как направление еще окончательно не сформировался. К этому следует добавить, что уровень работ в области анализа сточных вод пока неудовлетворителен из-за недостаточного методического и метрологического обеспечения.

Задачи анализа сточных вод (перечень контролируемых показателей, диапазоны определяемых содержаний, периодичность) и требования к метрологическим характеристикам методик могут быть сформулированы только на основе соответствующей научно обоснованной критериальной системы оценки качества вод. Система ПДК (единственная критериальная система в стране, на которую вынужденно ориентируются аналитики и контролирующие организации) для оценки качества сточных вод применима далеко не всегда. Прежде всего, система ПДК преследует цели предохранения от пагубного антропогенного воздействия биоценозов, что не исчерпывает всех

Таблица 2

Фоновые содержания некоторых регламентируемых примесей в водных объектах

Примесь	$\text{с} \cdot 10^4, \text{ мг/дм}^3$	Примесь	$\text{с} \cdot 10^6, \text{ мг/дм}^3$
Свинец	2—45 [10]	Бензо[α]пирен	1—10 [12]
Ртуть	2—40 [10]	Полихлордифенилы (пестициды)	10—300 [13]
	1—40 [11]	α-Гексахлорциклогексан	6—32 [14]
Мышьяк	3—63 [10]		1—38 [11]
Кадмий	2—63 [11]	γ-Гексахлорциклогексан	7—53 [14]
	7—19 [10]	ДДТ	11—129 [14]

случаев водопотребления. Далее по нормам ПДК судят о том, содержит или нет вода поллютанты в недопустимых концентрациях. Поэтому нормы ПДК должны относиться к веществам, *находящимся в воде*, а не к веществам, которые были *сброшены в воду*. Первые ПДК для трех веществ были утверждены еще в 1941 г. До сих пор разработка ПДК остается исключительно в компетенции медиков-гигиенистов и специалистов-рыбников, и такая практика приводит ко многим очевидным промахам, что затрудняет получение достоверной информации.

При разработке ПДК для водных объектов следует иметь в виду, что неправомерно нормировать ПДК на гидролизующиеся вещества, такие как ангидриды и хлорангидриды кислот, алкоголяты, феноляты, соли аминов и т. п. Частично или полностью гидролизуются до соответствующих кислот все нитрилы и циангидрины. В воде не могут присутствовать гидропероксид изопропилбензола, три- и пентахлориды фосфора.

В имеющихся перечнях есть ПДК, относящиеся к техническим продуктам, являющимся смесями веществ, но ПДК могут быть только на отдельные вещества. Так, были предложены нормы ПДК для продуктов под названием «керосин осветительный», «керосин технический», «нефть многосернистая», «нефть прочая», «керосин окисленный», «керосин сульфированный», «керосин» (просто), «бензин», т.е. для близких по составу смесей углеводородов с органолептическим критерием ограничения. Следует либо дать одну величину ПДК для смеси «углеводороды», либо дать отдельные ПДК групп углеводородов, кипящих при разных температурах (указав соответствующие интервалы температур кипения).

Величины ПДК не могут быть даны для диссоциирующих в воде солей, хотя существуют ПДК на продукты «адипат натрия», «адипат калия», «перхлорат аммония», «натриевая соль *п*-хлорфенолсульфокислоты», «гексанитрокобальтат калия», «хлорат натрия» и т. д.

Не ясно, к каким цианидам относится ПДК: только к простому цианид-иону или к комплексным цианидам.

Ограниченность системы ПДК как критериальной для оценки качества вод сказывается на используемом в настоящее время наборе контролируемых показателей. Технологический контроль качества воды состоит примерно на 40% в оценке ее органолептических свойств, определении мутности (прозрачности) и содержания взвешенных частиц, около 20% анализов — это определение различных суммарных показателей, 29% всех анализов приходится на долю неорганических веществ и только 3% — на долю органических веществ (главным образом, это нефтепродукты, синтетические ПАВ, полиакриламид).

Для нынешнего уровня методического обеспечения анализа сточных вод примерно 2700 регламентируемых показателей, в том числе и приоритетных, аттестованные методики определения предложены для оценки не более, чем 300 показателей (см., например [3]). До сих пор применяются трудоемкие, например, гравиметрические методики. Не всегда методики в должной мере метрологически исследованы и обоснование их применимости для решения конкретной задачи затруднительно. Так, показано, что «арбитражная» методика определения XPK_{Cr} («химическое

потребление кислорода», оцениваемое по восстановлению $Cr_2O_4^{2-}$ до Cr^{3+}) дает количественные результаты при уровне загрязненности 270 мг O_2 /дм³ и более, а БПК (биохимическое потребление кислорода) — с уровня 175 мг O_2 /дм³. Однако обе методики обычно рекомендуют и для анализа гораздо менее загрязненных вод.

Методические сложности анализа вод становятся очевидными, в частности, при межлабораторном исследовании ([2], см. также [4]). Немногие из методик, в том числе и основанные на использовании самых современных физических методов, дают возможность надежно определять поллютанты на уровне ПДК.

Таким образом, анализ сточных вод относится к определению следовых количеств веществ в композиционно весьма сложной системе. Оптимальная методология таких работ до настоящего времени еще не разработана и их проведение не обеспечено как надежной критериальной базой, так и методическими разработками. Эти обстоятельства и определяют основные проблемы и направления развития аналитической химии сточных вод (да и вод вообще).

Основные проблемы и направления развития аналитической химии вод

Как следует из вышесказанного, основные проблемы в области анализа сточных вод связаны с метрологическим и методическим обеспечением, а также с нечеткостью постановки задач анализа.

Прежде всего требуется разработать и довести до уровня нормативных документов научно обоснованные критерии качества вод применительно ко всем видам водопользования (промышленного, сельскохозяйственного, рыбохозяйственного, бытового) и благополучия всего биогеоценоза, т.е. необходимые *критериальные системы качества вод*.

Критерий качества воды — это признак или сумма признаков, на основе которых производится оценка или классификация вод. С точки зрения водопотребления таким критерием может быть характер и степень ограничения водопользования, зависящие от природы и содержания загрязняющих веществ (поллютантов). Загрязняющим веществом в этом случае следует считать все присутствующие в рассматриваемой системе компоненты вод как природного, так и антропогенного происхождения, если содержание вещества превышает уровень безопасного или комфортного существования биогеоценоза.

Не может быть единого ограничительного критерия присутствия того или иного компонента для различных видов водопользования. Этот критерий должен быть различным в той мере, в какой разными могут быть требования к качеству воды в каждом виде водопользования.

Далее, необходимо выработать оптимальный методологический подход к оценке качества воды. Целесообразно использовать подходы, реализуемые при анализе чистых веществ в других областях аналитической химии.

Многокомпонентность объекта анализа и многовариантность критериев оценки качества вод наряду с жесткими требованиями к чувствительности определения почти каждого показателя, несопоставимость оценок по отдельным показателям, сведение этих оценок только к констатации факта — удовлетворяет или нет вода нормативным требованиям — все эти фак-

торы осложняют получение надежной и достаточной для принятия ответственного решения информации. Существующих ПДК явно недостаточно для полноты контроля за сбросом поллютантов, особенно органических, у большей части которых имеются гомологи и изомеры. Выход заключается в разработке системы оценки качества вод, основу которой должны составлять *обобщенные показатели качества*.

Обобщенный показатель качества вод (иногда его называют интегральным) — это находимая непосредственным измерением количественная характеристика свойства воды, важного для оценки ее качества и обусловленного совместным влиянием содержащихся в воде компонентов. Такими свойствами могут быть масса органических веществ, масса неорганических веществ, окисляемость, скорость потребления кислорода при данном окислительно-восстановительном потенциале, биоэффекты и т. п. Разумеется, полную характеристику качества воды может дать только система на основе нескольких различных по природе и смыслу показателей. В такую систему могут войти окисляемость, содержание растворенного органического углерода, жесткость воды, общее содержание азота, общее содержание фосфора, буферная емкость (кислотность и щелочность), окислительно-восстановительный потенциал Eh , несколько биотестов и др.

Разработка системы обобщенных показателей предусматривает решение ряда задач: выявление показателей, важных для того или иного вида водопользования, их смысловое значение, выбор и установление размерности этих показателей, создание методик их определения. Особо следует подчеркнуть, что обобщенный показатель качества воды должен обладать свойством интерпретируемости применительно к оценке качества воды, т.е. иметь вполне однозначно трактуемое смысловое содержание. В ряде случаев «для внутреннего потребления» полезными оказываются вторичные показатели, которые можно назвать вспомогательными. Это такие обобщенные показатели, непосредственная интерпретация которых для оценки качества вод затруднительна, но величина которых в определенных строго регламентируемых условиях удовлетворительно коррелирует с величиной какого-либо основного обобщенного показателя. Таким вспомогательным показателем является, например, поглощение в УФ-области спектра, которое при

сравнительно постоянном компонентном составе объекта удовлетворительно коррелирует с величинами XPK_{Cr} и $C_{орг}$ (содержание органического углерода).

Многие из применяющихся сейчас в качестве обобщенных показателей условиям однозначной интерпретируемости или четкой коррелируемости не отвечают. Так, показатель «содержание эфироиствлекаемых веществ» лишен смысла потому, что в диэтиловом эфире растворяются и им в той или иной степени извлекаются все соединения. Другой характерный пример связан с окисляемостью. Это очень важный для правильной оценки качества вод параметр, смысл которого — показать степень возможного изъятия растворенного кислорода из воды водоема содержащимися в стоке соединениями, поскольку резкое и значительное удаление кислорода может привести к ухудшению условий существования гидробионтов и в результате к их гибели, развитию процесса сульфурзации и т. п. Потреблять кислород могут любые восстановители, а не только органические соединения. Поэтому определение понятия окисляемости (ХПК) как количества кислорода (или окислителя в пересчете на кислород), необходимого для полного окисления содержащихся в пробе органических веществ, и аналогичное ограничение для БПК неверно передает смысл показателя и может привести к ошибочной интерпретации результатов анализа.

Необходимо подчеркнуть, что применяющиеся для характеристики окисляемости поллютантов воды показатели дают в той или иной (иногда — весьма значительной) степени несопоставимые результаты (табл. 3). Это можно сказать и о разных методах определения показателя ХПК (табл. 4).

Следовательно, при характеристике качества воды необходимо четко оговаривать, о какой окисляемости идет речь. На наш взгляд, учитывая недостаточную повторяемость результатов определения ХПК с любым окислителем [5, 6], целесообразно остановиться на определении общего потребления кислорода.

Показатель БПК вообще характеризует два самостоятельных, не связанных между собой свойства компонентов исследуемой пробы: возможность существования и аэробного развития в ней колонии бактерий активного ила и способности присутствующих в воде веществ окисляться этой колонией. Как способ оценки окисляемости компонентов сточных вод метод БПК

Таблица 3

Сопоставление окисляемости некоторых соединений в зависимости от метода определения.

БПК-5 — биохимическое потребление кислорода, фиксируемое за 5 суток, XPK_{Cr} — химическое потребление кислорода, измеряемое с помощью Cr^{3+} , ОПК — общее потребление кислорода.

Вещества	БПК-5	XPK_{Cr}	ОПК
Биохимически окисляющиеся	Да	Да	Да
Ароматические	Частично	Частично	Да
Азотсодержащие	Да	Частично	Да
Серосодержащие	Да	Да	Да
Ион аммония	Да	Нет	Да
Нитрит-ион	Да	Да	Да
Нитрат-ион	Нет	Нет	Нет
Хлорид-ион	Нет	Да	Нет

Окисляемость некоторых веществ (в % от теоретической) в зависимости от метода определения [5, 6]

Вещество	БПК-5	ХПК _{Mn}	ХПК _{Cr}	ХПК _{Se}	ХПК _{иодат}	ХПК _{персульфат}	ОПК
Этанол	65	7	94	—	92	95	—
Глицерин	59	26	95	—	—	—	—
Ацетон	25	0	84	—	—	93	—
Уксусная кислота	65	0	94	0	97	100	—
Винная кислота	66	73	96	60	100	—	—
Молочная кислота	50	24	87	32	—	—	—
Маннит	60	57	—	—	100	—	—
Толуол	—	0	21	—	—	83	—
Фенол	71	85	98	—	100	100	100
Глицин	86	0	98	10	97	—	—

был введен около 150 лет тому назад, когда эти воды были почти исключительно бытовыми, не содержали трудноокисляемых и сильнотоксичных веществ. Сейчас же определение показателя БПК в классическом варианте лишено смысла из-за невозможности однозначной интерпретации результатов. Необходимо замена БПК на два самостоятельных теста: биотест на выживание бактериальной флоры и определение окисляемости в системе с окислительно-восстановительным потенциалом, близким к потенциалу биологической системы.

Естественным и, видимо, единственным способом оценки возможного биологического влияния компонентов вод является метод биотестирования, поскольку химический анализ не позволяет оценить кумулятивные, синергетические и антагонистические эффекты поллютантов.

Биотестирование как способ оценки качества воды вошло в практику в начале XX в., когда для токсикологической характеристики широко использовали «рыбную пробу». Первые биотесты на дафниях и циклопах были выполнены в 1918 г. В дальнейшем основным тест-объектом длительное время служила дафния magna. С конца 1930-х годов в качестве тест-объектов стали использовать гидробионты разного систематического уровня и с разными трофическими связями. В 1940–41 гг. в систему испытаний включили простейших, ракообразных, червей и рыб. За биологические показатели оценки качества воды были приняты выживаемость, размножение, выживаемость нарождающейся молодежи, дыхательный и сердечный ритмы, потребление кислорода, выделение углекислого газа и аммиака как конечных продуктов обмена, дыхательный коэффициент, темп роста и питания, кормовой коэффициент. В 1959 г. в качестве биотестов был предложен ряд показателей «рыбной пробы» — выживаемость, увеличение массы рыб, газообмен и др.

В настоящее время биотесты введены в стандарты на качество воды во многих странах.

При обсуждении возможной роли биотестирования в будущей системе оценки качества вод необходимо учитывать, что определение только острой токсичности не может дать полной картины. Необходимо учет возможных отдаленных эффектов (в том числе терато-

генного и мутагенного характера). К тому же биотестирование позволяет изучать влияние только форм веществ, существующих в момент анализа, и не дает возможности учитывать результаты в случае трансформации компонентов. Именно с учетом этих соображений можно сделать заключение, что система оценки качества вод наряду с обобщенными показателями должна включать результаты определения характерных для данного производства или региона групп веществ или индивидуальных соединений, способных оказывать нежелательные отдаленные последствия. Другими словами, оптимально организованный анализ воды должен предусматривать определение индивидуальных веществ, влияющих на качество воды или трансформирующихся в нежелательные метаболиты, групп веществ сходной химической природы и с одинаковыми ограничительными признаками, например значениями ПДК (отдельные виды нефтепродуктов, неионогенные и анионные синтетические ПАВ и т. п.) и обобщенных показателей качества вод. Полученная таким образом информация может суммироваться в некую «формулу качества воды», в которую каждый показатель будет входить со своим удельным весом, зависящим от значимости этого показателя для данного вида водопользования.

Таким образом, наряду с созданием критериальных систем оценки качества вод и системы обобщенных показателей актуальной задачей остается разработка методик определения отдельных компонентов и групп веществ, присутствующих в воде. Решение этой задачи лежит на пути максимальной инструментализации, автоматизации и упрощения аналитических работ при создании надежной базы метрологического обеспечения, в частности, стандартных образцов и веществ [7]. Инструментализация, неизбежно связанная с применением физических и физико-химических методов, позволяет не только существенно увеличить производительность лабораторий, но и повысить информативность аналитических работ, достичь необходимых метрологических характеристик методик. Использование для определения металлов методов атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии и спектрофотометрии (с применением современных органических реагентов) дает возможность решить почти

все задачи рутинного анализа вод. Весьма перспективны атомно-эмиссионная спектроскопия с возбуждением индуктивно связанной плазмой и ионная хроматография.

Возможности анализа органической фракции вод в последние годы существенно возросли в связи с внедрением в газовую хроматографию капиллярных колонок и метода парофазного анализа, с созданием чувствительных детекторов с малым мертвым объемом, а также благодаря использованию хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС). За рубежом хромато-масс-спектрометрия давно стала методом рутинного анализа. Об этом свидетельствует даже то обстоятельство, что вещества-загрязнители в приоритетном списке Агентства по охране окружающей среды (EPA, США) делятся на группы: «металлы, цианиды, фенолы», «диоксин», «ГХ/МС-фракция — летучие соединения», «ГХ/МС-фракция — кислотные вещества», «ГХ/МС-фракция — основные и нейтральные вещества» и «ГХ/МС-фракция — пестициды и полихлордифенилы».

Трудоемкость анализа вод существенно снижается при групповом определении веществ, которые имеют близкие по характеру ограничения и величины ПДК (например, нефтепродукты, синтетические анионные ПАВ, неионогенные ПАВ, катионные ПАВ и т. п.). Создание соответствующих методик является также важной задачей.

Очень важна разработка тест-методов анализа вод. Применение тест-методов ведет к существенному упрощению и удешевлению анализа вод по отношению к большинству поллютантов.

Нерешенной пока проблемой остается разработка обоснованных требований к метрологическим характеристикам методик анализа вод. Оценить качество воды — не всегда означает найти точное значение интересующего нас параметра. Если цель анализа заключается в установлении пригодности воды для данного вида водопользования, то в случае приближения значения определяемого параметра к нормированному значению требуется достаточно высокая точность измерений. Ограничительные нормативные значения показателей качества вод выражаются, как правило, без допустимого интервала (концентрация данного компонента не должна превышать регламентируемое значение). Стоимость же очистки сточных вод возрастает примерно в шесть раз при увеличении ее глубины по БПК с 85 до 95%, по нитрат-иону с 75 до 85%, по иону аммония с 76 до 95%. Следовательно, результаты анализа должны давать возможность достоверно оценивать каждые 1—2 % примеси в уже существенно очищенной воде (это важно потому, что напрямую связано с размером штрафных санкций). Также высокими должны быть метрологические характеристики методик анализа, с помощью которых проводится паспортизация стоков или полное определение их компонентного состава.

Еще одна проблема, касающаяся анализа очищенных сточных вод как следового анализа, — разработка экспрессных методов предварительного концентрирования, не вызывающих изменения компонентного состава исследуемого объекта. Это касается, в первую очередь, органических компонентов, приемы концентрирования неорганических веществ разработаны существенно лучше.

Наиболее распространенные в настоящее время методы концентрирования органических поллютантов вод и частота их применения приведены в табл. 5.

В случае использования при концентрировании и анализе химических реактивов (вода, органические растворители, неорганические соли, применяемые, например, при обезвоживании экстрактов) возникает задача их очистки. Так, достаточно высокая степень очистки дистиллированной воды (обычно содержащей около 6 мг/дм³ органического углерода) достигается УФ-облучением в присутствии пероксида водорода, сульфата натрия — промывкой смесью очищенных гексана и ацетона с последующим прокаливанием при 750 °С, а гидрокарбоната натрия — промывкой очищенными гексаном и ацетоном и прокаливанием при 500 °С (см. [8]). В этой связи особое значение приобретают безреагентные методы концентрирования — вымораживание воды, анализ равновесного пара и газовая экстракция, а также интенсивно развивающийся в последние годы метод сверхкритической экстракции.

Вследствие сложности компонентного состава сточных вод особо трудную задачу составляет разработка методов разделения. При этом практический интерес представляет как разделение суммы веществ для получения индивидуальных аналитических сигналов, так и разложение суммарного сигнала от смеси веществ на индивидуальные. При определении металлов с помощью спектроскопических методов (в том числе и спектрофотометрических, особенно производных спектрофотометрии) хорошее разделение сигналов достигается уже в ходе эксперимента. Но при анализе органической фракции вод более обычна ситуация, когда разделение затруднительно или даже невозможно. Учитывая сложность задачи, представляется целесообразным использовать оба принципиально возможных подхода, т.е. предварительное разделение веществ на фракции с получением суммарных спектров фракций и последующим разделением их на спектры индивидуальных веществ или групп веществ.

Особо следует остановиться на работах, связанных с изучением состава сточных вод. Достижения здесь очевидны. Почти в каждой отрасли промышленности накоплена значительная первичная информация (см., например, [9]). Однако крайне редко предпринимаются попытки оценить степень полноты расшифровки состава. Полная расшифровка компонентного состава вод вряд ли возможна и нужна. Целью таких работ должно быть установление возможного диапазона концентраций компонентов, определяющих пригодность вод данного типа для обусловленного вида водопользования. Поскольку эта степень пригодности оценивается прежде всего с помощью обобщенных показателей качества вод, для выяснения полноты расшифровки необходимо сведение баланса определяемых содержаний найденных компонентов по соответствующим обобщенным показателям. При таком подходе общий алгоритм исследования состава вод должен состоять в обнаружении присутствующих в воде компонентов и групп веществ, оценке обобщенных показателей качества вод, расшифровке и количественном определении обнаруженных компонентов. Проведенный анализ должен обеспечить совпадение рассчитанных по данным количественного анализа и найденных экспериментально величин обобщенных

Методы концентрирования органических компонентов вод

Классы веществ	Прямое определение	Метод концентрирования			
		экстракция	сорбция	газовая экстракция*	другие методы
Летучие галогенуглеводороды	+	+++	±	++++	±
Другие галогенуглеводороды	+	+++	++	++	—
Полициклические ароматические углеводороды	—	+++	+++++	—	—
Полихлордифенилы	—	++++	+++++	—	+
Фенолы	+	++++	+++	—	+**
Алифатические углеводороды	++	++++	+	++	++**
Ароматические углеводороды	±	++	++	++++	++**
Ароматические амины	+	±	+++++	—	+**
N-Нитрозоамины	±	±	+++++	—	±
Другие азотистые вещества	++	+	++++	++	+
Карбоновые кислоты	±	++++	+++++	—	±
Фталаты	±	++++	+++++	±	—

«—» — Почти не применяется; «±» — применяется редко ($\leq 5\%$ анализов); «+» — применяется в $\approx 10\%$ анализов; «++» — применяется в 15 – 25% анализов; «+++» — применяется в 25 – 35% анализов; «++++» — применяется в 35— 45% анализов; «+++++» — применяется в $> 45\%$ анализов.

* Вместе с методом анализа равновесного пара.

** Преимущественно отгонка с водяным паром.

показателей. При необходимости проводится дополнительное выявление не обнаруженных первоначально компонентов. Пока же полнота расшифровки состава вод, а следовательно, и надежность информации, явно не достаточны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fortoutan-Red M. Umwelt., 1982, Bd. 2, № 2, S. 126—131.
2. Дедков Ю. М. Ж. аналит. химии, 1987, т. 42, № 12, с. 2117—2127.
3. Нежиховский Г. Р., Котов Г.Н., Осипова Л. В., Пинчук О. А. Анализ объектов окружающей среды. Тез. докл. 4-й Всерос. конф. «Экоаналитика-2000» с междунар. участием. Краснодар, 2000, с. 210—211.
4. Van Nevel L., Taylor P., Ormemark U., De Bievre P. IMEP-6 «Trace elements in water. Report to participants». Inst/ Ref/ Materials and Measurements. Belgium. 1996. p. 91.
5. Дедков Ю. М., Кельина С. Ю., Елизарова О. В. Зав. лаб., 2000, т. 66, № 1, с. 12—19.
6. Дедков Ю. М., Елизарова О. В., Кельина С. Ю. Ж. аналит. химии, 2000, т. 55, № 6, с. 863—868.
7. Добровинский И. Е. Анализ объектов окружающей среды. Тез. докл. 4-й Всерос. конф. «Экоаналитика-2000» с междунар. участием. Краснодар, 2000, с. 174.
8. Дедков Ю. М., Давыдова Л. Е. В кн.: Концентрирование следов органических соединений. М.: Наука, 1990, с. 176—190.
9. Климовицкая Л. М., Котов Ю. С., Почкин Ю. Н., Дедков Ю. М. Справочное руководство по компонентному составу водостоков и сточных вод различных производств. Казань: изд-во Казанск. ун-та, 1992, 81 с.
10. Ровинский Ф. Я., Бурцева Л. В., Петрухин В. А. и др. Мониторинг фонов загрязнения природных сред. Л.: Гидрометеоиздат, 1982, вып. 1, с. 14.
11. Ровинский Ф. Я., Петрухин В. А., Бурцева Л. В. и др. Проблемы фонов мониторинга состояния природных сред. Л.: Гидрометеоиздат, 1986, № 4, с. 19.
12. Ровинский Ф. Я., Афанасьев М. И., Вулых Н. К. и др. Мониторинг фонов загрязнения природных сред. Л.: Гидрометеоиздат, 1982, вып. 1, с. 36.
13. Веронова Л. Д., Денисова А. В., Пушкарь И. Г. Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. Л.: Гидрометеоиздат, 1985, т. 8, с. 75.
14. Афанасьев М. И., Вулых Н. К., Загружина А. Н. и др. Мониторинг фонов загрязнения природных сред. Л.: Гидрометеоиздат, 1986, № 3, с. 27.